



(12) Ausschließungspatent

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

(11) DD 295 610 A5

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

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 291 775 0 (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.;
Wiegleb, Klaus, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Maaß, Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Rose, Manfred; Märck, Michael, 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 10 Mol.-% unter bestimmten verfahrensmäßigen Bedingungen Stickstoff direkt auf ca. 95 Vol.-% angereichert.

Erfindungsanspruch:

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 kalzinieren 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 Zeolith NaA und/oder NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionenanteil von höchstens 10 Mol-%, wobei bei einer Länge des reinen Adsorptionszyklus von 15 bis 35 s im üblichen PSA-Druckbereich folgende Verhältnisse eingehalten werden:

Adsorptionsdruck:Desorptionsdruck	2,75 bis 6:1
Spülgasmenge:Produktgasmenge in der Zeiteinheit	2 bis 6:1
Entspannungsgeschwindigkeit:Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorptionsphase	8 bis 25:1

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 2882243 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 Ionenanteil 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 Gitterstörungen modifiziert sind, bei Adsorptionstemperaturen zwischen 298,15 bis 195,15 K erzielt. In der US-PS 3282028 wird ein NaA-Zeolith mit einem Ionenanteil 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 auf 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 Zeolith vom Typ NaA und/oder NaCaA mit einem Ca^{2+} -Ionenanteil von höchstens 10 Mol-%, wobei bei einer reinen Adsorptionsdauer von 15 bis 35 s im üblichen PSA-Druckbereich folgende Verhältnisse eingehalten werden:

Adsorptionsdruck:Desorptionsdruck	2,75 bis 6:1
Spülgasmenge:Produktgasmenge in der Zeiteinheit	2 bis 6:1
Entspannungsgeschwindigkeit:Strömungsgeschwindigkeit in der Adsorptionsphase	8 bis 25:1

Die Zeolithe sind dabei nach bekannten Verfahren herstellbar, d. h. durch Verformung von entsprechendem Zeolithpulver mit kalolinitischem oder anderem Ton und Kalzinierung.

Untersuchungen zur Lufttrennung zeigten, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen zwischen 293,15 und 300,15 eine direkte N_2 -Anreicherung z. B. aus Druckluft auf ca. 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 10 Mol-% (anstatt 50 bis 75 Mol-% Ca^{2+} -Ionen beim N_2 -selektiven NaCaA-Molekularsieb). 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 2 bis 6:1 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, wenn das Unterdruckprinzip angewandt wird. 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 6,2 l der nachfolgend aufgeführten Molekularsiebchargen I und II auf ihre N_2/O_2 -Trennwirksamkeit untersucht. Es handelte sich dabei um tonverformte Kugelgranulate der Korngröße 0,5 bis 1,0 mm.

	Charge I	Charge II
Zeolith	NaCaA	NaCaA
Ca^{2+} -Ionengehalt (Mol-%)	72	8,5
Versuchsbedingungen:		
Adsorptionsdruck:	0,325 MPa	
Luftdurchsatz:	620 l/h	
Produktgasmenge:	120 l/h	
Spülgasmenge:	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	94,5

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