



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 248 745 A5

4(51) B 01 D 53/02
B 01 D 53/18
B 01 J 20/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 D / 293 565 6	(22)	11.08.86	(44)	19.08.87
(31)	P3528908.2	(32)	12.08.85	(33)	DE

(71) siehe (73)
 (72) Wiessner, Frank; Bolkart, Alfred, DE
 (73) Linde AG, 8023 Höllriegelskreuth, DE

(54) Druckwechseladsorptionsverfahren

(55) Verfahren Adsorption, Druckwechsel, Gas, Gemisch, Zerlegung, Komponente, Zwischendruck, Entspannung, Spülung.

(57) Es wird ein Druckwechseladsorptionsverfahren zum Zerlegen eines Gasgemisches vorgeschlagen, bei dem ein mit adsorbierbaren Komponenten beladener Adsorber zunächst auf einen Zwischendruck entspannt und dann bei diesem Zwischendruck einer ersten Spülung unterzogen wird, bevor eine weitere Entspannung auf den niedrigsten Verfahrensdruck und gegebenenfalls eine weitere Spülung erfolgt. Fig. 1

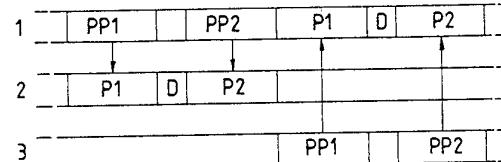


Fig.1

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Adsorptionsverfahren nach dem Druckwechselprinzip zum Zerlegen eines Gasgemisches, das mindestens zwei unterschiedlich stark adsorbierbare Komponenten enthält, bei dem während einer unter erhöhtem Druck betriebenen Adsorptionsphase adsorbierbare Komponenten selektiv an einem Adsorptionsmittel adsorbiert und ein an den adsorbier-ten Komponenten verarmter Gasstrom gewonnen wird und im Anschluß an eine Adsorptionsphase eine Druckabsenkung auf einen niedrigeren Druck erfolgt, wonach das Adsorptionsmittel durch Überleiten eines Spülgases bei niedrigem Druck regeneriert und danach wieder auf erhöhten Druck gebracht wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Gaszerlegung durch Druckwechseladsorption wird die druckabhängige Adsorptionskapazität eines Adsorptionsmittels ausgenutzt, indem bei einem relativ hohen Druck adsorbierbare Komponenten aus einem einen Adsorber durchströmenden Gasgemisch adsorbiert und während einer späteren Regenerierphase bei verringertem Druck wieder desorbiert werden. Zur Erleichterung bzw. Vervollständigung der Regeneration wird dabei im allgemeinen beim niedrigsten Verfahrensdruck ein Spülgas durch den Adsorber geführt, um dadurch den Partialdruck der zu desorbierenden Komponenten im Adsorber weiter abzusenken und desorbierte Anteile aus dem Adsorber auszuspülen. Bei einer solchen Verfahrensweise fällt neben dem Produktag, das die nicht adsorbierbaren Anteile enthält, ein aus desorbier-ten Komponenten und Spülgas bestehendes Restgas an.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, neben dem nicht adsorbierten Produktgas auch die adsorbierten Komponenten in möglichst reiner Form zu gewinnen. Dabei wird gemäß einem aus der DE-OS 2 604 305 bekannten Verfahren ein mit adsorbierbaren Komponenten beladener Adsorber zunächst mit dieser Komponente weiter aufgesättigt, um noch im Adsorber verbliebenes nicht adsorbierbares Gas zu verdrängen, und anschließend werden durch Druckabsenkung, vorzugsweise auf unteratmosphärischen Druck, desorbierende Komponenten als Sekundärprodukt gewonnen. Um dieses Sekundärprodukt nicht zu verunreinigen, wird bei diesem Verfahren kein Spülgas eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die vorgenannten Nachteile der bekannten Lösungen zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszustalten, daß neben einem Strom nicht adsorbierbarer Komponenten auch ein mit adsorbierbaren Komponenten angereicherter Strom gewonnen wird. Insbesondere liegt der Erfindung noch die weitergehende Aufgabe zugrunde, aus einem mindestens drei Komponenten enthaltenden Gasgemisch neben einem Strom nicht adsorbierbarer Komponenten auch einen mit einer stark adsorbierbaren Komponente angereicherten Strom zu gewinnen.

