



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 53/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 01 D / 343 409 0

(22) 13.08.90

(44) 02.01.92

(71) siehe (73)

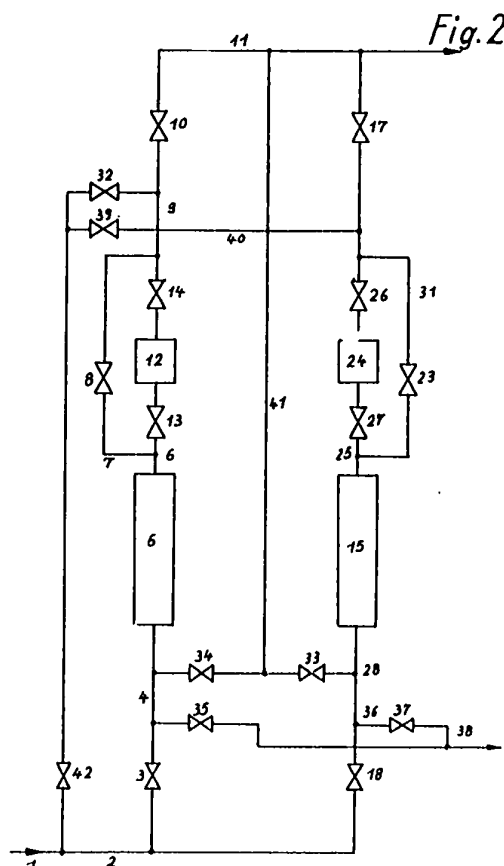
(72) Schulze, Liliane, Dipl.-Chem.; Kalb, Karsten, Dipl.-Ing.; Entner, Roland, Dipl.-Chem.; Härtel, Uwe, Dipl.-Phys.; Wiedau, Siegfried, Dipl.-Ing.; Reinboth, Klaus, Dipl.-Chem.; Barich, Günter; Ermischer, Wolfgang, Dipl.-Ing., DE

(73) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(54) Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren

(55) Entferungsverfahren; Kohlenwasserstoffspuren; Alkohole, niedere; Gas, kohlendioxidreich, wasserfrei, schwefelfrei, komprimiert; Adsorption; Desorption; Überdruckdesorption; Desorptionsgasstrom, entgegengesetzt; Lebensmittelindustrie; Medizin; Reinheitsforderung

(57) Die Erfindung wird angewendet zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren, die gegebenenfalls mit niederen Alkoholen gemischt sind, aus komprimierten und von Wasser und Schwefelverbindungen freien kohlendioxidreichen Gasen durch einen besonderen Adsorptions-/Desorptionsprozeß, wobei erfindungsgemäß die Desorption bei einem Überdruck von 0,01 bis 0,3 MPa und Temperaturen von 403 bis 473 K mit einem wasser- und schwefelfreien Gasstrom, der neben Kohlendioxid und brennbare Gase auch 0 bis 1000 Volumenanteile in ppm der zu entfernenden Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole enthalten kann, in entgegengesetzter Richtung zur Adsorption durchgeführt wird. Das so gereinigte Kohlendioxid ist in der Lebensmittelindustrie, der Medizin und in anderen Bereichen mit Forderung nach höchster Reinheit bezüglich des Anteils an Kohlenwasserstoffen einsetzbar. Fig. 2



