



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 535 T2 2004.06.03**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 894 521 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 535.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 401 299.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.05.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.02.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/04**

B01D 53/047

(30) Unionspriorität:

9709513 25.07.1997 FR

(73) Patentinhaber:

**L'Air Liquide, S.A. a Directoire et Conseil de
Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des
Procédés Georges Claude, Paris, FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, IT, NL

(72) Erfinder:

**Monereau, Christian, 75011 Paris, FR; Rouge,
Dominique, 92240 Malakoff, FR; Derive, Nathalie,
75010 Paris, FR; Montfort, Christophe, 78530 Buc,
FR**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Regelung von einem Druckwechseladsorptionsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Druckwechseladsorptionsverfahren zur Trennung eines im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasstroms, wie z. B. Luft, durch bevorzugte Adsorption von Stickstoff an einem Adsorptionsmittel, wie einem Zeolith, zur Herstellung von Sauerstoff oder einem sauerstoffangereicherten, d. h. stickstoffabgereicherten, Gasstrom.

[0002] Sauerstoff ist ein Gas von großem industriellem Interesse, da er auf den verschiedensten technischen Gebieten in vielfältiger Weise Anwendung findet, zum Beispiel in der Stahl-, Glas- oder Papierherstellung, der Medizin, dem Metallschweißen, der Verbrennung oder der Sanierung.

[0003] Eine der derzeit angewandten Techniken zur Gewinnung von Sauerstoff wird als Druckwechseladsorptionsverfahren (PSA-Verfahren, PSA = Pressure Swing Adsorption) bezeichnet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter PSA-Verfahren nicht nur eigentliche PSA-Verfahren, sondern auch analoge Verfahren, wie Vakuumwechseladsorptionsverfahren (VSA-Verfahren, VSA = Vacuum Swing Adsorption) oder MP-SA-Verfahren (MPSA = Mixed Pressure Swing Adsorption), zu verstehen.

[0004] Gemäß dieser PSA-Technik erfolgt die Abtrennung des in einem im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasgemisch, wie z. B. Luft, enthaltenen Sauerstoffs von diesem Gasgemisch durch Adsorption des Stickstoffs an einem Material, das bevorzugt Stickstoff adsorbiert, wobei die Adsorption des Stickstoffs durch Variation des Drucks in der das adsorbierende Material enthaltenden Trennzone erfolgt; der nicht oder wenig adsorbierte Sauerstoff wird am Ausgang der Trennzone zurückgewonnen.

[0005] Derartige PSA-Verfahren sind im Stand der Technik bereits vielfach beschrieben worden. Schematisch umfaßt ein PSA-Verfahren immer:

- einen Schritt der selektiven Adsorption von Stickstoff an einem Adsorptionsmittel bei einem als "hoher Druck" bezeichneten Adsorptionsdruck;
- einen Schritt der Desorption des durch das Adsorptionsmittel gebundenen Stickstoffs bei einem unter dem Adsorptionsdruck liegenden, als "niedriger Druck" bezeichneten Desorptionsdruck;
- einen Schritt der erneuten Druckbeaufschlagung der das Adsorptionsmittel enthaltenden Trennzone durch Übergang von dem niedrigen Druck zu dem hohen Druck;

wobei der anfallende Sauerstoff während der Stickstoffadsorptionsphase zurückgewonnen wird.

[0006]

[0007] Hieraus ist leicht ersichtlich, daß die Effizienz der Trennung des Gasgemischs von zahlreichen Parametern abhängt, beispielsweise dem hohen Druck, dem niedrigen Druck, der Art des Adsorptionsmittels und dessen Affinität für die zu trennenden Verbindungen, der Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemischs, der Adsorptionstemperatur des zu trennenden Gemischs, der Größe und Form der Adsorptionsmittelschüttelchen, der Zusammensetzung dieser Schüttelchen und dem sich im Inneren der Adsorptionsmittelschüttung einstellenden Temperaturgradienten.

[0008] Bisher konnte keine allgemeine Verhaltensgesetzmäßigkeit ermittelt werden, da es sehr schwierig ist, diese verschiedenen Parameter zueinander in Beziehung zu setzen.

[0009] So wird in der US-A-3,140,933 ein PSA-Verfahren mit einem durch Lithium ausgetauschten Zeolith X beschrieben, aber es werden weder die Einspeisungstemperatur noch die bevorzugten Arbeitsbereiche für den Adsorptionsdruck (hoher Druck) oder Desorptionsdruck (niedriger Druck) angegeben.

[0010] Ganz ähnlich wird in der EP-A-0667183 ein PSA-Verfahren mit einem durch 50 bis 95% Lithiumkationen und 4 bis 50% dreiwertigen Kationen ausgetauschten Zeolith X beschrieben. Auch hier wird kein bevorzugter Bereich für die Einspeisungstemperatur, den Adsorptionsdruck und den Desorptionsdruck angegeben.

[0011] Andererseits gibt es Druckschriften, die hinsichtlich des Temperaturparameters mehr oder weniger widersprüchlich sind.

[0012] So wird in der US-A-3,973,391 ein PSA-Verfahren beschrieben, bei dem die Temperaturvariationen in den Adsorptionsmittelschüttungen durch Erwärmen der Schüttung mit Hilfe einer externen Wärmequelle abgeschwächt werden.