Diese Aufgaben werden dadurch gelöst, daß bei einem zwischen

- 3 -

dem Adsorptionsdruck und dem niedrigsten Entspannungsdruck liegenden Zwischendruck eine Spülung eines Adsorbers mit einem Spülgas erfolgt und während dieser Spülung vom Adsorber ein Gas abgezogen wird, das mit adsorbierbaren Komponenten angereichert ist, und daß nach Abschluß dieser Spülung der Druck auf den niedrigsten Entspannungsdruck abgesenkt und ein Restgas aus dem Adsorber abgezogen wird.

Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wird die übliche Desorption eines beladenen Adsorbers gewissermaßen in zwei Teilschritte zerlegt, wobei in einem ersten Schritt bei einem über dem niedrigsten Verfahrensdruck liegenden Druck eine Teildesorption unter Gewinnung eines desorbatreichen Stroms erfolgt. Dieser erste Teilschritt wird vor der vollständigen Desorption abgebrochen und anschließend die Desorption durch weitere Druckabsenkung vervollständigt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat nicht nur in vielen Fällen den Vorteil, daß ein desorbatreicher Strom unter erhöhtem Druck abgegeben werden kann, sondern erlaubt auch eine Gewinnung dieser Komponente in höherer Konzentration als bei der üblichen Spülung bei niedrigstem Verfahrensdruck.

In einer günstigen Weiterbildung der Erfindung erfolgt die Spülung im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung, da dann das desorbierte Gas vom Eintrittsende des Adsorbers abgezogen werden kann, also von dem Ende, an dem die stärkste Beladung vorliegt.

Die Desorption des Adsorbers kann nach der Spülung beim Zwischendruck durch die weitere Druckabsenkung allein vervoll-

- 4 -

ständigt werden. Es ist jedoch auch möglich, diese Desorption durch eine weitere Spülung bei niedrigstem Verfahrensdruck zu ergänzen.

Bei Druckwechseladsorptionsverfahren ist es üblich, die Beladung eines Adsorbers zu unterbrechen, bevor die Adsorptionsfront das Austrittsende des Adsorbers erreicht hat. Dies hat den Vorteil, daß die nachfolgende Entspannung des Adsorbers teilweise im Gleichstrom erfolgen kann, wobei die Adsorptionsfront weiter zum Austrittsende fortschreitet, jedoch noch kein oder ein unbedeutender Durchbruch der Adsorptionsfront erfolgt. Bevor wesentliche Mengen an adsorbierbaren Komponenten aus dem Austrittsende des Adsorbers austreten, wird die Entspannung üblicherweise im Gegenstrom fortgesetzt. Bei Anwendung der Erfindung auf ein solches Verfahren ist es günstig, die erfindungsgemäße Spülung bei einem Zwischendruck nach Beendigung der Gleichstromentspannung und vor der Gegenstromentspannung durchzuführen. Der Zwischendruck liegt in typischer Weise wesentlich unter dem Adsorptionsdruck und näher am niedrigsten Verfahrensdruck als am Adsorptionsdruck. Typische Adsorptionsdrücke liegen im Bereich von 15 bis 30 bar, während der niedrigste Verfahrensdruck üblicherweise zwischen einem Grobvakuum von beispielsweise 50 Torr und 2 bar, insbesondere bei näherungsweise Atmosphärendruck liegt. Bei solchen Verfahren ist es günstig, den Zwischendruck etwa 1 bis 6 bar über dem niedrigsten Verfahrensdruck zu legen.