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren, die ggf. mit niederen Alkoholen gemischt sind, aus komprimierten kohlendioxidreichen Gasen, die frei von Wasser und Schwefelverbindungen sind, 75 bis 99 Volumenanteile in % Kohlendioxid und maximal 22 Volumenanteile in % brennbare Gase enthalten, bei Temperaturen von 273 bis 323 K und Drücken von 2 bis 4 MPa, wobei die Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole der allgemeinen Summenformel $C_nH_mO_x$ mit $n = 1$ bis 6, $m = 4$ bis 14 und $x = 0$ bis 1 des Siedebereiches 333 bis 373 K im Konzentrationsbereich von 5 bis 1000 Volumenanteile in ppm im Gas vorhanden sind, die verunreinigten Gase vorzugsweise von unten nach oben durch eine Schüttung eines hydrophoben, wasserfreien Adsorbens spezifischer Textur geleitet werden, bis dieses mit Kohlenwasserstoffen bis zum Durchbruch beladen ist, worauf der Gasstrom durch eine zweite gleichartige Schüttung und während dieser Zeit die erste Schüttung desorbiert wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Desorption bei einem Überdruck von 0,01 bis 0,3 MPa und Temperaturen von 403 bis 473 K mit einem wasser- und schwefelfreien Gasstrom, der neben Kohlendioxid und brennbare Gase auch 0 bis 1000 Volumenanteile in ppm der zu entfernenden Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole enthalten kann, oder einem vorwiegend Inerte enthaltenden Gasstrom oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in entgegengesetzter Richtung zur Adsorption durchgeführt wird, wobei das Desorptionsgas nach der Desorption zum Teil als Kreislaufgas zurückgeführt, zum Teil ausgekreist wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hydrophobes und wasserfreies Adsorbens eine Aktivkohle verwendet wird, die charakterisiert ist durch die Texturdaten Gesamtporenvolumen $V_p = 0,4$ bis $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise $0,6$ bis $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität kleiner/gleich 100 Å : $0,3$ bis $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität in %: 40 bis 80% , vorzugsweise 48 bis 77% , innere Oberfläche 600 bis $1600 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $650 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hydrophobes und wasserfreies Adsorbens Ionenaustauscherharze und/oder aus der Achse des Winkler-Prozesses hergestellte Produkte verwendet werden, die charakterisiert sind durch die Texturdaten Gesamtporenvolumen $0,40$ bis $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität kleiner/gleich 100 Å : $0,2$ bis $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 30 bis 80% Gesamtporosität und 600 bis $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ innere Oberfläche.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Kohlenwasserstoffspuren aus den kohlendioxidreichen Gasen Benzen im Konzentrationsbereich von 5 bis 200 Volumenanteile in ppm entfernt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Desorptionsgase folgende Stoffe verwendet werden:
 - a) CO_2 -haltige Gase der Zusammensetzung $\text{CO}_2 = 20$ bis 99 Volumenanteile in %, zu desorbierende Kohlenwasserstoffe von 0 bis 1000 Volumenanteile in ppm sowie die Summe aus H_2 , Ar, CO und CH_4 von 1 bis 80 Volumenanteile in % oder
 - b) O_2 -haltige Gase, vorzugsweise Luft.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird angewendet zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren, die gegebenenfalls mit niederen Alkoholen gemischt sind, aus komprimierten und von Wasser und Schwefelverbindungen freien kohlendioxidreichen Gasen durch einen besonderen Adsorptions-/Desorptionsprozeß, so daß Kohlendioxid herstellbar ist, das in der Lebensmittelindustrie, Medizin sowie anderen Bereichen mit Forderungen nach höchster CO_2 -Reinheit bezüglich Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Weltweit ist ein zunehmender Bedarf an hochreinem Kohlendioxid zu registrieren, dem ein z. Z. noch begrenztes Aufkommen gegenübersteht. Die Deckung des CO_2 -Bedarfes aus natürlichen Quellen und Fermentationsprozessen ist nicht mehr gegeben, so daß auf die Nutzung des bei carbo- und petrochemischen Prozessen anfallenden, besonders preiswerten Kohlendioxids in steigendem Maße orientiert wird. Technisches Kohlendioxid enthält aber eine Vielzahl an störenden Verunreinigungen, wie Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffe. Während die Entfernung von Schwefelverbindungen technisch beherrscht wird und auch die Voraussetzung für die oxidative oder katalytisch-oxidative Entfernung von Kohlenwasserstoffen ist, stellt die Entfernung insbesondere von Spuren an Kohlenwasserstoffen ein noch nicht geklärtes Gebiet dar. Dies gilt insbesondere für

solche CO₂-reichen Gase, die neben den Kohlenwasserstoffspurenverunreinigungen noch solche Stoffe enthalten, wie beispielsweise H₂ und CH₄, die bei oxidativen oder katalytisch-oxidativen Reinigungsverfahren durch starke Exothermie zahlreichen technisch-technologischen Probleme aufwerfen, die die an sich eleganten Verfahren wieder stark komplizieren und verteuern.

Nach der DD-PS 240672 wird ein Verfahren der katalytisch-oxidativen Kohlenwasserstoffentfernung aus Kohlendioxid vorgeschlagen, wobei die gleichzeitige Entfernung von Methanol und Benzen hervorgehoben wird. Für die Lösung der der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Aufgabenstellung ist dieses Verfahren nicht geeignet, da einerseits die erforderliche Reinheit des CO₂ von kleiner als 0,1 vppm Kohlenstoffe nicht erreicht wird und andererseits bei den gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung neuer Spurenverunreinigungen wie NO_x oder HCN nicht absolut ausgeschlossen werden kann.

