



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 295 607 A5

5(51) C 01 B 33/34
C 01 B 21/04
B 01 D 53/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 291 771 8	(22)	27.06.86	(44)	07.11.91
(71)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Hädicke, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Harms, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schmidt, Peter, Dipl.-Chem.; Maaß, Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Wiegleb, Klaus, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Prast, Günter; Lehmann, Peter, Dipl.- Ing.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Komplette Chemieanlagen Dresden, O - 8012 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Anreicherung von Stickstoff aus Luft				

(57) Die Erfindung betrifft die Anreicherung von Stickstoff aus Luft mit einem zeolithischen Adsorptionsmittel nach dem PSA-Prinzip. Erfindungsgemäß wird mit Zeolith NaA und/oder NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionengehalt von höchstens 25 Mol.-% und mit spezieller Sekundärporosität unter bestimmten verfahrensmäßigen Bedingungen Stickstoff direkt in der Luft auf bis 95 Vol.-% angereichert.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Anreicherung von Stickstoff aus Luft in PSA-Anlagen mit mindestens zwei Adsorptionsmittelbetten, bei dem Luft durch Adsorptionsmittelbetten, die mit einem mit Ton granulierten und kalzinierten zeolithischen Adsorptionsmittel befüllt sind, geleitet wird, in denen im Wechsel die Adsorption bei höherem Druck und die Desorption bei niedrigerem Druck unter Verwendung eines Teils des Produktgases als Spülgas durchgeführt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stickstoff-Anreicherung erfolgt durch bevorzugte Sauerstoff-Adsorption an einem nach der Kalzinierung durch Hydratisierung auf mindestens 16 Ma.-% H_2O , Natronlaugebehandlung und Nachaktivierung erzeugten Zeolith NaA und/oder NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionengehalt von höchstens 25 Mol-% und einem häufigsten Porenradius im Zwischenkornbereich von 200 bis 800 Å, wobei bei einer Länge des reinen Adsorptionszyklus von 15 bis 35 s im üblichen PSA-Druckbereich folgende Verhältnisse eingehalten werden:
 Adsorptionsdruck:Desorptionsdruck 2,75–6:1
 Spülgasmenge:Produktgasmenge in der Zeiteinheit 6–2:1
 Entspannungsgeschwindigkeit:
 Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorptionsphase 8–25:1
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein bei einer Hydratisierungsgeschwindigkeit von höchstens 0,8 g H_2O /100 g Zeolith (entwässert) hydratisierter Zeolith NaCaA verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Anreicherung von Stickstoff aus der Luft mit zeolithischem Molekularsieb nach dem PSA-Prinzip. Anwendbar ist die Erfindung für die Erzeugung sauerstoffreduzierter Schutzgase.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verwendung zeolithischer Molekularsiebe (natürliche Zeolithe, Mordenit, Zeolith NaCaA, Zeolith NaCaX) für die Trennung von N_2 und O_2 (Luft) ist bekannt. Da diese Zeolithe N_2 bevorzugt adsorbieren, sind alle bekannten Verfahren der Lufttrennung mit Zeolithen Verfahren der O_2 -Anreicherung.

Versuche, eine zeolithische O_2 -Selektivität und damit eine N_2 -Anreicherung in der Luft zu erreichen, sind durchgeführt worden. Nach US-PS 2682243 wird mit einem NaA-Zeolith bei einer Temperatur von 77 K selektiv Sauerstoff adsorbiert. Für eine technische Nutzung ist jedoch der Kühlaufwand zu hoch und auch nicht sinnvoll. Nach DD-PS 154690 führt ein Ionengehalt von über 90 Mol-% Li^+ -Ionen oder 5 bis 45 Mol-% Ba^{2+} -Ionen im Zeolith NaA bei Adsorptionstemperaturen von 298,15 bis 195,15 K zu einer gewissen O_2 -Selektivität. Nach DD-PS 152522 wird ein ähnlicher Effekt mit engporigen Zeolithen, die durch Gitterstörstellen modifiziert sind, bei Adsorptionstemperaturen zwischen 298,15 bis 195,15 K erzielt. In der US-PS 3282028 wird ein NaA-Zeolith mit einem Ionengehalt von 10 Mol-% K^+ -Ionen beschrieben. Der Zeolith besitzt jedoch nur eine geringe Kapazität. Verfahrensmäßige Lösungen zur Nutzbarmachung dieser Zeolithe sind nicht bekannt. Bekannt ist dagegen der Weg der indirekten N_2 -Anreicherung, wie er in der DD-PS 219377 mit hochausgetauschten NaMgA- und NaCaA-Zeolithen beschrieben wird. Nach diesem Verfahren kann jedoch nur zuvor adsorbierter Stickstoff mittels Desorption durch Evakuierung gewonnen werden. Nachteilig ist hierbei somit der erhöhte Aufwand, der sich aus der geringen N_2 -Adsorptionskapazität der Zeolithe und der zusätzlich zu erbringenden Energie für die N_2 -Desorption (Vakuumpumpe) ergibt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines praktikablen PSA-Verfahrens zur direkten N_2 -Anreicherung aus Luft auf der Grundlage eines zeolithischen Adsorptionsmittels.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das zu entwickelnde Verfahren zur N_2 -Anreicherung auf der Grundlage eines speziellen zeolithischen Adsorptionsmittels so zu gestalten, daß eine direkte Abminderung des O_2 -Gehaltes und eine Anreicherung des N_2 -Gehaltes im Produktgasstrom erreicht wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine N_2 -Anreicherung erzielt wird durch bevorzugte Adsorption des Sauerstoffs an einem nach Verformung und Kalzinierung durch Hydratisierung auf mindestens 16 Ma.-% H_2O bei einer Hydratisierungsgeschwindigkeit von höchstens 0,8 g H_2O /100 g Zeolith (entwässert) und Stunde, 12 bis 24stündige Behandlung in 10 bis 20%iger Natronlauge bei 343,15 bis 373,15 K und Nachaktivierung bei 623,15 bis 723,15 K erzeugten Zeolith vom Typ NaA und/oder NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionengehalt von höchstens 25 Mol-% und mit einem häufigsten Porenradius im Zwischenkornbereich von 200 bis 800 Å, wobei bei einer reinen Adsorptionsdauer von 15 bis 35 s im üblichen PSA-Druckbereich folgende Verhältnisse eingehalten werden:

Adsorptionsdruck: Desorptionsdruck 2,75-8:1
 Spülgasmenge: Produktgasmenge in der Zeiteinheit 8-2:1
 Entspannungsgeschwindigkeit:
 Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorptionsphase 8-25:1

Untersuchungen zur Lufttrennung zeigten, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine direkte N_2 -Anreicherung auf -95 Vol.-% erreicht werden kann. Grundlage dafür ist in erster Linie die überraschend gefundene Selektivitätsumkehrung des erfindungsgemäßen Zeolithen NaA bzw. NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionengehalt von höchstens 25 Mol.-% (anstatt 50 bis 75 Mol.-% Ca^{2+} -Ionen beim N_2 -selektiven NaCaA-Molekularsieb) und einem häufigsten Porenradius im Zwischenkornbereich von 200 bis 800 Å. Es wurde gefunden, daß dieser häufigste Porenradius eingestellt werden kann, wenn mit Ton granuliert und im Temperaturbereich von 823,15 bis 923,15 K kalzinierte Zeolithe vom Typ NaA und NaCaA einer Hydratisierung auf mindestens 16 Ma.-% H_2O bei einer Hydratisierungsgeschwindigkeit von höchstens 0,8 g H_2O /100 g Zeolith (entwässert) und Stunde unterzogen und anschließend einer 12 bis 24stündigen Behandlung in verdünnter Natronlauge im Temperaturbereich von 343,15 bis 373,15 K ausgesetzt werden. Nach Waschen des Granulates mit Wasser, Trocknung und Nachaktivierung bei 623,15 bis 723,15 K ist der Zeolith einsatzbereit und zeigt die gewünschte Selektivität und Aktivität unter der Voraussetzung, daß die Einsatzparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens eingehalten werden. Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zu zeolithischen O_2 -Anreicherungsverfahren, bei denen von einem hohen Spülgasüberschuß gegenüber dem Produktgasstrom (Verhältnis 10 bis 25:1) ausgegangen wird, mit einem Verhältnis der Spülgasmenge zur Produktgasmenge von 8 bis 2:1 hohe N_2 -Anreicherungsgrade erhalten werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in PSA-Anlagen, die nach dem Überdruckprinzip arbeiten, angewandt werden. Der erfindungsgemäße Zeolith zeigt seine Selektivität jedoch auch in Unterdruckanlagen. Die nachfolgend aufgeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen, ohne es einzuschränken.

Ausführungsbeispiel

In einer PSA-Versuchsapparatur, bestehend aus zwei wechselseitig in Ad- und Desorption stehenden Adsorbern wurden nacheinander jeweils 8,2 l der nachfolgend aufgeführten Molekularsiebchargen I, II und III auf ihre N_2/O_2 -Trennwirksamkeit untersucht. Es handelte sich dabei um Kugelgranulate der einheitlichen Korngröße 0,5 bis 1,0 mm.

	Charge I	Charge II	Charge III
Zeolith	NaCaA	NaCaA	NaA
Ca^{2+} -Ionengehalt (Mol.-%)	72	21	0,0
Hydratisierung (Ma.-%)	-	16,0	16,8
Hydratisierungsdauer (h)	-	32	32
Behandlungsdauer in NaOH (h)	-	12	12
Häufigster Porenradius im Zwischenkornbereich (Å)	3 200	420	560
Versuchsbedingungen:			
Adsorptionsdruck:	0,325 MPa		
Luftdurchsatz:	600 l/h		
Produktgas:	120 l/h		
Spülgas:	500 l/h		
Desorptionsdruck:	0,1 MPa		
Temperatur:	295,15 bis 298,15 K		
Zyklusdauer:	44 s		
Anzahl der durchgeführten Zyklen:	1 000		

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Charge	N_2 -Gehalt im Produktgas (Vol.-%)
I	18
II	95,5
III	93

Das Ergebnis zeigt eindeutig die O_2 -Adsorptionsselektivität der erfindungsgemäß eingesetzten Zeolith-Chargen II und III in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Verfahrensparametern im Gegensatz zur Charge I mit N_2 -Selektivität.