Zur Lösung der weitergehenden Aufgabe wird gemäß der Erfindung von einem mindestens drei unterschiedlich stark adsorbierbare Komponenten enthaltenden Gasgemisch ausgegangen, so

daß nach Abschluß einer Adsorptionsphase mindestens zwei adsorbierbare Komponenten an das Adsorptionsmittel gebunden sind. Die Beladung des Adsorbers weist in einem solchen Fall zwei unterschiedliche Zonen auf, nämlich eine dem Eintrittsende des Adsorbers benachbarte Zone, in der die am stärksten adsorbierbare Komponente angereichert ist und eine daran anschließende Zone, in der die schwächer adsorbierbare Komponente angereichert ist. Bei einer derartigen Konstellation ist es erfindungsgemäß vorgesehen, daß während der beim Zwischendruck erfolgenden Spülung ein mit der am stärksten adsorbierbaren Komponente angereichertes Gas abgezogen wird. Die Spülung erfolgt dabei im Gegenstrom und wird zweckmäßig beendet, bevor wesentliche Anteile der schwächer adsorbierbaren Anteile aus dem Adsorber austreten.

Die im Anschluß an die Spülung erfolgende weitere Entspannung auf den niedrigsten Verfahrensdruck kann bei dieser Variante ebenfalls im Gegenstrom durchgeführt werden, in manchen Anwendungsfällen ist es jedoch auch günstig, sie im Gleichstrom vorzunehmen.

In einer besonderen Ausgestaltung der weiteren Entspannung erfolgt sie für den Teil des Adsorbers, der im wesentlichen mit der am stärksten adsorbierbaren Komponente beladen ist, im Gleichstrom und für den Teil des Adsorbers, der im wesentlichen mit einer weniger stark adsorbierbaren Komponente beladen ist, im Gegenstrom. Dies kann beispielsweise dadurch gewirkt werden, daß im Adsorber ein Mittelabgriff vorgesehen ist, der ungefähr in Höhe der Adsorptionsfront für die am stärksten adsorbierbare Komponente nach Beendigung einer Ad-

- 6 -

sorptionsphase angeordnet ist. Zur Durchführung dieser Verfahrensvariante ist es auch möglich, den Adsorber in zwei hintereinander geschaltete Teildesorber zu unterteilen, von denen der erste nach Abschluß einer Adsorptionsphase im wesentlichen nur mit der stärker adsorbierbaren Komponente und der zweite im wesentlichen nur mit der schwächer adsorbierbaren Komponente beladen ist. Bei einer solchen Unterteilung des Adsorptionsmittels auf zwei Behälter kann es jedoch auch günstig sein, im Anschluß an die Spülung nur den zweiten Behälter weiter auf den niedrigsten Verfahrensdruck zu entspannen, während der erste Behälter auf dem Zwischendruck verbleibt.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung kann die Spülung beim Zwischendruck mit einem Spülgas erfolgen, das aus der schwächer adsorbierbaren Komponente besteht.

Es versteht sich von selbst, daß unter dem vorstehend häufig gebrauchten Begriff Komponente nicht immer nur eine einzelne Gaskomponente verstanden werden kann, sondern das es sich dabei gegebenenfalls auch um Gruppen einzelner Bestandteile handeln kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich bei einer Vielzahl von Zerlegungsprozessen einsetzen. Beispielsweise eignet es sich für die Gewinnung von Ammoniaksynthesegas aus einem Gemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid, wobei neben einem Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch im für die Ammoniaksynthese geeigneten stöchiometrischen Verhältnis auch eine kohlendioxidreiche Fraktion gewonnen werden soll, oder

für die Zerlegung von Raffineriegasen, die im wesentlichen Wasserstoff, leichte Kohlenwasserstoffe und höhere Kohlenwasserstoffe enthalten und bei denen neben einer wasserstoffreichen Fraktion auch eine heizwertreiche Fraktion höherer Kohlenwasserstoffe bei erhöhtem Druck gewonnen werden soll.

Die Erfindung ist nicht auf ein spezielles Adsorptionsverfahren beschränkt, sondern läßt sich bei allen üblichen Adsorptionsverfahren mit einer beliebigen Anzahl von Adsorbern, beispielsweise zwischen 3 und 12 Adsorbern, anwenden.