Nachteilig weiterhin ist, daß durch die gewählten Reaktionstemperaturen von bis zu 773 K der Einsatz teurer wasserfester Stähle erforderlich sowie ein hoher Wärmeverbrauch notwendig ist, und entsprechend dem Reaktionsregime sind große und teure Wärmeübertragungseinheiten notwendig. Darüber hinaus sind infolge der Reaktionswärmebilanz solche CO₂-haltigen Gase nicht nach diesem Verfahren reinigbar, die noch relativ hohe oxidierbare Fremdstoffanteile wie H₂ oder CH₄ enthalten. Die daraus freigesetzte Verbrennungsenthalpie würde zu Überhitzungen und somit Katalysatorschädigung führen oder zumindest den an sich schon hohen Aufwand zur Wärmeregulierung noch weiter drastisch steigern lassen. Im übrigen würden diese Inhaltsstoffe als wertvolle Energieträger verloren gehen infolge ihrer Oxidation zu CO₂ bzw. Wasser.

Nach diesem und den anderen Verfahren oxidativer und katalytisch oxidativer Kohlenwasserstoffentfernung aus CO₂ muß als Vorstufe für die Weiterverarbeitung auch wie bei allen anderen Verfahren der Vorreinigungsaufwand (Entschwefelung) und der Nachreinigungsaufwand (Entwässerung) getrieben werden. Es sind weiterhin absorptive Verfahren bekannt, nach denen Gase mit geeigneten Lösungsmitteln behandelt werden, um Kohlenwasserstoffe abzutrennen. Da die verfügbaren Lösungsmittel einen mehr oder weniger hohen Dampfdruck aufweisen, kommt es dabei zu einer Verunreinigung der zu reinigenden Gase mit Lösungsmitteldämpfen. Deshalb sind diese Verfahren für eine Spurenentfernung ungeeignet.

Des weiteren werden zyklische Adsorptions-Desorptions-Verfahren angewandt, nach denen Kohlenwasserstoff- und Lösungsmitteldämpfe aus Gasströmen durch Kontaktierung mit porösen Adsorbentien abgetrennt und in konzentrierter Form gewonnen werden, z. B. bei der Kohlenwasserstoffgewinnung aus Erdgasen bzw. der Lösungsmittelrückgewinnung aus Abgasen und Abluft. Da diese Verfahren auf der Basis einer Aufgabenstellung, die von der vorliegenden grundsätzlich abweicht, entwickelt worden sind, ist keines derselben geeignet, die vollständige Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren aus Gasen zu gewährleisten. Außerdem wird bei diesen Verfahren im wesentlichen mit Wasserdampf desorbiert, da man auf Grund seines hohen Energieinhaltes eine rasche Aufheizung und gründliche Desorption des Adsorbens erreicht. Gleichzeitig wird jedoch das Porensystem vollständig mit Wasser gesättigt. Im zyklischen Betrieb gelingt es nicht, das Wasser aus dem Adsorbens mit akzeptablem Energieaufwand soweit zu entfernen, daß ein zu reinigendes, wasserfreies Gas nicht wieder Wasserdampf aufnimmt. Ferner führt das Auftreten von Wasser in Gegenwart von Kohlendioxid zu Korrosionsbedingungen, die den Einsatz legierter Stähle erfordern.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein energetisch günstiges und technologisch einfaches Verfahren zur vollständigen Kohlenwasserstoffspurenentfernung aus komprimierten, und von Wasser und Schwefelverbindungen freien, kohlendioxidreichen Gasen, vorzugsweise solchen Gasen, die nicht durch Oxidation oder katalytische Oxidation den Ansprüchen genügen und auf einfache Weise gereinigt werden können, um so die Herstellung von Kohlendioxid zu ermöglichen, das ohne Einschränkungen in der Lebensmittelindustrie, Medizin sowie anderen Bereichen mit Forderungen nach höchster CO₂-Reinheit bezüglich Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, aus kohlendioxidreichen Gasen carbo- und petrochemischer Herkunft, die frei von Schwefelverbindungen und Wasser sind, Spuren von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Summenformel C_nH_mO_x, mit n = 1 bis 6, m = 4 bis 14, x = 0 oder 1 des Siedebereiches von 333 bis 373 K, vorzugsweise Benzen, und gegebenenfalls niedere Alkohole wie Methanol, soweit auf energetisch günstige und technologisch einfache Weise zu entfernen, daß der Restgehalt dieser Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole max. 0,1 Volumenanteile in ppm beträgt. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffspuren, die gegebenenfalls mit niederen Alkoholen gemischt sind, aus komprimierten kohlendioxidreichen Gasen, die frei von Wasser und Schwefelverbindungen sind, 75 bis 99 Volumenanteile in % Kohlendioxid und maximal 22 Volumenanteile in % brennbare Gase enthalten, bei Temperaturen von 273 bis 323 K und Drücken von 2 bis 4 MPa, wobei die Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole der allgemeinen Summenformel C_nH_mO_x mit n = 1 bis 6, m = 4 bis 14 und x = 0 bis 1 des Siedebereiches 333 bis 373 K im Konzentrationsbereich von 5 bis 1000 Volumenanteile in ppm im Gas vorhanden sind, die verunreinigten Gase, vorzugsweise von unten nach oben durch eine Schüttung eines hydrophoben, wasserfreien Adsorbens spezifischer Textur geleitet werden, bis dieses mit Kohlenwasserstoffen bis zum Durchbruch beladen ist, worauf der Gasstrom durch eine zweite gleichartige Schüttung geleitet und während dieser Zeit die erste Schüttung desorbiert wird, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Desorption bei einem Überdruck von 0,01 bis 0,3 MPa und Temperaturen von 403 bis 473 K mit einem wasser- und schwefelfreien Gasstrom, der neben Kohlendioxid und brennbare Gase auch 0 bis 1000 Volumenanteile in ppm der zu entfernenden Kohlenwasserstoffe und niederen Alkohole enthalten kann, oder einem vorwiegend inerte enthaltenden Gasstrom oder einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in entgegengesetzter Richtung zur Adsorption durchgeführt wird, wobei das Desorptionsgas nach der Desorption zum Teil als Kreislaufgas zurückgeführt, zum Teil ausgekreist wird.