[0013] Im Gegensatz dazu wird in der US-A-5,169,413 ein PSA-Verfahren beschrieben, bei dem die Adsorptionsmittelschüttung mit Hilfe eines internen Kühlsystems auf eine unterhalb der Umgebungstemperatur liegende Temperatur abgekühlt wird. Die Lehre dieser Druckschrift steht somit im Widerspruch zu derjenigen der vorhergehenden Druckschrift.

[0014] Darüber hinaus wird in anderen Druckschriften betont, daß man das PSA-Verfahren im zeitlichen Verlauf regeln muß.

[0015] So wird in der US-A-5,529,607 ein PSA-Verfahren mit mindestens 2 Adsorptionsmittelschüttungen beschrieben, bei dem man in regelmäßigen Zeitabständen die Absolutdifferenz zwischen der Sauerstoffkonzentration in dem von einer der Schüttungen desorbierten Stickstoff und der Sauerstoffkonzentration in dem von der anderen Schüttung desorbierten Stickstoff bestimmt und in regelmäßigen Zeitabständen die Dauer und

den Zeitpunkt des Spülens so einstellt, daß die Absolutdifferenz verringert wird, wobei der Zeitabstand bezüglich einer vorher festgelegten Dauer oder einer maximalen Sauerstoffkonzentration in dem Stickstoff definiert wird.

[0016] Darüber hinaus lehrt die US-A-5,407,465 ein PSA-Verfahren mit mindestens 2 Adsorptionsmittelschüttungen, das in Abhängigkeit von der Bestimmung der Variationen des Temperaturprofils in den Adsorptionsmittelschüttungen geregelt wird; mit diesem Verfahren werden die Probleme einer übermäßigen oder unzureichenden Spüldauer ausgeschaltet.

[0017] Außerdem wird in der US-A-5,258,056 ein PSA-Verfahren vorgeschlagen, das durch Bestimmung eines Referenzsignals und Vergleich dieses Signals mit einem vorgegebenen Wert zur Ableitung eines Ventilsteuersignals zwecks Regulierung des Einspeisungsstroms des in das System eintretenden Gases geregelt wird.

[0018] Das durch den Einfluß von Variationen der Umgebungstemperatur auf die Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit gestellte Problem kann jedoch mit keiner dieser Druckschriften gelöst werden; unter Umgebungsluft versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Inneren eines Gebäudes oder einer gegebenenfalls erhitzten Kammer enthaltene Luft oder Außenluft, d. h. Luft unter Atmosphärenbedingungen, die als solche eingesetzt oder gegebenenfalls vorbehandelt wird.

[0019] So ist es bekannt, daß die Einzugstemperatur der Einrichtung, d. h. die Temperatur der von dem den oder die Adsorber speisenden Verdichter eingezogene Umgebungsluft, je nach Jahreszeit, geographischem Standort der PSA-Einheit und allgemeiner dem an diesem Standort herrschenden Klima beträchtlich variiert.

[0020] Derartige Fluktuationen der Einzugstemperatur führen zu starken Variationen der Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit im Lauf des Jahres, die in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur mehr oder weniger stark abnimmt.

[0021] Eine Lösung zur Bewältigung dieses Problems der Fluktuation der Einzugstemperatur bestünde in der Regulierung der Einzugstemperatur, d. h. der Temperatur der in die Adsorber eingespeisten Luft, indem man beispielsweise zwischen der Luftverdichtungsquelle und den Adsorbern einen oder mehrere Wärmetauscher anordnet, um die bereits durch die Verdichtung erwärmte Einzugsluft zu erwärmen bzw. abzukühlen und so die Einspeisung von Luft mit einer geregelten Einspeisungstemperatur in die Adsorber zu gewährleisten.

[0022] In der GB-A-2013101 wird ein im PSA-Modus betriebener Sauerstoffgenerator für Flugzeuge beschrieben, in dem eine Temperaturregelung durchgeführt wird.

[0023] Die US-A-4,614,525 lehrt darüber hinaus ein PSA-Verfahren zur Produktion von Sauerstoff, bei dem durch Verwendung von angepaßten Vakuumpumpen, insbesondere zwei in Serie geschalteten, in ihrem Saugvermögen unterschiedlichen Vakuumpumpen, eine Verringerung des Energieverbrauchs erreicht wird.

[0024] Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die alleinige Regelung der Einspeisungstemperatur unzureichend bleibt, da die Einzugstemperatur der den Verdichter speisenden Luft die in die Adsorber eingespeiste Stoffmenge, d. h. die Gasmenge, und folglich die in den Adsorbern herrschenden Drücke und dadurch die Leistungsfähigkeit des PSA-Verfahrens insgesamt beeinflußt.

[0025] Mit anderen Worten ist unter ansonsten gleichen Bedingungen die von dem Verdichter eingezogene Luftmenge beispielsweise bei einer Umgebungstemperatur kleiner 0°C nicht gleich der beispielsweise bei einer Umgebungstemperatur von etwa 30°C von dem Verdichter eingezogenen Luftmenge.

[0026] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Lösung dieses Problems ungewollter Variationen der Leistungsfähigkeit des PSA-Verfahrens aufgrund von Fluktuationen der Umgebungstemperatur durch Bereitstellung eines Regelungsmodus, mit dem man weitgehend äquivalente Leistungsfähigkeiten von PSA-Verfahren, vorzugsweise VSA-Verfahren, beibehalten kann und das unabhängig von der Temperatur der Einzugsluft in technischem Maßstab leicht durchzuführen ist und eine Verringerung der Sauerstoffproduktionskosten erlaubt.

