



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **275 452 A1**

4(51) C 07 C 11/04-2
C 07 C 2/84

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 319 838 3 (22) 16.09.88 (44) 24.01.90

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig, Bahnhofstraße 3-5, Grimma, 7240, DD

(72) Müller, Ute, Dr. rer. nat.; Kulbe, Bernd, Dr.-Ing.; Siegel, Hans, Dr. sc.; Wendt, Gerhard, Dr. sc.; Schöllner, Rolf, Prof. Dr. sc.; Schaller, Reiner, Dr. rer. nat.; Becker, Karl, Dr. sc. nat.; Spindler, Herbert, Dr. sc. nat.; Birke, Peter, Prof. Dr. sc., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Ethen aus Methan bzw. methanenthaltenden Gasen**

(55) Kreislaufprozeß, Methan, Dehydrodimerisierung, Ethen, Druckwechsel-Temperaturwechseladsorption, zeolithische Molekularsiebe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethen durch oxidative Dehydrodimerisierung von Methan bzw. methanenthaltenden Gasen mit Sauerstoff bzw. sauerstoffenthaltenden Gasen, welches gekennzeichnet ist durch einen Kreislaufprozeß, bei dem an einem Mischoxidkatalysator das zurückgeführte Methan-Ethan-Gemisch umgesetzt wird, anschließend Wasser und Kohlendioxid aus dem Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden, und aus dem nun wasser- und kohlendioxidfreien Gasgemisch Ethen durch eine kombinierte Druckwechsel-Temperaturwechseladsorptionsverfahrensstufe abgetrennt und das ethenfreie Methan-Ethan-Gemisch in den Prozeß zurückgeführt wird.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethen durch oxidative Dehydrodimerisierung von Methan bzw. methanenthaltenden Gasen mit Sauerstoff bzw. sauerstoffangereichertem Gas in Gegenwart von Mischoxidkatalysatoren bei Reaktionstemperaturen von 800 bis 1100 K und Drücken von 0,1 bis 5 MPa, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kreislaufprozeß durchgeführt wird, bei dem an dem Mischoxidkatalysator das zurückgeführte Methan-Ethan-Gemisch umgesetzt wird, daß anschließend Wasser und Kohlendioxid aus dem Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden, und daß aus dem nun wasser- und kohlendioxidfreien Gasgemisch Ethen durch eine kombinierte Druckwechsel-Temperaturwechsel-Adsorptionsverfahrensstufe unter Verwendung von zeolithischen Molekularsieben abgetrennt und das ethenfreie Methan-Ethan-Gemisch in den Prozeß zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Methan-Ethan-Gemisch mit einem Gehalt von 1 bis 20 Vol.-% Ethan an Bleioxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren, die 10 bis 50 Ma.-% Bleioxid enthalten, umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasser- und kohlendioxidfreie Reaktionsgasgemisch in der Druckwechsel-Temperaturwechsel-Adsorptionsverfahrensstufe bei Drücken von 0,1 bis 1 MPa und Temperaturen von 290 bis 340 K adsorbiert wird und bei Drücken bis maximal 2 kPa und Temperaturen bis 410 K desorbiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckwechsel-Temperaturwechsel-Adsorptionsverfahrensstufe nach einer 4-Adsorbertechnologie arbeitet, und daß das in der ersten Phase der Entspannung gewonnene Gas als Spülgas verwendet und danach mit dem Einsatzgas der Adsorption gemischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die notwendige Temperaturerhöhung für die Adsorptionsschritte Spülen, Druckentspannung und Entspannung in das Vakuum unter Nutzung der bei der Umsetzung des Methan-Ethan-Gemisches mit Sauerstoff freiwerdenden Reaktionswärme erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zeolithisches Molekularsieb ein mit ein- und/oder zweiwertigen Kationen modifizierter 4A-Zeolith der Zusammensetzung $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12}$ verwendet wird, wobei der Eintausch von maximal 15 Äquivalent-% einwertigen und maximal 40 Äquivalent-% zweiwertigen Kationen so erfolgt, daß der 4A-Typ erhalten bleibt.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Ethen aus Methan bzw. methanenthaltenden Gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung von Ethen durch oxydative Dehydrodimerisierung von Methan bzw. von methanenthaltenden Gasen mit Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umwandlung von Methan zu Ethen bzw. Ethan/Ethen-Gemischen kann auf thermischem und katalytischem Wege erfolgen. Bei den thermischen Verfahren wird Methan im Lichtbogen bzw. durch partielle Verbrennung mit Sauerstoff (Sachsse-Prozeß) bei sehr hohen Temperaturen (> 2000 K) umgewandelt. Diese Verfahren stellen infolge des hohen spezifischen Energieverbrauchs uneffektive Lösungen dar.