Die Erfindung ergänzt großtechnisch angewandte Verfahren zur Gewinnung von flüssigem und festem Kohlendioxid aus carbochemisch und/oder petrochemisch erzeugten kohlendioxidreichen Gasen in der Weise, daß der Einsatzbereich der erzeugten Produkte unter dem Gesichtspunkt des Kohlenwasserstoffgehaltes auf Lebensmittelindustrie und Medizintechnik erweitert wird. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Aktivkohlen als Adsorbentien eingesetzt. Aktivkohlen mit ausgesprochen mikroporöser Struktur weisen an sich das höchste Adsorptionspotential für Kohlenwasserstoffe auf. Adsorptionsisothermen zeigen auch folgerichtig für diese Typen die höchsten Adsorptionskapazitäten. Für die Lösung der vorliegenden Aufgabe im dynamischen Adsorptionsbetrieb sind sie aus bisher ungeklärten Gründen wenig geeignet. Überraschenderweise erwiesen sich dagegen Aktivkohletypen als am besten geeignet, die über ein breites Spektrum von Mikro-, Meso- und Mikroporen verfügen, bei gleichzeitig vorhandener großer innerer Oberfläche und Porosität. Bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffspuren aus dem komprimierten, kohlendioxidhaltigen Gas wurde überraschend festgestellt, daß die Anwesenheit von Wasser sowohl im Gas als auch in der Aktivkohle den Adsorptionsvorgang stört, obwohl Wasser an Aktivkohle als einem rein hydrophoben Adsorbens nicht adsorptiv gebunden wird und damit nicht als Konkurrenzadsorptiv für Kohlenwasserstoffe in Frage kommt.

Bei der Untersuchung des Desorptionsprozesses wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Gasen mit einem Kohlendioxidgehalt von mindestens 20 Volumenanteilen in % ein ebenso rasches und vollständiges Desorbieren wie bei Anwendung von Wasserdampf erreicht wird und gleichzeitig das für eine Desorptionsperiode erforderliche Gesamtvolumen auch noch geringer ist. Das ist ein überraschendes Ergebnis, da der Wasserdampf einen wesentlich höheren Energiegehalt aufweist. Diese Erkenntnis führt zu einer wesentlichen Energieeinsparung. Werden Luft oder Stickstoff als Desorptionsgase verwendet, so ergibt sich ein weniger kräftiger Effekt, d. h. die erforderlichen Gas- und Wärmemengen sind größer bzw. die Desorptionszeiten länger.

