

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 706 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1285/2002  
(22) Anmeldetag: 28.08.2002  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2004  
(45) Ausgabetag: 27.06.2005

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **B01D 71/64**

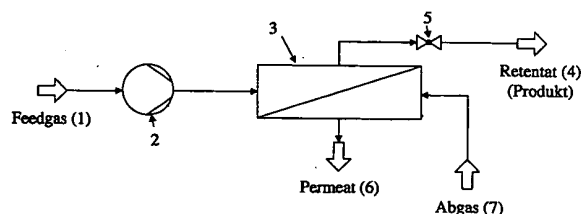
(56) Entgegenhaltungen:  
EP 999180A2 EP 882486A EP 916386A1  
US 5837034A

(73) Patentinhaber:  
AXIOM ANGEWANDTE PROZESSTECHNIK  
GES.M.B.H.  
A-1010 WIEN (AT).

## (54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON STICKSTOFF AUS LUFT

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft unter Verwendung eines Membranmoduls, welches einen Luftstrom in ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat trennt, bei welchem auf der Permeat-Seite des Membranmoduls ein Sauerstoff-armes Abgas eingeleitet wird, sowie eine Vorrichtung, die zur Durchführung dieses Verfahrens geeignet ist.

**Fig. 1**



AT 412 706 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft sowie eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens.

Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft mit Hilfe von Membranmodulen sind an und für sich bekannt und finden auch großtechnischen Einsatz. Hierbei erfolgt die  
 5 Trennung von Sauerstoff und Stickstoff mittels Permeation, wobei ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat gewonnen wird. Die Konzentrationen an Stickstoff im Retentat und Sauerstoff im Permeat sind von den jeweils angewendeten Prozess-Parametern abhängig, generell ist für eine erhöhte Stickstoff-Qualität immer ein erhöhter Energie-  
 10 einsatz erforderlich (höherer Druck, niedrigere Ausbeute in Bezug auf eingesetzte Druckluft, etc.). Verbesserte Verfahren zur Steigerung der Stickstoff-Ausbeute oder zur effizienteren Nutzung von Energie im Zuge eines derartigen Verfahrens sind daher wünschenswert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft zur Verfügung zu stellen, welches eine erhöhte Stickstoff-Ausbeute und/oder einen effizienteren Energieeinsatz ermöglicht.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft unter Verwendung eines Membranmoduls, welches einen Luftstrom in ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat trennt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf der Permeat-Seite des Membranmoduls ein Sauerstoff-armes Abgas eingeleitet wird.

Durch die Einleitung eines Sauerstoff-armen Abgases auf der Permeat-Seite wird die Triebkraft  
 20 des Membranmoduls erhöht und so eine kleinere Membranoberfläche bzw. ein geringerer Energiebedarf zur Durchführung eines derartigen Verfahrens nötig. Der erfindungsgemäße Abgas-Strom hat einen im Vergleich zum Permeat verminderten Sauerstoff-Partialdruck und steigert dadurch die Fähigkeit der Membran, Sauerstoff aus dem Luftstrom zu entfernen. Dadurch kann - bei gleicher Verfahrensführung wie im Stand der Technik - erfindungsgemäß die Stickstoff-Ausbeute gesteigert  
 25 werden. Andererseits kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Energieersparnis von 30 % und mehr erzielt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Art der Zuleitung des Abgases im Gegenstrom, sodass das Gemisch aus Permeat und Abgas eine in seiner Strömungsrichtung zunehmende Sauerstoff-Partialdruckdifferenz im Vergleich zum lokal im Modul anfallenden Permeat aufweist und dadurch  
 30 die Fähigkeit der Membran, Sauerstoff aus dem Luftstrom zu entfernen, noch weiter gesteigert werden kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können an sich bekannte Vorrichtungen und Verfahrensparameter verwendet werden. Bei der Einleitung des Abgases sollte nur darauf geachtet werden, dass es zu keinen Kondensationsprozessen kommt. Beispielsweise sollte daher das  
 35 Abgas stets entweder über dem Säure-Taupunkt geführt werden oder aber eventuell im Abgasstrom vorhandene Säuren durch geeignete Filter entfernt werden. Die Temperatur des Abgases sollte natürlich auch so gewählt werden, dass die Membran nicht nachhaltig geschädigt wird. Vorzugsweise wird daher das Abgas derart konditioniert zugeleitet, dass der Taupunkt von eventuell im Abgasstrom vorhandenen Säuren oder von Wasserdampf nicht unterschritten wird und somit  
 40 keine Kondensationsprozesse auftreten können.