Die Umwandlung von Methan an Katalysatoren erfolgt bei wesentlich niedrigeren Reaktionstemperaturen in Gegenwart von Luft, Sauerstoff bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasen. Dabei entstehen Ethen/Ethan-Gemische, deren Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen bestimmt wird. Daneben bilden sich unselektiv CO_2 , CO und H_2O . Als Katalysatoren werden bevorzugt Oxide des Mn, Sn, In, Ge, Sb, Pb, Bi, Fe, der seltenen Erden und ihrer Gemische, modifiziert mit Alkali- bzw. Erdalkalioxiden, in Anwesenheit von Trägern (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 u. a. angewandt (z. B. US 4 253 049, GB 2 156 842)).

Durch eine zyklische Fahrweise, bei der abwechselnd Luft, Inertgas und Methan über die Katalysatoren geleitet werden, entstehen bei Temperaturen von 950 bis 1100 K Ethen/Ethan-Gemische mit niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten, Nachteilig ist auch eine starke Desaktivierung der Katalysatoren (US 4 443 637).

Vorteilhafter ist die kontinuierliche Betriebsweise der Umwandlung von Methan-Luft- bzw. Methan-Sauerstoff-Gemischen an selektiv wirkenden Festbettkatalysatoren wie z. B. $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren u. a. (DE 3 237 079, DE 3 406 751).

Bei Reaktionstemperaturen von 900 bis 1050 K werden Selektivitäten bezüglich der C_2 -Kohlenwasserstoffe ≤ 50 % bei Umsätzen von 10 bis 20 % erreicht.

Neben dem gewünschten Reaktionsprodukt Ethen entstehen Ethan, Kohlendioxid, Wasser und in geringen Mengen C_3 -Kohlenwasserstoffe. Durch die Reaktionstemperatur und die Katalysatorbelastung kann das Ethen/Ethan-Verhältnis in bestimmten Grenzen beeinflusst werden. Kohlendioxid und Wasser können durch konventionelle Verfahren der Gaswäsche bzw. Trocknung abgetrennt werden.

Für die Ethen-Abtrennung vom Ethan und im Überschuß vorhandenem Methan und ggf. Stickstoff sind mehrere Vorschläge erarbeitet worden.

Die Trennung von Ethen/Ethan/Methan (Stickstoff) kann grundsätzlich durch Tieftemperaturdestillation erfolgen. Die Gestaltung der Rektifikationsanlagen wird dabei entscheidend von der Gaszusammensetzung bestimmt (H. Lange, W. Wehler, H. Hien, Chem. Techn. 14(1962) 537).

Weiterhin ist eine Reihe von Absorptionsverfahren unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln, die Palladium- oder Kupfersalze gelöst enthalten, bekannt. Auch die Trennung von Gasgemischen durch selektive Permeation ist prinzipiell möglich. Durch den Einsatz von Hohlfasermembranen (mit Ag-Salzen modifiziert) gelingt die Abtrennung von Ethen aus Gemischen mit Ethan und Methan (Brit. P 1 577 547)...