[0027] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Druckwechseladsorptionsverfahren zur Trennung eines Gasstroms, der im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthält, durch bevorzugte Adsorption von Stickstoff bis zu einem hohen Adsorptionsdruck an mindestens einer Schüttung eines Adsorptionsmittels in mindestens einer Trennzone, wobei das Adsorptionsmittel vorzugsweise Stickstoff adsorbiert und jede Adsorptionsmittelschüttung aufeinanderfolgenden Trennzyklen unterworfen wird, wobei jeder Trennzyklus mindestens:

- eine Einspeisungsphase, in der man den Gasstrom bei einer Einspeisungstemperatur (TEinsp) mit Übergang vom niedrigen Desorptionsdruck zum hohen Adsorptionsdruck in die Trennzone einleitet,
- eine Spülphase, in der man den an dem Adsorptionsmittel adsorbierten Stickstoff bis zu einem unter dem hohen Adsorptionsdruck liegenden niedrigen Desorptionsdruck desorbiert, aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei außerdem auch noch die Einspeisungstemperatur (TEinsp) des zu trennenden Gasstroms, wie etwa Luft, reguliert und den hohen Adsorptionsdruck einstellt, wobei die Einstellung des hohen Adsorptionsdrucks dadurch erfolgt, daß man in die Einspeisungsphase eine Totzeit variabler Länge X einführt.

[0028] Je nach gewählter Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren ein oder mehrere der folgenden Merkmale aufweisen:

- man hält den hohen Druck weitgehend bei einem vorher festgelegten Drucksollwert,
- man hält die Einspeisungstemperatur T_{Einsp} weitgehend bei einem vorher festgelegten Temperatursollwert,
- man wählt eine Anfangstotzeit der Länge X_0 , wobei:

$$X_0 = d \cdot \frac{(T_{Einzugmax}) - 1}{T_{Einzugo}}$$

worin:

- d für die Dauer der Einspeisung des zu trennenden Gasstroms in die Trennzone steht,
- $T_{Einzugmax}$ für die maximale Einzugstemperatur (in K) des Gasstroms, auf die die PSA-Einheit an dem betrachteten Standort ausgelegt ist, steht,
- $T_{Einzugo}$ für die mittlere Einzugstemperatur (in K) des Gasstroms an dem betrachteten Standort steht,
- der hohe Adsorptionsdruck liegt zwischen 10^5 Pa und 10^6 Pa und vorzugsweise bei etwa $1,4 \cdot 10^5$ Pa,
- die Einspeisungstemperatur (T_{Einsp}) liegt zwischen 10°C und 60°C und vorzugsweise zwischen 25°C und 45°C ,
- die maximale Einzugstemperatur ($T_{Einzugmax}$) liegt zwischen 288 K und 333 K,
- die mittlere Einzugstemperatur ($T_{Einzugo}$) liegt zwischen 273 K und 303 K,
- die Einspeisungsdauer (d) ist kleiner gleich 45 Sekunden,
- es handelt sich bei dem zu trennenden Gasstrom um Luft,
- das Adsorptionsmittel wird unter Zeolithen X oder A ausgewählt, und vorzugsweise sind mindestens 50% der AlO_2 -Einheiten des Zeoliths mit Kationen aus der Gruppe bestehend aus Kationen des Calciums, Lithiums, Zinks, Kupfers, Mangans, Magnesiums, Nickels und aller Alkali- und Erdalkalimetalle assoziiert.

[0029] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Durchführung eines PSA-Verfahrens zur Trennung eines Gasstroms, der im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthält, wie des oben beschriebenen Verfahrens, mit Mitteln zur Regulierung der Einspeisungstemperatur (T_{Einsp}) und Mitteln zur Einstellung des hohen Adsorptionsdrucks.

[0030] Vorzugsweise enthält die Vorrichtung außerdem Steuermittel zur Regulierung der Einspeisungstemperatur (T_{Einsp}) um einen vorher festgelegten Temperatursollwert und/oder der Länge der Totzeit X um einen vorher festgelegten Längensollwert.

[0031] Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Vorrichtung 1 bis 3 Trennzonen oder Adsorber auf.

[0032] Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher beschrieben, die lediglich der Erläuterung dienen und die Erfindung in keiner Weise einschränken sollen.

Beispiele

[0033] Die in den folgenden Beispielen angegebenen Ergebnisse wurden mit Hilfe eines geeigneten Simulationsprogramms (in adiabatischem Modus) simuliert.

[0034] Die Simulation erfolgte mit Hilfe eines Programms, das auf den Prinzipien der Massenerhaltung, der Enthalpieerhaltung und der Impulserhaltung beruht und das zur Bewertung der Kinetik der Feststoff-Gas-Transporte in der Adsorptionsmittelmasse das "Linear Driving Force"-Modell verwendet (siehe "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons, 1984; D. M. Ruthven, S. 242–243; oder "Pressure Swing Adsorption", VCS Publishers, 1994, S. 58–61). Derartige Simulationsmodelle werden insbesondere in Pressure Swing Adsorption, Ruthven, Farooq und Knaebel, VCH Publishers, 1994, Seiten 172–209; und in Fluid Flow Through Packed Columns, S. Ergun, Chem. Engr. Prog., 48(2), 89 (1952), beschrieben. Die Lösung der Gleichungen kann ihrerseits beispielsweise mit Hilfe des Programms DIVPAG der Bibliotheque Mathematique IMSL (International Mathematical & Statistical Library) von der Firma MicrosoftTM oder dem Programm ADSIM von der Firma AspentechTM erfolgen. Der Fachmann ist ohne weiteres imstande, unter den zahlreichen marktgängigen Programmen ein adäquates Simulationsprogramm auszuwählen und die obigen Daten einzugeben. Gegebenenfalls kann man auch auf den Aufsatz von D. G. Hartzog und S. Sircar; Adsorption, 1, 133–151 (1995), Sensitivity of PSA Process Performance to Input Variables, zurückgreifen, in dem ein ähnliches Programm beschrieben wird.