Vorzugsweise wird erfindungsgemäß das Abgas an jener Stelle im Membranmodul eingeleitet, an welcher der Sauerstoff-Gehalt des Abgases dem Sauerstoff-Gehalt des Permeats entspricht. Bei der bevorzugten Zuleitung des Abgases im Gegenstrom streicht das Abgas dann in Richtung zunehmender Sauerstoff-Partialdruckdifferenz an der Membran entlang und erhöht dadurch die  
 45 Triebkraft des Membranmoduls.

Besonders gut ist die Gesamt-Energiebilanz des erfindungsgemäßen Verfahrens natürlich dann, wenn das Abgas aus einem Verbrennungs-Motor eingeleitet wird, der im Zuge des Stickstoff-Gewinnungs-Verfahrens eingesetzt wird, insbesondere zur Komprimierung der Luft vor der Leitung über das Membranmodul. Damit kann eine - sonst völlig ungenutzte - Komponente wiederum im  
 50 Verfahren in effizienter Weise eingesetzt werden. Die im Zuge derartiger Verfahren häufig verwendeten Motoren sind Gas- oder Dieselmotoren. Vorzugsweise wird daher erfindungsgemäß das Abgas von einem Verbrennungsmotor eingeleitet, insbesondere von einem Gas- oder Dieselmotor.

Die Art und Natur des Abgases ist an sich nicht kritisch. Wesentlich ist nur, dass es Sauerstoff-arm ist, also einen geringeren Sauerstoff-Gehalt als Luft (21 %) aufweist. Im Prinzip sind daher alle  
 55 Abgase, die weniger als etwa 20 % Sauerstoff aufweisen, zur Verwendung im erfindungsge-

maßen Verfahren geeignet. Selbstverständlich sind aus Kostengründen möglichst billige Abgase einzusetzen, die auch an Ort und Stelle leicht und ökonomisch verfügbar sind. Daher kommen erfindungsgemäß Abgase mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,1% bis 18% bevorzugt zum Einsatz. Typische Abgase von Diesel- und Gasmotoren haben einen Sauerstoff-Gehalt von 7% bis 18%, insbesondere 10% bis 15%. Erfindungsgemäß sind aber auch Rauchgase aus anderen Verbrennungsprozessen einsetzbar. Auch können z.B. gereinigte Müllverbrennungsgase eingesetzt werden. Vorzugsweise sollten die Abgase säurefrei sein (z.B. durch einen Säure-Abscheidungsschritt). Bevorzugterweise haben die erfindungsgemäß einzuleitenden Abgase einen Sauerstoff-Gehalt von 1% bis 16%, insbesondere von 8% bis 15%.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft unter Verwendung eines Membranmoduls, welches einen Luftstrom in ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat trennt, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass im Membranmodul eine Permeat-seitige Abgas-Zuleitung vorgesehen ist.

Vorzugsweise weist die Vorrichtung weiters einen Kompressor auf, mit welchem die Luft vor der Leitung über das Membranmodul komprimiert wird, wobei der Kompressor durch einen Verbrennungsmotor angetrieben wird, dessen Abgas über eine Zuleitung Permeat-seitig in das Membranmodul einleitbar ist.

Damit können an sich bekannte und verwendete Vorrichtungen zur Gewinnung von Stickstoff in leichter Weise an das erfindungsgemäße Verfahren adaptiert werden, indem lediglich das Abgas des Kompressors über eine Zuleitung im Membranmodul eingeleitet wird. Damit muss das Filtermodul nur geringfügig geändert werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und der Zeichnungsfiguren, auf die sie selbstverständlich nicht eingeschränkt ist, näher erläutert.

Es zeigt:

Fig. 1: das Prozess-Fließbild eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2: Betrieb ohne Abgas im Permeatraum

Fig. 3: Betrieb mit Abgas im Permeatraum

Gemäß der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung wird das Feedgas (Luft (1)) über einen Kompressor (2) einem Membranmodul (3) zugeleitet. Das Retentat (Stickstoff-angereichert (4)) wird über ein Ventil (5) vom Membranmodul abgeleitet; das Permeat (Sauerstoff-angereichert (6)) wird mit Abgas (7) versetzt, wobei das Abgas vorzugsweise aus dem Kompressor (2) stammt.