Ausführungsbeispiele

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand eines Beispiels und unter Verwendung der in den Figuren 1 und 2 schematisch angedeuteten Ausführungsbeispiele erläutert.

Ein aus drei Komponenten A, B und C bestehendes Gasgemisch wird in einer Druckwechseladsorptionsanlage so zerlegt, daß die am stärksten adsorbierbare Komponente C völlig adsorbiert und die schwächer adsorbierbare Komponente B teilweise adsorbiert wird und ein Produktstrom, der die am schwächsten adsorbierbare Komponente A sowie einen Teil der Komponente B enthält, während einer Adsorptionsphase vom Austrittsende eines Adsorbers abgezogen wird. Nach Beendigung einer Adsorptionsphase ist der dem Eintrittsbereich eines Adsorbers benachbarte Bereich mit der Komponente C und der nachfolgende Bereich wenigstens teilweise mit der Komponente B beladen. Die Komponente A ist daneben auch noch im Adsorber enthalten, jedoch im wesentlichen nur in den Hohlräumen zwischen den

Partikeln des Adsorptionsmittels. Der beladene Adsorber wird nun zunächst im Gleichstrom von einem Adsorptionsdruck, beispielsweise 25 bar, entspannt, wobei ein die Komponenten A und B enthaltendes Entspannungsgas abgezogen wird. Das Gleichstromentspannungsgas wird während mehrerer Takschritte abgezogen, wobei zunächst ein Druckausgleich mit gegebenenfalls mehreren, aufzudrückenden Adsorbern erfolgt und schließlich Entspannungsgas zum Spülen anderer Adsorber eingesetzt wird. Bei Erreichen des Enddruckes der Gleichstromentspannung, beispielsweise bei einem Druck von 4 bar, wird aus einem anderen, gerade eine Gleichstromentspannungsphase durchlaufenden Adsorber ein Spülgas in das Austrittsende des Adsorbers eingeleitet und vom Eintrittsende ein mit desorbierten Komponenten angereicherter Gasstrom abgezogen. Diese Spülung beim Zwischendruck wird so lange fortgeführt, bis der größte Teil der Komponente C aus dem Adsorber ausgespült ist, wonach eine Gegenstromentspannung des Adsorbers auf den tiefsten Verfahrensdruck, beispielsweise 1,5 bar erfolgt. Bei diesem Druck wird dann vorzugsweise eine weitere Spülung mit aus einem anderen Adsorber abgezogenem Entspannungsgas vorgenommen, wobei die Regenerierung des Adsorbers vervollständigt wird. Nach Beendigung der Spülung erfolgt das Aufdrücken des Adsorbers in üblicher Weise durch gegebenenfalls mehrstufigen Druckausgleich mit zu entspannenden Adsorbern sowie einem letzten Aufdrücken auf den Adsorptionsdruck durch Einleiten von Rohgas oder Produktgas.

Da die Komponente B ihrerseits vom Adsorptionsmittel adsorbiert wird, das durch Gleichstromentspannung anderer Adsorber gewonnene Spülgas aber einen relativ hohen Anteil an der Kom-

- 9 -

ponente B hat (der insbesondere bei abnehmenden Druck des das Entspannungsgas abgebenden Adsorbers zunimmt), ist es günstig, während der zweiten Spülung das mit desorbierten Komponenten beladene Spülgas aus dem mittleren Bereich des Adsorbers abzuziehen. Hierdurch wird vermieden, daß der zuvor bei der Zwischendruck-Spülung von der Komponente C weitgehend befreite Teil des Adsorbers in größerem Umfang mit der Komponente B beladen wird.