[0035] In allen folgenden Beispielen handelt es sich bei dem zu trennenden, im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasgemisch um Luft.

[0036] Außerdem wurde die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen PSA-Verfahrens bei allen folgenden Beispielen auf die gleiche Art und Weise bewertet, nämlich durch Simulation und unter Verwendung der folgenden Beziehungen.

[0037] Der Index der spezifischen Energie (SE) ist durch die folgende Formel gegeben (bei 20°C und einer

relativen Luftfeuchte von 70%):

SE =

$$ES = \frac{(1 - \frac{R}{t} \cdot 0,2096 + 0,0166) \cdot \int \frac{KW(\Delta P) \cdot dt}{\text{Zyklus}} \cdot 1}{R \cdot 0,2096 \cdot \int \frac{Q(\Delta P) \cdot PEinz \cdot 273 \cdot dt}{\text{Zyklus}} \cdot 1,013 \cdot TEinz} \cdot 0,95 \cdot 0,98$$

worin:

- R für die Ausbeute (%) steht;
 - t für den Sauerstoffgehalt des Produktgases steht;
 - ΔP für den Druckunterschied zwischen dem Einzugsdruck ($PEinz$) und dem Ausgangsdruck ($PAusg$) der Einrichtungen, d. h. der Vakuumpumpe und des Luftverdichters, steht.
- [0038] Die für die Berechnung angenommenen Druckverluste betragen 1500 Pa (bis 10^5 Pa) am Einzug des Luftverdichters, 4000 Pa (bis 10^5 Pa) am Ausgang des Luftverdichters, 2000 Pa (bis 10^5 Pa) am Einzug der Vakuumpumpe und 1500 Pa (bis 10^5 Pa) am Ausgang der Vakuumpumpe;
- Kw steht für die Momentankraft an der Welle und Q für den Momentandurchsatz der Einrichtungen; diese Werte sind durch die technischen Kennwerte der Einrichtungen vorgegeben;
 - die Motorleistung beträgt 95%;
 - der Übertragungswirkungsgrad beträgt 98%;
 - $TEinzug$ ist die Einzugslufttemperatur, d. h. die Temperatur der in die Einrichtung eintretenden Luft.

[0039] Der Investitionsindex ($I2$) wird aus einem Bezugsinvestitionsindex ($I1$) berechnet und ist durch die folgende Formel gegeben:

12

$$I2 = \sum_{i=1}^{12} \frac{(C1,i) \cdot (Y2,i) \alpha_i}{(Y1,i) \alpha_i}$$

worin:

12

$$\sum_{i=1}^{12} (C1,i) = I1$$

$i=1$

für die aus den verschiedenen in nachstehender Tabelle I aufgeführten Ausgabenposten berechnete Bezugsinvestition steht;

$Y2,i$ und $Y1,i$ für die in Tabelle I aufgeführten Kostenparameter stehen;

α_i den Extrapolationsexponenten darstellt, der die für jeden Ausgabenposten (s. Tabelle I) erzielten Einsparungen berücksichtigt.

TABELLE I

AUSGABENPOSTEN	KOSTEN	α_i	Y_i
ROHRLEITUNGEN, ARMATUREN, ADSORBER, TRÄGER USW.	C0,1	α_1	Volumen der Adsorber
ADSORPTIONSMITTEL	C0,2	α_2	Produktivitätskosten des Siebs
VENTILE	C0,3	α_3	Wirkungsgrad
VAKUUMPUMPE	C0,4	α_4	Vakuumpumpendurchsatz
LUFTVERDICHTER AUF DER PSA- EINGANGSSEITE	C0,5	α_5	Verdichterdurchsatz
SAUERSTOFFVERDICHTER AUF DER PSA- AUSGANGSSEITE	C0,6	α_6	-
STEUERUNG, REGELUNG, AUTOMATIK	C0,7	α_7	-
INGENIEURTECHNIK	C0,8	α_8	-
TRANSPORT	C0,9	α_9	Volumen der Adsorber

AUSGABENPOSTEN	KOSTEN	α_i	Y_i
INSTALLATION UND INBETRIEBNAHME	C0,10	α_{10}	Volumen der Adsorber
GEMEINKOSTEN	C0,11	α_{11}	-
VERSCHIEDENES	C0,12	α_{12}	-

[0040] Die Abschätzung des Sauerstoffkostenindex (Co2) erfolgt anhand der folgenden Formel:

$$Co_2 = \frac{ES \times Pe + CC \times I}{Pan}$$

worin

- SE für den Index der spezifischen Energie;
- I für den Investitionsindex;
- Pe für den mittleren Energiepreis (Strom usw.);
- CC für einen die Amortisierung und die Instandhaltung einschließenden Kostenparameter und
- Pan für die Sauerstoffjahresproduktion steht.

[0041] In den folgenden Beispielen wurde die Untersuchung der Leistungsfähigkeit des PSA-Verfahrens für einen gegebenen Zyklus und auf gleichmäßig arbeitenden Einrichtungen durchgeführt.