Wesentliche Vorteile bieten Verfahren zur Trennung von Gasgemischen durch Adsorption (R. Schöllner, U. Müller, Chem. Techn. 33(1986) 19). Als Adsorbentien werden Aktivkohle (Hypersorptionsverfahren zur Abtrennung niederer Kohlenwasserstoffe aus Kokereigasen), spezielle Kohlenstoffmolekularsiebe, Silicagel, poröses Glas, Schichtsilicate und Zeolithe verwandt. So kann z. B. Ethen an Faujasiten aus einem Gemisch mit Ethan (5 % Ethen) bis auf 90 % angereichert werden (Poln. P. 1 09929). Die Ethan/Ethen-Trennung gelingt auch an kaliumhaltigen 4A-Zeolithen (DD 150 088).

Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von Ethen durch oxydative Umwandlung von Methan bestehen darin, daß zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte Tieftemperaturdestillationsverfahren vorgeschlagen werden, die grundsätzlich einen hohen Aufwand an Energie erfordern und bei Ethengehalten von < 10 Vol.-% wenig effektiv arbeiten.

Auf Grund der geringen Siedepunktsunterschiede zwischen Ethen und Ethan (15 K) ist ein hoher apparativer Aufwand erforderlich. Da die meisten der vorgeschlagenen Verfahren als Oxidationsmittel Luft verwenden, werden die Reaktionsprodukte zusätzlich mit Stickstoff verdünnt, welcher die Trennung nachteilig beeinflusst. Mit Permeations- und Absorptionsverfahren lassen sich zwar Olefine aus Olefin- und Paraffingemischen mit entsprechender Reinheit gewinnen, durch die relativ niedrige Kapazität dieser Verfahren und die Verwendung von Edelmetallsalzen steht aber eine technische Nutzung noch aus. Bei den Adsorptionsverfahren sind besonders Zeolithe als Adsorbentien geeignet. Diese können durch einen gezielten Ionenaustausch dem jeweiligen Trennproblem angepaßt werden. Bisher wurden jedoch nur Temperaturwechselverfahren zur Abtrennung von Olefinen aus Paraffin/Olefin-Gemischen beschrieben.

Die Nachteile dieser Verfahren bestehen in einer relativ niedrigen Kapazität, einer geringen Stabilität und einem vergleichsweise hohen Energieverbrauch.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Ethen durch oxydative Dehydrodimerisierung von Methan bzw. methanenthaltenden Gasen mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart von festen Katalysatoren, bei dem der Aufwand für die Abtrennung des Ethens aus dem Reaktionsgasgemisch gesenkt und die Ethenausbeute erhöht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Ethen zu finden, bei dem es gelingt, Methan bzw. Methan-Ethan-Gemische an geeigneten Katalysatoren mit hoher Selektivität umzusetzen und das Ethen aus dem methanreichen Reaktionsgasgemisch unter technologisch einfachen Bedingungen abzutrennen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Kreislaufprozeß durchgeführt wird, bei dem die Umsetzung des zurückgeführten Methan-Ethan-Gemisches an Bleioxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren erfolgt, daß anschließend Wasser und Kohlendioxid aus dem Reaktionsgasgemisch abgetrennt werden, und daß aus dem nun wasser- und kohlendioxidfreien Gasgemisch Ethen durch eine kombinierte Druckwechsel-Temperaturwechsel-Adsorptionsverfahrensstufe unter Verwendung von zeolithischen Molekularsieben abgetrennt, und daß das ethenfreie Methan-Ethan-Gemisch in den Prozeß zurückgeführt wird.

Für die Umwandlung von Methan/Sauerstoffgemischen bzw. Methan/Ethan/Sauerstoffgemischen werden modifizierte $PbO-Al_2O_3$ -Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen zwischen 99 bis 1100 K, Methan : Sauerstoff-Verhältnissen von 1 : 1 bis 10 : 1 und Reaktionsdrücken von 0,1 bis 5 MPa verwendet.

Eine vorzugsweise Ausführung des Verfahrens ist die Verwendung von $PbO-Al_2O_3$ -Katalysatoren mit PbO-Gehalten von 10 bis 50 Ma.-%.