Die schematischen Figuren 1 und 2 sind Ausschnitte aus einem Takschema für ein Adsorptionsverfahren mit einer zunächst beliebigen Anzahl von Adsorbern, wobei lediglich die erfindungswesentlichen Taktschritte dargestellt sind. Gemäß Fig. 1 sind drei Adsorber an den erfundungsgemäßen Taktschritten beteiligt. Der Adsorber 1, der nach Beendigung einer Adsorptionsphase bereits einige Gleichstromentspannungsphasen durchlaufen haben kann, wird während eines Taktes PP1 mit einem Adsorber 2 verbunden, der gerade eine Spülphase P1 durchläuft. Nach Beendigung dieser Phase wird die Verbindung zwischen den Adsorbern unterbrochen und der Adsorber 2 im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung entspannt D. Der Adsorber 1 kann während dieser Phase entweder eine weitere Gleichstromentspannungsphase durchlaufen oder auch in dem Zustand verharren, der zum Abschluß der Phase PP1 erreicht war. Dies hängt im Einzelnen von der Wahl des jeweiligen Adsorptionsverfahrens ab. Nachdem der Adsorber 2 seine Gegenstromentspannungsphase D beendet hat, wird er wieder mit dem Adsorber 1 verbunden, der in einer weiteren Gleichstromentspannungsphase PP2 betrieben wird und Spülgas für den in einer beim tiefsten Verfahrensdruck betriebenen Spülphase P2 lie-

- 10 -

fert. Während der Adsorber 2 nach Abschluß der Spülphase P2 in üblicher Weise wieder aufgedrückt wird, hat Adsorber 1 nach Abschluß der Phase PP2 den Zwischendruck erreicht, bei dem eine erste Spülung mit Gleichstromentspannungsgas aus dem Adsorber 3, der gerade eine Phase PP1 durchläuft, erfolgt. Im Anschluß daran wird der Adsorber 1 im Gegenstrom auf den niedrigsten Verfahrensdruck entspannt (D) und dann mit weiterem Spülgas aus dem Adsorber 3, der dann seine Phase PP2 durchläuft, gespült P2.

Während in diesem Beispiel beide Spultakte durch ein aus dem gleichen Adsorber anfallendes Gleichstromentspannungsgas bewirkt werden, ist es selbstverständlich auch möglich, das hierzu Entspannungsgase aus verschiedenen Adsorbern herangezogen werden.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel ist auf die Spülung beim niedrigsten Verfahrensdruck verzichtet worden, da durch die Gegenstromentspannungsphase D bereits eine ausreichende Desorption erfolgt. Das Taktschema gemäß Fig. 1 vereinfacht sich im wesentlichen dadurch, daß die Taktschritte P2 bzw. PP2 entfallen und nur die Spülphase P und die Phase PP verbleiben.

Adsorptionsverfahren nach dem DruckwechselprinzipPatentansprüche

1. Adsorptionsverfahren nach dem Druckwechselprinzip zum Zerlegen eines Gasgemisches, das mindestens zwei unterschiedlich stark adsorbierbare Komponenten enthält, bei dem während einer unter erhöhtem Druck betriebenen Adsorptionsphase adsorbierbare Komponenten selektiv an einem Adsorptionsmittel adsorbiert und ein an den adsorbierten Komponenten verarmter Gasstrom gewonnen wird und im Anschluß an eine Adsorptionsphase eine Druckabsenkung auf einen niedrigeren Druck erfolgt, wonach das Adsorptionsmittel durch Überleiten eines Spülgases bei niedrigem Druck regeneriert und danach wieder auf erhöhten Druck gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem zwischen dem Adsorptionsdruck und dem niedrigsten Entspannungsdruck liegenden Zwischendruck eine Spülung eines Adsorbers mit einem Spülgas erfolgt und während dieser Spülung vom Adsorber ein Gas abgezogen wird, das mit adsorbierbaren Komponenten angereichert ist, und daß nach Abschluß dieser Spülung der Druck auf den niedrigsten Entspannungsdruck abgesenkt und ein Restgas aus dem Adsorber abgezogen wird.
2. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung erfolgt.
3. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim niedrigsten Entspannungsdruck eine

weitere Spülung des Adsorbers erfolgt.

4. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber im Gleichstrom auf den Zwischendruck entspannt wird.
5. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber nach Abschluß der Spülung im Gegenstrom entspannt wird.
6. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch mindestens drei unterschiedlich stark adsorbierbare Komponenten enthält und daß während der beim Zwischendruck erfolgenden Spülung ein mit der am stärksten adsorbierbaren Komponente angereichertes Gas abgezogen wird.
7. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung im Gegenstrom erfolgt und beendet wird, bevor wesentliche Anteile der schwächer adsorbierbaren Anteile aus dem Adsorber austreten.
8. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Abschluß der Spülung erfolgende Entspannung im Gleichstrom durchgeführt wird.
9. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet daß die nach Abschluß der Spülung erfolgende Entspannung so durchgeführt wird, daß sie für den Teil des Adsorbers, der im wesentlichen mit der am stärksten adsorbier-

baren Komponente beladen ist, im Gleichstrom und für den Teil des Adsorbers, der im wesentlichen mit einer weniger stark adsorbierbaren Komponente beladen ist, im Gegenstrom erfolgt.

10. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber in zwei voneinander getrennten Behältern so unterteilt ist, daß nach Abschluß einer Adsorptionsphase der erste Behälter im wesentlichen mit der am stärksten adsorbierbaren Komponente und der zweite Behälter im wesentlichen mit der schwächer adsorbierbaren Komponente beladen ist, und daß nach der Spülung nur der zweite Behälter weiter auf den niedrigsten Verfahrensdruck entspannt wird.
11. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die schwächer adsorbierbare Komponente als Spülgas verwendet wird.
12. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der Spülung um 1 bis 6 bar über dem niedrigsten Verfahrensdruck liegt.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

- 14 -

248 745

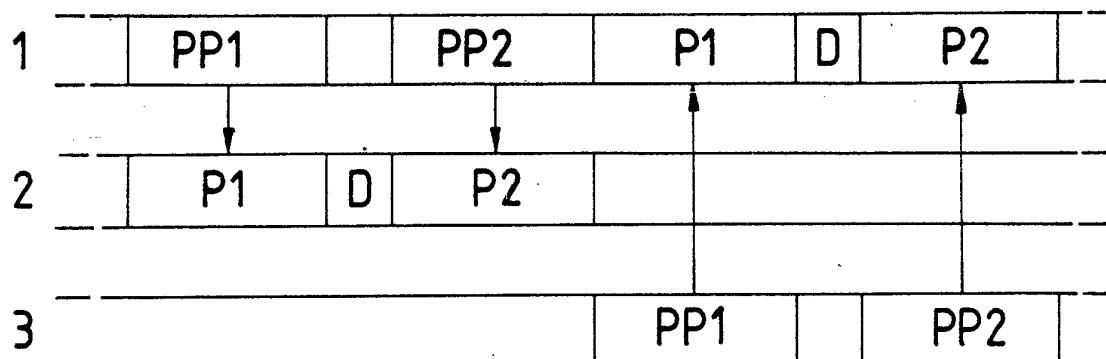


Fig.1

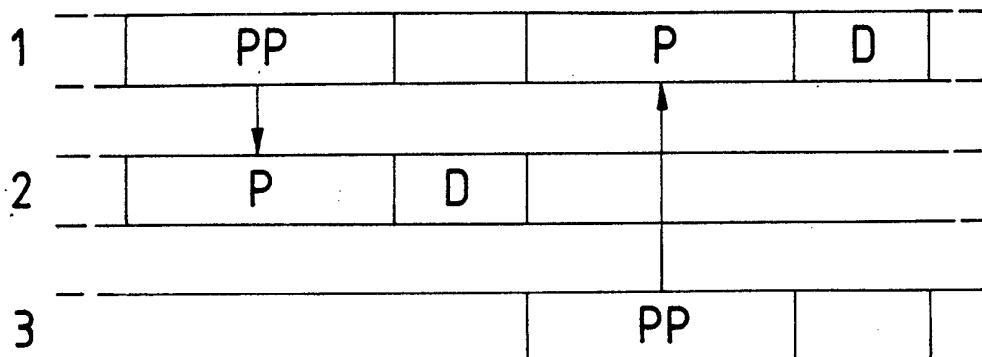


Fig.2

11 Aug 1936 * 300700