[0042] Der verwendete Zyklus dauert insgesamt 2×37 Sekunden (2 parallel arbeitende Adsorber) und läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:

- eine Phase echter Produktion bei einem hohen Druck von etwa $1,4 \cdot 10^5$ Pa, d. h. der Adsorption von Stick-

stoff und Rückgewinnung von Sauerstoff mit einer Dauer von $5-(X/2)$ Sekunden;

- eine Produktions- und Elutionsphase mit einer Dauer von 10 s;
- eine Gleichstrom-Tiefäquibrierungsphase mit einer Dauer von 7 s;
- eine Phase des Spülens bis zu einem niedrigen Druck von etwa $0,4 \cdot 10^5$ Pa, d. h. der Desorption von an der Adsorptionsmittelschüttung gebundenem Stickstoff und des Abziehens des Stickstoffs mit einer Dauer von 20 s;
- eine Elutionsphase mit einer Dauer von 10 s;
- eine Gegenstrom-Hochäquibrierungsphase mit einer Dauer von 7 s;
- eine Totzeit variabler Länge X (in s) (wobei $0 \leq X < 10$ s);
- eine Phase der Wiederverdichtung, d. h. des Übergangs von dem niedrigen Druck zum hohen Druck für einen neuen Trennzyklus, mit einer Dauer von $15-(X/2)$ Sekunden.

[0043] Die Äquibrierungsphasen entsprechen dem Inverbindungsetzen von 2 Adsorbern (Flaschen) bei unterschiedlichen Drücken.

[0044] Die verschiedenen Simulationen werden auf gleichmäßig arbeitenden Einrichtungen durchgeführt, d. h. daß die volumetrischen Vorrichtungen (Luftpumpe usw.) so gewählt sind, daß sie unter Normalbedingungen, d. h. bei einer Lufteinzugstemperatur von 20°C (TEinzug) und einer Adsorber-Einspeisungslufttemperatur von 35°C (TEinsp), einen hohen Druck von $1,4 \cdot 10^5$ Pa und einen niedrigen Druck von $0,4 \cdot 10^5$ Pa liefern. Bei der Einzugstemperatur von 20°C (TEinzug) handelt es sich im übrigen um die mittlere Temperatur einer Region mit gemäßigttem Klima wie Europa.

[0045] So kann man den Betrieb einer gegebenen PSA-Einheit unter reellen Bedingungen in Abhängigkeit von den Bedingungen am Installationsort genau beurteilen.

[0046] Als Adsorptionsmittel für die nachstehenden Beispiele diente, entweder:

- ein Zeolith X, in dem etwa 86% der AlO_2 -Einheiten mit Lithiumkationen assoziiert sind (hiernach LiX) oder
- ein Zeolith A, in dem etwa 80% der AlO_2 -Einheiten mit Calciumkationen assoziiert sind (hiernach CaA).

[0047] Diese Adsorptionsmittel werden in Form einer einzigen Schüttung in 2 Adsorber eingefüllt, die parallel arbeiten, d. h. wenn sich einer dieser Adsorber in der Produktionsphase befindet, ist der andere in der Spül- oder Wiederverdichtungsphase. Derartige Zeolithe sind gegenwärtig im Handel erhältlich.

[0048] Zur Untersuchung der Variationen der Leistungsfähigkeit dieses PSA-Verfahrens (genauer gesagt VSA-Verfahrens) mit jedem dieser beiden Adsorptionsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur der Einzugs- luft, TEinzug, d. h. der Temperatur der den Luftverdichter speisenden Umgebungsluft, variiert man die Einzugs- temperatur im Bereich von -10°C bis 35°C in verschiedenen Regulierungsfällen:

- Fall Nr. 1: Regulierung des hohen Zyklusdrucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa durch Einführung einer Totzeit ($X > 0$) und Regulierung der Einspeisungstemperatur des Adsorbers auf 35°C ;
- Fall Nr. 2: permanente Regulierung des hohen Zyklusdrucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa durch Einführung einer Totzeit ($X > 0$), aber keine Regulierung der Einspeisungstemperatur (TEinsp) des Adsorbers (kein Wärmetau- scher);
- Fall Nr. 3: Regulierung der Einspeisungstemperatur (TEinsp) des Adsorbers auf 35°C (mit einem zwi- schen dem Verdichter und dem Adsorber angeordneten Wärmeaustauscher), aber keine Regulierung des hohen Zyklusdrucks wegen fehlender Totzeit ($X = 0$);
- Fall Nr. 4: überhaupt keine Regulierung der PSA-Einheit.

[0049] Wenn die Einspeisungstemperatur (TEinsp) der den Adsorbern zugeführten verdichteten Luft nicht re- guliert wird, stellt sie sich auf einen Wert ein, der der Einzugstemperatur (TEinzug) der von der Einspeisungs- einrichtung eingezogenen Umgebungsluft plus der durch den Durchgang der Luft durch die Einspeisungsein- richtung (beispielsweise Verdichter) bewirkten Temperaturerhöhung entspricht.

[0050] Wenn der hohe Zyklusdruck nicht reguliert wird, stellt er sich ganz analog auf einen Wert ein, der sich aus dem Gleichgewicht zwischen der dem Adsorber zugeführten Stoffmenge (Luft) und der von dem Molsieb adsorbierten Stoffmenge (insbesondere Stickstoff) ergibt.