Der auffälligste und wichtigste Vorteil dieser erfindungsgemäßen Desorptionsweise ist es, daß das Adsorbens während der Desorption nicht mit Wasser in Berührung kommt und deshalb der Verfahrensschritt „Trocknung des Adsorbens“ im zyklischen Dauerbetrieb jeweils eingespart wird. Die Einsparung an Energie und Zeit ist beträchtlich, da unter dem Gesichtspunkt der bereits beschriebenen Wasserempfindlichkeit des Adsorptionsprozesses der Trocknungsvorgang besonders tiefgreifend durchgeführt werden müsse. Es wird weiterhin überraschenderweise gefunden, daß bei Einsatz kohlendioxidhaltiger Gase die Desorption auch mit Gasen vollzogen werden kann, die bereits bestimmte Mengen adsorbierter Kohlenwasserstoffe enthalten, ohne daß die Reinigungsfähigkeit der Aktivkohle beeinträchtigt wird, d. h. im gereinigten Gas der nächsten Adsorptionsperiode ist ebenfalls kein Kohlenwasserstoff nachweisbar.

Kohlenwasserstoffkonzentrationen bis zu 1000 Volumenanteilen in ppm behindern die Desorption nicht, weder hinsichtlich der Geschwindigkeit noch der Kohlenwasserstoffrestbeladung der Aktivkohle, von 1000 Volumenanteilen in ppm bis 2,0 Volumenanteile in % sind zunehmend geringfügige Erhöhungen der Restbeladung der Aktivkohle zu beobachten.

Aus diesen Zusammenhängen zwischen Kohlenwasserstoffkonzentration im Desorptionsgas und Restbeladung der Aktivkohle ergibt sich die Möglichkeit, den Desorptionsvorgang im Teilkreislaufbetrieb mit wechselnden Auskreismengen ablaufen zu lassen, was zu flexiblen und äußerst ökonomischen Lösungen mit minimalem Energiebedarf führt.

Zweckmäßigerweise wird als hydrophobes und wasserfreies Adsorbens eine Aktivkohle verwendet, die charakterisiert ist durch die Texturdaten Gesamtporenvolumen $V_p = 0,4$ bis $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise $0,8$ bis $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität kleiner/gleich $100 \text{ \AA}$: $0,3$ bis $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität in %: 40 bis 80% , vorzugsweise 48 bis 77% , innere Oberfläche 600 bis $1600 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $650 \text{ m}^2/\text{g}$.

Günstig ist auch, wenn als hydrophobes und wasserfreies Adsorbens Ionenaustauscherharze und/oder aus der Asche des Winkler-Prozesses hergestellte Produkte verwendet werden, die charakterisiert sind durch die Texturdaten Gesamtporenvolumen $0,40$ bis $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, Porosität kleiner/gleich $100 \text{ \AA}$: $0,2$ bis $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei 30 bis 80% Gesamtporosität und 600 bis $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ innere Oberfläche.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Kohlenwasserstoffspuren aus den kohlendioxidreichen Gasen Benzen im Konzentrationsbereich von 5 bis 200 Volumenanteile in ppm entfernt werden.

Zweckmäßigerweise werden als Desorptionsgase folgende Stoffe verwendet:

- CO_2 -haltige Gase der Zusammensetzung $\text{CO}_2 = 20$ bis 99 Volumenanteile in %, zu desorbierende Kohlenwasserstoffe von 0 bis 1000 Volumenanteile in ppm sowie die Summe aus H_2 , Ar, CO und CH_4 von 1 bis 80 Volumenanteile in % oder
- O_2 -haltige Gase, vorzugsweise Luft.