Beispiel:

Vergleich des Betriebes ohne Abgas mit dem Betrieb mit Abgas

Betrieb ohne Abgas im Permeatraum

Ein Gaspermeationsmodul mit einer Sauerstoff-selektiven Hohlfasermembran auf Basis von Polyimid wurde bei einem konstanten Feed-seitigen Druck von 5 bar und konstantem Permeat-seitigen Druck von 1 bar (Atmosphärendruck) betrieben. Das Permeat wurde Gehäuse-seitig im Gegenstrom geführt. Durch Einstellen des Retentat-seitigen Ventils (5) wurde eine Sauerstoff-Restkonzentration von 1%, 2%, 3%, 4% bzw. 5% im Retentat erzielt. Für jeden dieser Betriebszustände wurde die Sauerstoff-Konzentration im Permeatraum an vier, gleichmäßig über die Länge des Moduls verteilten Positionen im Modul durch Einbringen eines Sauerstoff-Sensors gemessen. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind in Fig. 2, Betrieb ohne Abgas im Permeatraum, dargestellt. Position 1 ist dem Austrittspunkt des Permeats aus dem Modul am nächsten.

Betrieb mit Abgas im Permeatraum

Für den Betrieb mit Abgas im Permeatraum wurde ein Stickstoff-Sauerstoffgemisch bestehend aus 90% Stickstoff und 10% Sauerstoff bereitgestellt. Es wurde derselbe Gaspermeationsmodul mit einer Sauerstoff-selektiven Hohlfasermembran auf Basis von Polyimid (wie aus dem Versuch ohne Abgas im Permeatraum) bei einem konstanten Feed-seitigen Druck von 5 bar und konstantem Permeat-seitigen Druck von 1 bar (Atmosphärendruck) betrieben. Das Permeat wurde Gehäuse-seitig im Gegenstrom geführt. Zusätzlich wurde der beschriebene Abgasstrom Permeat-seitig an Position 1 (beim Betrieb mit einer Sauerstoff-Restkonzentration von 1% im Retentat), an Position 2 (beim Betrieb mit einer Sauerstoff-Restkonzentration von 2% im Retentat) bzw. an Position 4

(beim Betrieb mit Sauerstoff-Restkonzentrationen von 3%, 4% bzw. 5% im Retentat) zugeführt. Der Volumenstrom des zugeführten Abgases betrug das Zweifache des Retentatvolumenstromes. Durch Regelung des Retentat-seitigen Ventils (5) wurde je nach Abgas-Zuführposition eine Sauerstoff-Restkonzentration von 1%, 2%, 3%, 4% bzw. 5% im Retentat eingestellt. Für jeden dieser Betriebszustände wurde die Sauerstoff-Konzentration im Permeatraum an vier, gleichmäßig über die Länge des Moduls verteilten Positionen im Modul durch Einbringen eines Sauerstoff-Sensors gemessen. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind in Fig.3, Betrieb mit Abgas im Permeatraum, dargestellt. Position 1 ist dem Austrittspunkt des Permeats aus dem Modul am nächsten. Aus den gemessenen Volumenströmen wurde die Leistungssteigerung bei gleicher Sauerstoffkonzentration im Retentat (bezogen auf den Versuch ohne Abgas) berechnet (Tab. 1). Die Leistungssteigerung ist erwartungsgemäß bei einem Restsauerstoffgehalt von 5% im Retentat am größten und beträgt 32,6%.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Einstellung des Retentatventils (5) aus dem Versuch ohne Abgas im Permeatraum für die Sauerstoff-Restkonzentrationen von 1%, 2%, 3%, 4% bzw. 5% im Retentat beibehalten (gleiche Retentatvolumenströme wie ohne Abgas) und lediglich das oben beschriebene Abgas in den Permeatraum an den oben beschriebenen Positionen zugeführt.