[0051] Die Regulierung des hohen Zyklusdrucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa durch Einführung einer Totzeit führt je nach- dem zu einem Anstieg oder Abfall im Lauf des Zeitraums der Länge X der Totzeit, welche zwingend größer gleich 0 ist ($X \geq 0$). In unseren Beispielen nimmt die Regulierung des hohen Drucks die folgende Form an:

$X_0 = A$

$$X_{n+1} = X_n \cdot (1 + a \cdot ((P_{hn}/P_{hc}) - 1))$$

worin:

- X_n : Totzeit im Zyklus n
- X_{n+1} : Totzeit im Zyklus $n + 1$
- A : Wert der Anfangstotzeit X_0
- P_{hn} : hoher Druck im Zyklus n

- Phc: Sollwert des hohen Drucks
- a: Regulierungsverstärkung.

[0052] Aus den Tabellen II bis V ist die Entwicklung der Leistungsfähigkeit einer PSA-Einheit in Abhängigkeit von der Einzugstemperatur (TEinzug) und der Art der verwendeten Regulierung (hoher Druck und/oder Einspeisungstemperatur (TEinsp) (Fall 1 bis 4)) ersichtlich, wobei die Ergebnisse als Indices im Verhältnis zu einer Einzugstemperatur von 20°C angegeben sind.

Beispiel 1

[0053] Dieses Beispiel wurde mit Einzugstemperaturen von -10, 0, +20 und +35°C und mit oder ohne Regulierung des hohen Drucks des PSA-Zyklus und/oder der Adsorber-Einspeisungstemperatur durchgeführt. Der Wert von X_o ist hier auf 1,5 s festgelegt.

[0054] Die erhaltenen und in den Tabellen II bis V aufgeführten Ergebnisse sind als Indices angegeben, d. h. sie illustrieren die Fluktuationen des PSA-Verfahrens mit der gegebenen Art von Regulierung (Fall Nr. 1 bis 4).

TABELLE II

TEinzug = -10°C	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Regulierung des hohen Drucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa (mit $X_o = 1,5$ s)	ja	ja	nein	nein
Regulierung TEinsp=35°C	ja	nein	ja	nein
Produktionsdurchsatzindex	99	/	108	/
Index der spezifischen Energie (SE)	101	/	106	/
Index des hohen Drucks	101	/	123	/
Index des niedrigen Drucks	102	/	111	/

/: nicht bestimmt

TABELLE III

TEinzug = 0°C	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Regulierung des hohen Drucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa (mit $X_o = 1,5$ s)	ja	ja	nein	nein
Regulierung TEinsp=35°C	ja	nein	ja	nein
Produktionsdurchsatzindex	100	97	104	94
Index der spezifischen Energie (SE)	100	97	104	98
Index des hohen Drucks	100	99	115	95
Index des niedrigen Drucks	101	103	107	104

TABELLE IV

TEinzug = 20°C	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Regulierung des hohen Drucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa (mit $X_0 = 1,5$ s)	ja	ja	nein	nein
Regulierung TEinsp=35°C	ja	nein	ja	nein
Produktionsdurchsatzindex	100	100	100	100
Index der spezifischen Energie (SE)	100	100	100	100
Index des hohen Drucks	100	100	100	100
Index des niedrigen Drucks	100	100	100	100

TABELLE V

TEinzug = 35°C	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Regulierung des hohen Drucks auf $1,4 \cdot 10^5$ Pa (mit $X_0 = 1,5$ s)	ja	ja	nein	nein
Regulierung TEinsp=35°C	ja	nein	ja	nein
Produktionsdurchsatzindex	101	96	96	99
Index der spezifischen Energie (SE)	101	109	99	107
Index des hohen Drucks	100	101	92	107
Index des niedrigen Drucks	99	92	95	96

[0055] Aus den Tabellen II bis V geht klar hervor, daß eine Regulierung der Einspeisungstemperatur (TEinsp) der Adsorber alleine oder des hohen Drucks alleine nicht zur Kompensation der durch die an einem Produktionsstandort im Laufe eines ganzen Jahres leicht anzutreffenden Variationen der Einzugstemperatur von -10°C bis $+35^\circ\text{C}$ verursachten starken Fluktuationen der Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit, nämlich der Indices des Produktionsdurchsatzes und der spezifischen Energie (SE), ausreicht.

[0056] Im Gegensatz dazu erweist sich eine doppelte Regulierung sowohl der Einspeisungstemperatur (TEinsp) der Adsorber und des hohen Drucks als durchaus effizient und ermöglicht es, die Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit unabhängig von der Einzugstemperatur, d. h. der Temperatur der Umgebungsluft, weitgehend konstant zu halten.

[0057] Es wird jedoch betont, daß die durch diese doppelte Regulierung erhaltenen Leistungsfähigkeiten völlig überraschend und unerwartet sind, da sie über eine Addition der beiden Regulierungen bei voneinander unabhängiger Betrachtung hinausgehen.

[0058] Ohne jegliche Regulierung ergibt sich nämlich, wie aus Fall Nr. 4 hervorgeht, ein Anstieg des hohen Zyklusdrucks mit zunehmender Einzugstemperatur. Ausgehend von diesem Befund und zur Beseitigung dieses unerwünschten Anstiegs des hohen Drucks wäre der Fachmann geneigt, bei zunehmender Einspeisungstemperatur (TEinsp) die Dauer der Totzeit (X) zu verlängern.