Als Reaktorsysteme für die Umwandlung des Methans können Festbett-, Rohrbündel-, Wirbelschicht- und Flugstaubreaktoren Anwendung finden. Für die Umsetzung kann Methan aus thermischen und katalytischen Spaltprozessen, methanreiches Erdgas, Biogas oder Methan aus Kreislaufgasen der Ethenerzeugung, Methanol-Synthese oder Erdölverarbeitungsverfahren eingesetzt werden.

Nach Abtrennung des Wassers und des Kohlendioxids durch Kondensation und Gaswäsche hat das Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung:

Ethen:	1 bis 20 Vol.-%, vorzugsweise	1 - 10 Vol.-%
Ethan:	1 bis 20 Vol.-%, "	1 - 10 Vol.-%
Methan:	50 bis 95 Vol.-%, "	70 - 95 Vol.-%
Stickstoff:	0 bis 10 Vol.-%, "	0 - 5 Vol.-%

C ₃₊ -Kohlenwasserstoffe:	1 Vol.-%, vorzugsweise 0,1 Vol.-%
Sauerstoff:	1 Vol.-%, " 0,1 Vol.-%
Kohlendioxid:	1 Vol.-%, " 0,1 Vol.-%
Wasser:	1 Vol.-%, " 0,1 Vol.-%

Es schließt sich eine 4-Adsorber-Druckwechsel-Temperaturwechsel-Adsorptionsverfahrensstufe zur Abtrennung des Ethens an. Durch 4A-Zeolithe mit zusätzlich eingetauschten ein- und/oder zweiwertigen Kationen wird eine Abtrennung des Ethens vom Ethan und Methan erreicht.

Eine bevorzugte Variante ist die Verwendung von NaKa-, NaMeA- und NaKMeA-Zeolithen mit Austauschgraden des Kaliums von 6 bis 10 Äqu.-%. Me steht stellvertretend für die zweiwertigen Mg²⁺-, Zn²⁺-, Ca²⁺-Kationen; besonders günstig ist der Gehalt von 10 bis 20 Äqu.-%. Aber auch Mischungen der zweiwertigen Kationen haben sich bewährt. In Gegenwart von Ba²⁺-Ionen kann der Gehalt an zweiwertigen Kationen insgesamt auf 25 bis 40 Äqu.-% erhöht werden.

Das zu trennende Gasgemisch wird vor Eintritt in die Adsorber auf 320 bis 340 K erhitzt, wozu die bei der Umsetzung von Methan-Ethan-Gemischen freiwerdende Reaktionswärme genutzt wird. Die Adsorption erfolgt vorzugsweise unter Drücken von 0,2 bis 0,6 MPa.

Die 4-Adsorber-Druckwechsel-Temperaturwechsel-Verfahrensstufe verläuft in folgenden Schritten: Adsorption, Spülen, Druckentspannung und Entspannung in das Vakuum. Diese Schritte werden in allen vier Adsorbern durchlaufen.

Während des Adsorptionsschrittes bei Temperaturen von maximal 340 K erfolgt die Beladung des Adsorbers mit Ethen und ein ethenfreies Gas, zusammengesetzt aus den übrigen Bestandteilen des Einsatzgases, verläßt den Adsorber und steht als Kreislaufgas zur Verfügung. Anschließend wird der Adsorber gespült, wobei es zu einer weitgehenden Verdrängung von Methan, Ethan und den anderen Bestandteilen des Einsatzproduktes durch Ethen kommt; als Spülgas wird das ethenhaltige Entspannungsgas aus dem ersten Entspannungsschritt (Druckentspannung) verwendet. Den Adsorber verläßt ein Gasgemisch mit verhältnismäßig hohen Anteilen an Ethen (neben allen anderen Komponenten), das mit dem Einsatzgas gemischt in den Adsorber (Adsorptionsschritt) zurückgeführt wird. Nach dem Spülen erfolgt die Desorption der adsorbierten Gase durch eine Entspannung bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf maximal 410 K. Die gesamte Entspannung erfolgt von 0,2 - 0,6 MPa auf 20 bis 2 kPa. Der erste Entspannungsschritt ist beendet, wenn das austretende Gas 90 bis 95 % Ethen enthält. Dieses Entspannungsgas, das in einem Reservebehälter gespeichert wird, wird dann auf Temperaturen < 355 K abgekühlt, auf 0,2 bis 0,6 MPa komprimiert und anschließend als Spülgas eingesetzt. Im zweiten Entspannungsschritt erfolgt die Desorption von weitestgehend reinem Ethen, wobei je nach Fahrweise der Reinheitsgrad des Endproduktes variiert werden kann.