Erwartungsgemäß wurde bei diesem Versuchsbetrieb eine Absenkung der Sauerstoff-Restkonzentration beobachtet (siehe Tab. 1). So konnte etwa für den Betriebspunkt von 5% Sauerstoff-Restkonzentration im Retentat ohne Abgas im Permeatraum eine Absenkung auf 3,3% Sauerstoff im Retentat mit Abgas im Permeatraum erzielt werden.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 und 3 sowie in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1: Leistungssteigerung durch Abgasbetrieb auf der Permeatseite von Gaspermeationsmodulen zur Anreicherung von Stickstoff aus Luft (Restsauerstoffgehalt im Abgas beträgt 10%)

Abgasbetrieb	Abgasstrom = 2 x Retentatvolumenstrom variable Abgaseinleitposition wie Diagramm				
Restsauerstoffgehalt	5,0%	4,0%	3,0%	2,0%	1,0%
Leistungssteigerung bei gleicher O <sub>2</sub> -Retentat-Konzentration	32,6%	30,4%	18,8%	5,4%	3,2%
Absenkung der O <sub>2</sub> -Restkonzentration bei gleichem Retentatstrom	3,3%	3,0%	2,6%	1,7%	0,9%

#### PATENTANSPRÜCHE:

- Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft unter Verwendung eines Permeationsmembranmoduls, welches einen Luftstrom in ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat trennt, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf der Permeat-Seite des Permeationsmembranmoduls ein Sauerstoff-armes Abgas eingeleitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas im Gegenstrom eingeleitet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas derart konditioniert zugeleitet wird, dass der Taupunkt von eventuell im Abgasstrom vorhandenen Säuren oder von Wasserdampf nicht unterschritten wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas an jener Stelle im Permeationsmembranmodul eingeleitet wird, an welcher der Sauerstoff-Gehalt des Abgases dem Sauerstoff-Gehalt des Permeats entspricht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas aus einem Verbrennungs-Motor eingeleitet wird, der im Zuge des Stickstoff-Gewinnungs-Verfahrens eingesetzt wird, insbesondere zur Komprimierung der Luft vor der Leitung über das Permeationsmembranmodul.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abgas von einem Verbrennungsmotor eingeleitet wird, insbesondere von einem Gas- oder Dieselmotor.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Abgas mit einem Sauerstoff-Gehalt von 0,1% bis 18%, vorzugsweise von 7% bis 18%, insbesondere von 10% bis 15%, eingeleitet wird.
- 10 8. Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft unter Verwendung eines Permeationsmembranmoduls, welches einen Luftstrom in ein Stickstoff-angereichertes Retentat und ein Sauerstoff-angereichertes Permeat trennt, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Permeationsmembranmodul eine Permeat-seitige Abgas-Zuleitung vorgesehen ist.
- 15 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Vorrichtung weiters einen Kompressor aufweist, mit welchem die Luft vor der Leitung über das Permeationsmembranmodul komprimiert wird, wobei der Kompressor durch einen Verbrennungsmotor angetrieben wird, dessen Abgas über eine Zuleitung Permeat-seitig in das Permeationsmembranmodul einleitbar ist.

20

### HIEZU 3 BLATT ZEICHNUNGEN

25

30

35

40

45

50

55

**Fig. 1**

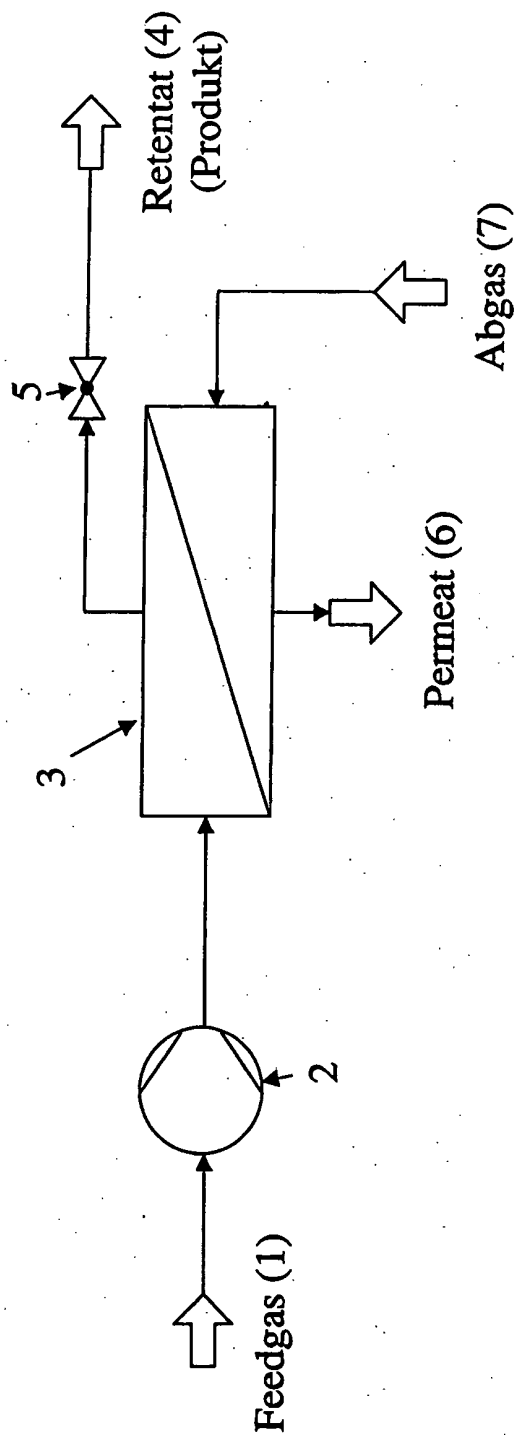


Fig.2: Betrieb ohne Abgas Im Permeatraum

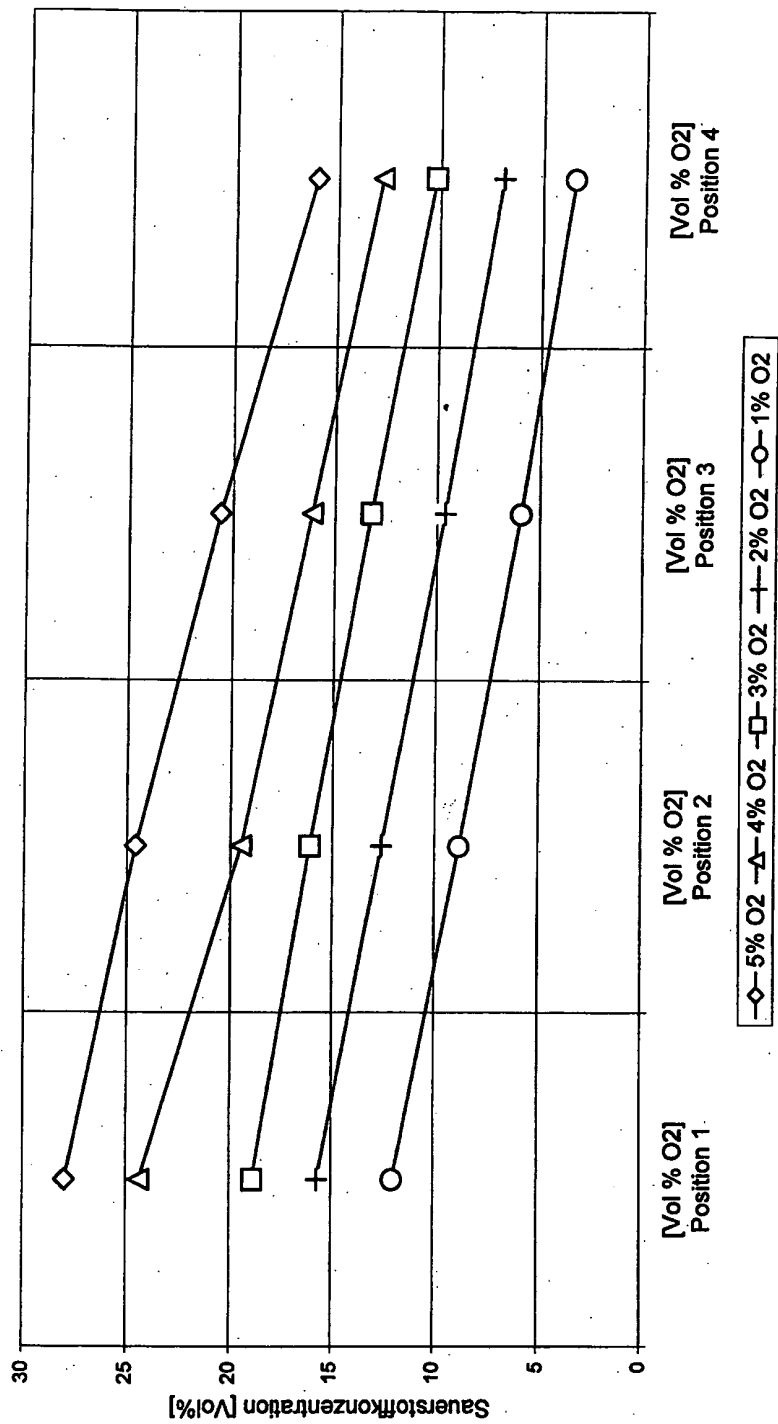


Fig.3: Betrieb mit Abgas im Permeatraum