[0059] Die Anwendung der obigen doppelten Regulierung führt jedoch zu einer genau entgegengesetzten Lösung, nämlich einer Verkürzung der Dauer der Totzeit (X) bei zunehmender Einspeisungstemperatur. Die Regulierung der Einspeisungstemperatur wirkt sich nämlich auf die adsorbierte Stoffmenge, insbesondere die Stickstoffmenge, aus und beeinflusst daher in gleicher Weise wie die Dauer der Totzeit X das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase und somit auch den hohen Adsorptiondruck am Ende der Produktionsphase.

[0060] Daraus ergibt sich überraschenderweise, daß die Kombination der beiden Regulierungen, nämlich von

Einspeisungstemperatur und hohem Druck, unabhängig von der Einzugstemperatur, die Gewährleistung des Gleichgewichts des PSA-Verfahrens zwecks Erzielung eines weitgehend konstanten Durchsatzes und einer weitgehend konstanten spezifischen Energie ermöglicht.

Beispiel 2

[0061] In diesem Beispiel soll ein optimaler Wert für die Totzeit X_0 , den Anfangswert für die Totzeit, d. h. unter den durch $TE_{\text{Einzug}} = TE_{\text{Einzugo}}$ definierten Normalbedingungen, bestimmt werden. Dieser Wert muß für eine Regulierung eines PSA-Verfahrens unter realen Bedingungen, d. h. unabhängig von der Einzugstemperatur und/oder der Umgebungstemperatur über den größten Teil des Jahres, geeignet sein.

[0062] Aus diesem Grund und um die Leistungsfähigkeit des PSA-Verfahrens im zeitlichen Verlauf weitgehend konstant, d. h. für hohe Einzugstemperaturen (im Sommer) oder niedrige Einzugstemperaturen (im Winter) konstant halten zu können, ist im Hinblick auf die Ergebnisse aus Beispiel 1 eine Überdimensionierung der Einspeisungseinrichtungen (Verdichter usw.) notwendig, d. h. man muß dafür sorgen, daß die Totzeit X_0 unter Normalbedingungen ($TE_{\text{Einzug}} = TE_{\text{Einzugo}}$) nicht gleich Null ist. Sobald $TE_{\text{Einzug}} > TE_{\text{Einzugo}}$ wird nämlich die Totzeit X ausgehend von X_0 kürzer, wie aus Beispiel 1 hervorgeht.

[0063] Mit anderen Worten ist es wichtig, einen wirtschaftlichen Kompromiß zwischen dem Preis der PSA-Einheit unter Normalbedingungen (insbesondere den Kosten des produzierten Sauerstoffs) einerseits und der Flexibilität und Leistungsfähigkeit der Einheit in einer sich verändernden Umgebung, d. h. mit einer im zeitlichen Verlauf variierenden Einzugstemperatur, andererseits zu erzielen.

[0064] Aus den Tabellen VI und VII geht der Einfluß der Dauer der Totzeit X_0 unter Normalbedingungen auf die Kosten des produzierten Sauerstoffs und die Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit bei Anwendung einer doppelten Regulierung, nämlich von hohem Druck und Einspeisungstemperatur, klar hervor.

[0065] In Tabelle VI sind die für einen X_0 -Wert von 1,5 s unter Normalbedingungen (20°C) erhaltenen Ergebnisse und in Tabelle VII die für einen X_0 -Wert von 0 s unter Normalbedingungen (mit $TE_{\text{Einzugo}} = 20^\circ\text{C}$) erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

TABELLE VI

TE_{Einzug} (in °C)	-10	20	35
Länge der Totzeit X_0 (in s)	4	1,5	0,1
Regulierung TE_{Einsp} (in °C)	35	35	35
Produktionsdurchsatzindex	99	100	101
Index der spezifischen Energie (SE)	101	100	101
Index der Kosten von produziertem O_2	101	100	101

TABELLE VII

TE_{Einzug} (in °C)	-10	20	35
Länge der Totzeit X_0 (in s)	2,2	0	0
Regulierung TE_{Einsp} (in °C)	35	35	35
Produktionsdurchsatzindex	100	100	93
Index der spezifischen Energie (SE)	101	100	111
Index der Kosten von produziertem O_2	98	98	106

[0066] Es zeigt sich, daß die Wahl eines X_0 -Werts von Null unter Normalbedingungen ($TE_{\text{Einzug}} = TE_{\text{Einzugo}}$) für Einzugstemperaturen kleiner gleich TE_{Einzugo} zu einer konstanten Leistungsfähigkeit und somit zu konstanten Sauerstoffkosten führt. Dies gilt jedoch nicht für Temperaturen oberhalb von TE_{Einzugo} , für die die Leistungsfähigkeit und somit die Sauerstoffkosten deutlich verschlechtert werden.

[0067] Analoges gilt für einen X_0 -Wert von 1,5 s, aber für höhere, d. h. deutlich über TE_{Einzugo} liegende Einzugstemperaturen (hier etwa 35°C).

[0068] Daraus folgt, daß es je nach Standort der PSA-Einheit notwendig ist, einen Kompromiß zwischen den Kosten der Einheit und der maximalen Einzugstemperatur ($TE_{\text{Einzugmax}}$), auf die die PSA-Einheit an dem Pro-

duktionsstandort ausgelegt ist, zu finden, um einen optimalen X_0 -Anfangswert für den Produktionsstandort, an dem die PSA-Einheit installiert ist, zu bestimmen. Genauer gesagt, ist die Anfangstotzeit X_0 eine zum Zeitpunkt der Dimensionierung der PSA-Einheit unter Berücksichtigung einer Einzugstemperatur (TE_{Einzug}), die gleich der mittleren Einzugstemperatur am Standort ist, an dem die PSA-Einheit installiert ist, festgelegte Totzeit.