Durch zusätzlich in die Adsorberschüttung eingebaute Rohre mit aufgeschweißten Lamellen wird die bei der Methan-Ethan-Umwandlung freiwerdende Reaktionswärme zur Aufheizung der Adsorberschüttung während der Entspannung genutzt.

Die Abkühlung der Schüttung erfolgt während der Adsorption mit dem Einsatzgas niedrigerer Temperatur durch Temperaturangleichung.

Die 4-Adsorber-Anlage verlassen somit zwei Gasströme. Der erste enthält neben Methan und Ethan auch Stickstoff und gegebenenfalls weitere nichtadsorbierbare Verunreinigungen. Der zweite Gasstrom ist das desorbierte Ethen, das je nach Fahrweise und Adsorbensfüllung eine Reinheit von 95 bis 99,5 besitzt und hauptsächlich durch Ethan verunreinigt ist.

Das Methan-Ethan-Gemisch wird mit frischem Methan und Sauerstoff bzw. sauerstoffangereichertem Gas gemischt. Das Gasgemisch wird durch das den Reaktor verlassende umgesetzte Gasgemisch aufgeheizt, gegebenenfalls komprimiert und dem Reaktor zugeführt.

Bei dem Einsatz von sauerstoffangereicherter Luft kommt es im Kreislaufgas zur Anreicherung von Stickstoff und gegebenenfalls Argon, wodurch sich eine Teilausschleusung des Kreislaufgases notwendig macht. Während des Adsorptionsschrittes fällt zu Anfang ein inertgasreiches Gas mit geringen Anteilen an Methan und Ethan an, das unmittelbar aus dem Prozeß ausgeschleust wird. Dadurch werden die beim normalen Auskreisen von Kreislaufgas auftretenden Verluste an Methan und Ethan verringert.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an den nachstehenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein Gasgemisch, bestehend aus 95 Vol.-% Methan und 5 Vol.-% Ethan, wird mit Sauerstoff im Molverhältnis 5 : 1 gemischt und kontinuierlich über einen fest angeordneten $PbO-Al_2O_3$ -Katalysator geleitet. Der Katalysator enthält 25 Ma.-% PbO und besteht aus Strängen von 1 mm Durchmesser. Die Katalysatorformlinge wurden bei 1100 K calciniert und enthalten ein Makroporenvolumen von $0,34 \text{ cm}^2/\text{g}$. Die Umsetzung des Methan/Ethan-Gemisches wurde bei einer Katalysatorbelastung von 10 500 v/vh bei 1030 K durchgeführt. Aus dem entstehenden Reaktionsgemisch wurde Wasser und Kohlendioxid adsorptiv oder absorptiv abgetrennt und ein Gasgemisch der folgenden Zusammensetzung erhalten:

Ethen:	8,5 Vol.-%
Ethan:	2,9 Vol.-%
Methan:	88,6 Vol.-%

Beispiel 2

Ein komplexes Gasgemisch der Zusammensetzung 15,0 Vol.-% Ethen, 4,9 Vol.-% Ethan und 80,1 Vol.-% Methan (Reichgas), zusammengeführt aus dem Armgas der Anlage der oxidativen Dehydrodimerisierung (Zusammensetzung: Ethen 8,5 Vol.-%, Ethan 2,9 Vol.-% und Methan 88,6 Vol.-%) und dem Rückführgas aus der Adsorptionsverfahrensstufe (Zusammensetzung: 25 - 40 Vol.-% Ethen, 10 - 15 Vol.-% Ethan und 40 - 60 Vol.-% Methan) wurde bei 323 K über eine Molekularsiebschüttung von 210 g bei einer Länge von 700 mm, bestehend aus NaK-A-Zeolith der Korngröße 0,8 bis 1,5 mm, bei 0,6 MPa mit einer Belastung bis zu 4000 v/vh geschickt. Nach Passieren der Zeolithschüttung konnten bis zum Durchbruch des Ethens nur Methan und Ethan im abströmenden Gas nachgewiesen werden.

Zum Spülen wurden die Entspannungsgase aus dem ersten Entspannungsschritt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 60 bis 80 Vol.-% Ethen verwendet, die in einem Reservebehälter gespeichert, auf einer Temperatur von 343 bis 353 K gehalten und anschließend auf 0,6 MPa komprimiert wurden. Die bisher ungenutzte Restkapazität für das Ethen wird aufgebraucht und Methan und Ethan wurden bis zum Gleichgewicht verdrängt. Das dabei den Adsorber verlassende Gas mit einem mit der Zeit zunehmenden Gehalt an Ethen bis zu 45 Vol.-% wird mit dem aus der oxidativen Dehydrodimerisierung kommenden Gas im Vorratsbehälter gemischt und erneut als Reichgas in der Adsorption eingesetzt. Der mit Ethen beladene Adsorber wird nunmehr langsam entspannt und das austretende Gas analysiert. Bei einer Reinheit von 95 bis 96 Vol.-% Ethen wird das desorbierte Gas als Produktgas abgeführt. Das vorher desorbierte Gas schlechterer Zusammensetzung wird als Rücklaufgas für die Spülung des Adsorbers genutzt. Während der gesamten Desorption durch Entspannung wird die Temperatur des Adsorberbettes von 343 auf 393 K gebracht. Die erreichte durchschnittliche Reinheit des Produktgases beträgt 99,0 bis 99,4 Vol.-% Ethen. Als Enddruck wurde 13 kPa erreicht. Vor Beginn des folgenden Zyklus wird der Adsorber mit dem aus der Anlage kommenden Endgas, bestehend aus Ethan und Methan mit einer Temperatur von 273 bis 283 K bespannt und abgekühlt. Anschließend wird mit Reichgas die Adsorption bei 323 K begonnen. Die einzelnen Schritte Bespannen und Adsorption, Spülen, Druckentspannung, Entspannen bis 13 kPa entsprechen einem Zeitintervall von 6 bis 10 min. Im Rahmen der 4-Adsorber-Anlage verlassen während der gesamten Zeit kontinuierlich zwei Ströme die Anlage. Erstens, das Methan-Ethan-Gemisch, das in die Anlage zur oxidativen Dehydrodimerisierung zurückgeführt wird, und zweitens das Ethen mit einer Reinheit von 99,0 bis 99,5 Vol.-%. Bezogen auf den Gesamtethengehalt des eintretenden Gases sind zur Erreichung dieser Reinheit 25 bis 35 % des Ethens im zum Spülen verwandten Entspannungsgas enthalten. Das angegebene Temperaturregime zwischen 323 und 393 K wird durch Ausnutzung der Wärme des aus der oxidativen Dehydrodimerisierung kommenden Gases gesichert. Im Armgas enthaltene

Das erfindungsgemäß entwickelte Verfahren zeichnet sich gegenüber bekannten Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Aufbaureaktionen aus Methan durch eine höhere Ethenausbeute und eine technologisch einfache Abtrennung des Ethens aus dem Reaktionsgasgemisch aus.

Durch die Rückführung des Ethans sind keine zusätzlichen Verfahrensstufen zur Umwandlung von Ethan zu Ethen erforderlich. Die bei der Umsetzung von Methan bzw. Methan-Ethan-Gemischen freiwerdende Reaktionswärme wird zur Aufheizung des in den Reaktor eintretenden Gasgemisches, zur Aufheizung des in der Druckwechsel-Adsorptions-Anlage aufzutrennenden wasser- und kohlendioxidfreien Gasgemisches und zur Dampferzeugung genutzt.