Die Adsorbentien werden vor ihrem Einsatz bzw. vor der Adsorption einer Wasserentfernung unterzogen, die vorzugsweise bei erhöhter Temperatur erfolgt. Unter den Bedingungen des zyklischen Adsorptions-/Desorptionsprozesses darf kein Wasser von den Adsorbentien abgegeben werden und keine Veränderung der Texturdaten durch Trocknungsprozeß erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Über die Leitungen 1 und 2, Ventil 3 und Leitung 4 wird ein kohlenwasserstoffhaltiges, trockenes CO_2 -Gas in den Adsorber 5 geleitet, der mit Aktivkohle gefüllt ist. Das Gasgemisch durchströmt den Adsorber von unten nach oben, wobei der Kohlenwasserstoff adsorbiert wird. Den Adsorber verläßt über Leitung 6, Ventil 8, Leitung 9, Ventil 10, Leitung 11 ein kohlenwasserstofffreies (Kohlenwasserstoff nicht nachweisbar) Gasgemisch. Der Wärmetauscher 12 ist mit Ventilen 13 und 14 absperrbar. Während der Adsorptionsphase des Adsorbers 5 befindet sich Adsorber 12 in Desorptions- und Kühlphase.

Zur Trennung des Adsorptions- vom Desorptionsgasweg sind folgende Ventile geschlossen: 16, 17, 18, 19. Über Leitung 20, Ventil 21 und Leitung 22 wird ein CO_2 -haltiges Gas bei geschlossenem Ventil 23 in den Wärmetauscher 24 geleitet, hier mittels Wasserdampf aufgeheizt und anschließend über Leitung 25 von oben nach unten durch den Adsorber 15 geleitet (Ventile 26 und 27 offen). Hier werden die Kohlenwasserstoffe desorbiert, und das beladene Desorptionsgas wird über Leitung 28, Ventil 29 und Leitung 30 in ein Heizgasnetz abgegeben. Nach Erreichen einer Kohlenwasserstoffkonzentration im Desorptionsausgangsgas von kleiner/gleich 30 ppm ist die Desorption beendet. Anschließend wird der Wärmetauscher 24 über Leitung 31 und Ventil 23

umfahren (Ventile 26 und 27 geschlossen) und das Adsorberbett mit kaltem Desorptionsgas auf Adsorptionstemperatur gekühlt. Anschließend kann Adsorber 15 auf Reserve gestellt werden. Nach erfolgtem Durchbruch des Kohlenwasserstoffs im Adsorber 5 wird dieser nach demselben Prinzip wie Adsorber 15 desorbiert. Adsorber 15 befindet sich während dieser Zeit in der Adsorptionsphase. Im Bedarfsfall ist es möglich, die Desorption bei einer Kohlenwasserstoff-Konzentration im Desorptionsausgangsgas von kleiner/gleich 100 ppm zu beenden. Die Reinheit des nachfolgend zu adsorbierenden Gases wird nicht beeinträchtigt, lediglich die Adsorptionszeit verringert sich. Als Desorptionsgas finden Abgase der Tieftemperatur-Destillat/ nskolonnen (Kopfprodukt) Verwendung, in der aus dem verflüssigten Kohlendioxid Anteile von Gasen (H_2 , N_2 , CH_4 , CO , Ar) abgetrieben werden, die üblicherweise in ein vorliegendes Heizgasnetz abgegeben werden. Nach dem Durchströmen des Desorptionsgaskreislaufes enthalten die Gase die desorbierten Kohlenwasserstoffe, in diesem Fall Benzen. Da es sich dabei um so geringe Mengen handelt, daß die Gewinnung ökonomisch nicht vertretbar ist, wird das Desorptionsgas ebenfalls in das Heizgasnetz eingespeist. Auf diese Weise wird jegliche Umweltbelastung durch Kohlenwasserstoffemission vermieden.

Verfahrensparameter des Adsorptions- und Desorptionsschrittes

	Adsorption	Desorption
Benzen-Gehalt des Eingangsgases	100 ppm	kleiner 1 ppm
Benzen-Gehalt des Ausgangsgases	kleiner 1 ppm	kleiner 30 ppm (Desorptionsende)
Gasmenge	7,5 m ³ iN/h	3 m ³ iN/h
Adsorbensmenge	2,2 l	2,2 l
Adsorptionszeit	46 h	–
Desorptionszeit	–	4 h
Temperatur	25 °C	180 °C
Druck	2,5 MPa	0,3 MPa
CO ₂ -Gehalt	90 %	20 %
Restgehalt	H ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, Ar	H ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, Ar

Adsorbens: Aktivkohle R 4 mit den Texturdaten
 Gesamtporenvolumen 0,63 cm³/g
 Porosität kleiner 100 Å 0,31 cm³/g
 Porosität 53 %
 innere Oberfläche 853 cm²

Beispiel 2

Entsprechend Figur 2 wird über Leitung 1 und 2, Ventil 3 und Leitung 4 das kohlenwasserstoffhaltige Gas (Betriebsparameter und Adsorbens identisch mit Beispiel 1) in den Adsorber 5 geleitet, den das gereinigte Gas über Leitung 6 und 7, Ventil 8, Leitung 9, Ventil 10 und Leitung 11 zur weiteren Verarbeitung verläßt.

Zur Trennung des Adsorptions- von Desorptionsgasweg sind die Ventile 32, 33, 34, 35, 18, 17 geschlossen. Der Adsorber 15 wird während der Adsorptionsphase des Adsorbers 5 mit trockenem, ungereinigtem kohlenwasserstoffhaltigen CO₂-Gas in den Wärmetauscher 24 mittels Wasserdampf aufgeheizt (Ventile 26 und 27 offen, Ventil 23 zu). Das heiße Gas gelangt über Leitung 25 in den Adsorber 15, desorbiert hier die Kohlenwasserstoffe und verläßt über Leitung 28 und 36, Ventil 37 und Leitung 38 den Adsorberblock. Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt im Ausgangsgas entsprechend Kohlenwasserstoffgehalt im Eingangsgas ist die Desorption abgeschlossen. Danach wird Adsorber 15 mit dem gereinigten Gas nach Adsorber 5 gekühlt. Dazu wird folgender Leitungsweg gestellt: Leitung 1, 2, Ventil 3, Leitung 4, Adsorber 5, Leitung 6 und 7 Ventil 8, Leitung 9, Ventil 32, Ventil 39, Leitung 40, 31, Ventil 23, Leitung 25, Adsorber 15, Leitung 28, Ventil 33, Leitung 41 und 11 (Ventile 13, 14, 26 und 27 geschlossen). Zur Trennung der beiden Gaskreisläufe sind folgende Ventile geschlossen: 42, 37, 34, 35, 18 und 17. Das Kühlgas wird der weiteren Verarbeitung zugeführt. Nach erfolgter Kühlung des Adsorberbettes bis auf Adsorptionstemperatur wird Adsorber 15 auf Reserve bzw. Adsorption gestellt und der Gasweg über Adsorber 5, wie oben beschrieben, gestellt.

Beispiel 3

Beispiel 3 ist identisch mit der verfahrensgemäßen Ausführungsform und den Adsorbens in Beispiel 2. Es werden neue Verfahrensparameter in der Adsorptionsphase und Desorptionsphase zugrundegelegt.

	Adsorption	Desorption
Kohlenwasserstoffgehalt des Eingangsgases	50 ppm Benzen 950 ppm Methanol	50 ppm Benzen 950 ppm Methanol
Kohlenwasserstoffgehalt des Ausgangsgases	kleiner 1 ppm	kleiner/gleich 1 030 ppm (Desorptionsende)
Gasmenge	7,5 m ³ iN/h	3 m ³ iN/h
Adsorbensmenge	2,2 l	2,2 l
Adsorptionszeit	20 h	–
Desorptionszeit	–	12 h
Temperatur	25 °C	130 °C
Druck	2,5 MPa	0,3 MPa
CO ₂ -Gehalt	90 %	90 %

Beispiel 4

Beispiel 4 ist identisch mit Beispiel 1. Geändert sind die Verfahrensparameter.

	Adsorption	Desorption
Benzengehalt des Eingangsgases	kleiner/gleich 10 ppm	kleiner 1 ppm
Benzengehalt des Ausgangsgases	kleiner 1 ppm	kleiner 30 ppm (Desorptionsende)
Gasmenge	7,5 m ³ iN/h	3 m ³ iN/h
Adsorbensmenge	2,2 l	2,2 l
Adsorptionszeit	60 h	—
Desorptionszeit	—	4 h
Temperatur	25 °C	180 °C
Druck	2,5 MPa	0,3 MPa
CO ₂ -Gehalt	90 %	60 %
Restgehalt	H ₂ , N ₂ , CH ₄	H ₂ , N ₂ , CH ₄

Beispiel 5

Entsprechend Figur 3 wird über die Leitung 1, 2, Ventil 3 und Leitung 4 ein kohlenwasserstoffhaltiges, trockenes CO₂-Gas in den Adsorber 5 geleitet, der mit Aktivkohle gefüllt ist. Hier werden die Kohlenwasserstoffe adsorbiert, und den Adsorber verläßt ein kohlenwasserstofffreies Gasgemisch über Leitung 6, Ventil 10, Leitung 11 und 43.

Zur Trennung des Adsorptionsprozesses vom gleichzeitig ablaufenden Desorptionsprozeß im Adsorber 15 sind folgende Ventile geschlossen: 18, 35, 34, 33, 44, 45 und 17. Adsorber 15 befindet sich in der Desorptionsphase. Über Leitung 46, Ventil 47 und Leitung 48 wird über ein Gebläse 49 ein kohlenwasserstofffreies CO₂-Gas angesaugt, über Leitung 50 in den Wärmetauscher 51 transportiert, hier auf Desorptionstemperatur aufgeheizt und über Leitung 52, Ventil 53, Leitung 54 in den Adsorber 15 geleitet, so daß die an der Aktivkohle adsorbierten Kohlenwasserstoffe desorbiert werden. Den Adsorber verläßt ein kohlenwasserstoffreiches CO₂-Gas über Leitung 28, Ventil 37, Leitung 55, Ventil 56 und Leitung 57 die Anlage in ein Heizgasnetz. Um Desorptionsgas und Energie möglichst effektiv zu verwerten, besteht die Möglichkeit, einen Teilstrom des kohlenwasserstoffbeladenen Gases im Kreislauf über den Adsorber 15 zu führen.

Dazu wird Ventil 56 so weit eingedrosselt, daß nur die notwendige eingekreiste „Frischgasmenge“ ausgekreist wird. Die Hauptgasmenge wird über Leitung 58, 48 vom Gebläse 49 angesaugt und somit im Kreislauf betrieben. An Stelle des Gebläses 49 kann auch ein Strahlsauger eingesetzt werden. Die Desorptionszeit ist dann abhängig von der zur Verfügung stehenden Druckdifferenz zwischen Desorptionsvordruck in Leitung 46 und Arbeitsdruck im Desorptionskreislauf auf Grund der damit zu fördernden Kreislaufmenge.

Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt kleiner 30 ppm wird der Adsorber 15 auf Kühlung gestellt. Dazu werden das Gebläse 49 abgestellt und folgende Ventile geschlossen: 53, 37 und 47. Danach wird Ventil 44 geöffnet und ein Teil des kohlenwasserstofffreien CO₂-Gases aus Adsorber 5 über Leitung 6 und 54 in den Adsorber 15 geleitet. Das „Kühlgas“ verläßt Adsorber 15 über Leitung 28, Ventil 33, Leitung 41 und Leitung 43 zur weiteren Rein-CO₂-Verarbeitung. Nach Erreichen einer Temperatur am Adsorberausgang von 25 bis 30 °C wird Ventil 44 geschlossen und Adsorber 15 in Reserve gestellt. Die Betriebsparameter für die Adsorption und Desorption entsprechen Beispiel 1.

Beispiel 6

Beispiel 6 ist identisch mit der verfahrensgemäßen Ausführungsform in Beispiel 1. Als Adsorbens wurde ein Ionenaustauscherharz mit folgenden Texturdaten eingesetzt:

Gesamtporenvolumen 0,41 cm³/g
Porosität kleiner 100 Å 0,25 cm³/g
Porosität 33 %
innere Oberfläche 1 300 m²

Die Verfahrensparameter sind ebenfalls die gleichen wie im Beispiel 1, bis auf

Desorptionstemperatur 130 °C
Desorptionszeit 12 h

Beispiel 7

Beispiel 7 ist identisch mit der verfahrensgemäßen Ausführungsform im Beispiel 1.

Als Adsorbens wurde ein aus der Asche des Winkler-Vergasungsprozesses hergestelltes Produkt eingesetzt, das folgende Texturdaten aufwies:

Gesamtporenvolumen 0,6 cm³/g
Porosität kleiner 100 Å 0,41 cm³/g
Porosität 53 %
innere Oberfläche 657 m²/g

Die Verfahrensparameter sind die gleichen wie im Beispiel 1, bis auf Adsorptionszeit 56 h.

Beispiel 8

Beispiel 8 ist bezüglich der verfahrensgemäßen Ausführungsform und des verwendeten Adsorbens identisch mit Beispiel 1. Verändert wurde die Art des Desorptionsgases, es wurden technischer Stickstoff und Luft eingesetzt. Für beide Gase ergab sich etwa die gleiche Desorptionszeit von ca. 8 h.

Fig. 1