[0069] Das Vorhandensein einer von Null verschiedenen Totzeit X_0 unter Normalbedingungen impliziert nämlich eine Überdimensionierung der PSA-Einheit unter diesen Bedingungen. Andererseits kann man nur durch das Vorhandensein einer von Null verschiedenen Totzeit X_0 eine Anpassung der PSA-Einheit (beibehaltene Leistungsfähigkeit) für eine über der normalen Einspeisungstemperatur liegenden Einspeisungstemperatur gewährleisten.

[0070] Die Bestimmung von X_0 kann mit Hilfe der folgenden Formel erfolgen:

$$X_0 = d \cdot \frac{(TE_{\text{Einzugmax}} - 1)}{TE_{\text{Einzugo}}}$$

worin:

- X_0 für die Dauer der Totzeit der PSA-Einheit unter Normalbedingungen (in s) steht;
- d für die Dauer (in s) der Einspeisung in einen Adsorber steht,
- $TE_{\text{Einzugmax}}$ für die maximale Einzugstemperatur (in K), der die PSA-Einheit im Lauf eines Jahres an dem Standort ohne Leitungsfähigkeitseinbußen ausgesetzt werden kann, steht. Beispielsweise kann $TE_{\text{Einzugmax}}$ so gewählt werden, daß die Wahrscheinlichkeit über ein Jahr, daß TE_{Einzug} unter $TE_{\text{Einzugmax}}$ liegt, größer als 80% ist,
- und TE_{Einzugo} für die mittlere Einzugstemperatur (in K) an dem Standort im Lauf eines Jahres steht.

[0071] Durch doppelte Regulierung des PSA-Verfahrens, nämlich gleichzeitige Regulierung des hohen Zyklusdrucks und der Einspeisungstemperatur des Adsorbers bzw. der Adsorber, durch Einführung einer Totzeit der Länge X_0 unter Normalbedingungen gemäß der obigen Formel kann man die Leistungsfähigkeit der PSA-Einheit über einen großen Bereich von Einzugstemperaturen (TE_{Einzug}), der im vorliegenden Fall mindestens 80% eines Jahres entspricht, aufrechterhalten.

[0072] Außerdem sei darauf hingewiesen, daß die unter Verwendung eines LiX-Zeoliths erhaltenen Ergebnisse in allen Punkten den mit einem CaA-Zeolith erhaltenen Ergebnissen entsprechen.

Patentansprüche

1. Druckwechseladsorptionsverfahren zur Trennung eines Gasstroms, der im wesentlichen Sauerstoff und Stickstoff enthält, durch bevorzugte Adsorption von Stickstoff bis zu einem hohen Adsorptionsdruck an mindestens einer Schüttung eines Adsorptionsmittels in mindestens einer Trennzone, wobei das Adsorptionsmittel vorzugsweise Stickstoff adsorbiert und jede Adsorptionsmittelschüttung aufeinanderfolgenden Trennzyklen unterworfen wird, wobei jeder Trennzyklus mindestens:

- eine Einspeisungsphase, in der man den Gasstrom bei einer Einspeisungstemperatur (TE_{Einsp}) mit Übergang vom niedrigen Desorptionsdruck zum hohen Adsorptionsdruck in die Trennzone einleitet,
- eine Spülphase, in der man den an dem Adsorptionsmittel adsorbierten Stickstoff bis zu einem unter dem hohen Adsorptionsdruck liegenden niedrigen Desorptionsdruck desorbiert, aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dabei außerdem auch noch die Einspeisungstemperatur (TE_{Einsp}) des zu trennenden Gasstroms reguliert und den hohen Adsorptionsdruck einstellt, wobei die Einstellung des hohen Adsorptionsdrucks dadurch erfolgt, daß man in die Einspeisungsphase eine Totzeit variabler Länge X einführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den hohen Druck weitgehend bei einem vorher festgelegten Drucksollwert hält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einspeisungstemperatur (TE_{Einsp}) weitgehend bei einem vorher festgelegten Temperatursollwert hält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anfangstotzeit der Länge X_0 wählt, wobei:

$$X_0 = d \frac{(TE_{\text{Einzugmax}} - 1)}{TE_{\text{Einzugo}}}$$

worin:

- d für die Dauer der Einspeisung des zu trennenden Gasstroms in die Trennzone steht,

- TEin zugmax für die maximale Einzugstemperatur (in K) des Gasstroms, auf die die PSA-Einheit an dem betrachteten Standort ausgelegt ist, steht,
- TEin zugo für die mittlere Einzugstemperatur (in K) des Gasstroms an dem betrachteten Standort steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der hohe Adsorptionsdruck zwischen 10^5 Pa und 10^6 Pa liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einspeisungstemperatur (TEinsp) zwischen 10°C und 60°C und vorzugsweise zwischen 25°C und 45°C liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die maximale Einzugstemperatur (TEin zugmax) zwischen 288 K und 333 K liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Einzugstemperatur (TEin zugo) zwischen 273 K und 303 K liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einspeisungsdauer (d) kleiner gleich 45 Sekunden ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zu trennenden Gasstrom um Luft handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen