



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 690

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 13/02

C 01 B 33/28

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

1)	WP C 01 B/ 223 338	(22)	15.08.80	(44)	14.04.82
----	--------------------	------	----------	------	----------

- 1) siehe (72)
- 2) WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; HENTSCHEL, WILFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
- 3) siehe (72)
- 4) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET HALLE-WITTENBERG, BFN/S, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

4) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON SAUERSTOFF AUS GASEN

57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur selektiven Abtrennung des Sauerstoffes aus sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere der Luft, mittels mikroporöser Adsorbentien bei Temperaturen zwischen +20 und -78 °C unter Ausnutzung der Molekularsiebwirkung von modifiziertem Zeolith Na⁺A. Die Modifizierung erfolgt durch Ionenaustausch mit Li⁺-Ionen über Ionenaustauschgrade von 90%, insbesondere über 95%, oder durch Ionenaustausch mit Ba²⁺-Ionen im Bereich von 5 bis 45%, insbesondere 15 bis 30% Ba²⁺, und nachfolgender thermischer Behandlung in flacher Schüttung unter Luftzutritt bei 450 °C. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in unterschiedlichem Maße mit Sauerstoff angereicherte Gase, z.B. Stickstoff-Sauerstoffgemische, für verschiedene Anwendungsgebiete, z.B. die chemische Industrie, Metallurgie, den Umweltschutz und das Gesundheitswesen, erhalten werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoff aus Gasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Abtrennung des Sauerstoffes aus solchen enthaltenden Gasen, insbesondere aus der Luft, durch einen Adsorptions-Desorptions-Prozeß. Auf diesem Wege können in unterschiedlichem Maße mit Sauerstoff angereicherte Gase, z.B. Stickstoff-Sauerstoff-Gemische, für verschiedene Anwendungsgebiete, z.B. die chemische Industrie, Metallurgie, den Umweltschutz und das Gesundheitswesen, erhalten werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Seit etwa 20 Jahren finden zur Abtrennung von Sauerstoff aus Gasen zunehmend Verfahren der Selektivadsorption Anwendung. Den etwa 50 diesbezüglich bekannt gewordenen und meist in Patentschriften dargelegten Anlagen hierfür haftet aber ein grundlegender Mangel an; die entsprechenden Adsorbentien adsorbieren selektiv den Stickstoff, also die mit fast 80 % an der Zusammensetzung der Luft beteiligte Komponente. Die selektive Stickstoffadsorption ist energetisch bedingt, da der Stickstoff durch sein Quadrupolmoment eine starke Wechselwirkung zum Adsorbens eingeht, die umso stärker ist, je polarer das Adsorbens ist.

In jüngster Zeit sind jedoch auch Verfahren auf Grundlage der selektiven Adsorption des Sauerstoffes bekannt geworden. Diese Verfahrensweise beruht darauf, daß das mikroporöse Adsorbens eine ausgeprägte Molekularsiebwirkung besitzt in

einem Porengrößenbereich, in dem der Stickstoff (3,64 Å kinetischer Moleküldurchmesser) gegenüber Sauerstoff (3,46 Å kinetischer Moleküldurchmesser) bei seiner Diffusion in die Mikroporen kinetisch behindert wird, und dadurch die energetisch bevorzugte Stickstoffadsorption nicht zum Tragen kommt. Als solche Adsorbentien wurden von Jüntgen und Mitarbeitern (Chem.-Ing.-Techn. 45 (1973) 533) Molekularsiebkohlen verwendet. Letztere haben jedoch gegenüber zeolithischen Adsorbentien einige Nachteile, z.B. geringere Kapazitäten bei höheren erforderlichen Adsorptivkonzentrationen. Es sind auch einige Verfahren bekannt, zeolithische Materialien zur selektiven Sauerstoffadsorption zu nutzen; dem steht aber entgegen, daß die Porengrößen hier weitgehend durch das Zeolithgitter vorgegeben und nur aufwendig auf den erforderlichen engen Porengrößenbereich einstellbar sind. Demzufolge weisen die bekannt gewordenen sauerstoffselektiven Adsorptionsverfahren an zeolithischen Materialien, z.B. an K⁺-ausgetauschtem Zeolith K⁺Na⁺A (US-OS 3 282 028), oder Ca⁺⁺-Mordenit (Barrer, Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 1358) oder an Clinoptilolit (Cicisvili, Advan. Chem. Ser. 121 (1973) 291) nur geringe Sauerstoffkapazitäten und -selektivitäten auf.

Bekannt ist weiterhin, daß an engporigen Adsorbentien eine Gitterverengung infolge abnehmender thermischer Gitterschwingungen bei niedrigen Temperaturen erfolgt. So wurde am Zeolith Na⁺A, der bei Temperaturen über 150°K stickstoffselektiv ist, bei 80°K eine bevorzugte Adsorption des Sauerstoffes beobachtet (BRD-OS 1 259 857). Außerdem können auch Präadsorptmoleküle zur Porenverengung führen ("cut-off"-Effekt). Nachteilig dabei sind die erforderlichen niedrigen Trenntemperaturen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem Verfahren zur bevorzugten Abtrennung des Sauerstoffes aus solchen enthaltenden Gasen, insbesondere aus der Luft, mit hoher Kapazität und Selektivität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein entsprechend modifiziertes neues mikroporöses Adsorbens zur Adsorption von Sauerstoff aus solchen enthaltenden Gasen, insbesondere aus Luft, zu finden.

Es wurde gefunden, daß zum Erzielen einer Sauerstoffselektivität von Zeolith Na^+A infolge Reduzierung der Porendurchmesser ein zu über 90 %, vorzugsweise zu über 95 %, mit Li^+ -Ionen ausgetauschter Zeolith NaLiA geeignet ist, oder zu 5 bis 45 %, vorzugsweise 10 bis 30 %, der Na^+ -Kationen im Zeolith Na^+A gegen Ba^{2+} -Kationen ausgetauscht werden, und der so erhaltene Zeolith zwischen 400 und 600°C, vorzugsweise bei 450°C, in flacher Schüttung (Flachbett) unter Luftzutritt aktiviert wird. Die Röntgenstrukturuntersuchung zeigt eine Reduzierung der Elementarzelle um 0,3 Å. Diese Reduzierung ist erfindungsgemäß auf die adsorptive Abtrennung des Sauerstoffes aus der Luft derart anwendbar, daß der Stickstoff weitgehend kinetisch ausgeschlossen wird.

Da die Sauerstoff-Abtrennung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einem kinetischen Effekt beruht, wurden entsprechende Charakterisierungen ebenfalls dynamisch durchgeführt durch Gaschromatographie und Verfolgen der Kinetik der statischen Adsorption. Die Tabelle 1 enthält die spezifischen gaschromatographisch ermittelten Retentionsvolumina bei 195°K für Stickstoff und Sauerstoff (unter Abzug der Totzeit) bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zeolithstrukturen im Vergleich zu nicht modifiziertem Zeolith Na^+A .

Die Gasadsorption wird dynamisch durchgeführt und ermöglicht bis zu einer Adsorbensbeladung von ca. 40 % eine selektive Sauerstoffadsorption. Mit steigender Beladung bzw. Adsorptionsdauer wird auch zunehmend N_2 im Adsorbat angereichert, so daß durch Wahl des Zeitpunktes für den Abbruch der Adsorptionsphase das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff im Adsorbat eingestellt werden kann.

Die Desorption kann thermisch und/oder durch Druckerniedrigung erfolgen, wobei für erstere Methode Temperaturen von 100 bis 150°C ausreichen. Für die Entfernung eventuell aus der Luft adsorbierten Wasserdampfes ist es zweckmäßig, bei 350 bis 400°C zu aktivieren.

Tabelle 1:

	V_R sp N_2 ml/g	V_R sp O_2 ml/g
Zeolith Na^+A (unbehandelt)	75	26
Modifizierung gemäß Erfindungsanspruch:		
NaLiA, 95 % Austauschgrad	9	14
NaBaA		
11 % Ba^{2+}	8,5	20
36 % Ba^{2+}	7	14

Bedingungen der Gaschromatographie:

Säulentemperatur: 195°K
 Säulenlänge: 25 cm
 Säulendurchmesser: 4 mm
 Säulenfüllung: 2 g dehydratisierter Zeolith
 H_2 -Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml/s
 Probenmenge: 0,5 ml Luft
 Aktivierung: 3 h 450°C, flache Schüttung, Luftzutritt
 Verformung: Pressen bei ca. 2000 atm, Kompression 0,25 - 0,40 mm

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Ein Zeolith Na⁺A wird im batch-Verfahren bei 60°C mittels einer 1n LiCl-Lösung dem Ionenaustausch unterworfen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes nach ca. 6 h wird der Zeolith von der Lösung getrennt und erneut in LiCl-Lösung eingebracht. Dieser Vorgang wird gegebenenfalls noch mehrmals wiederholt, bis die flammenphotometrisch durchgeführte Analyse einen Ionenaustauschgrad von über 90 %, vorzugsweise über 95 %, ergibt. Nach Absaugen, etwas Waschen mit warmem Wasser, Trocknen (110°C), Pressen (2000 atm) und Aktivieren (3 h, 450°C) der Probe erfolgt der Einbau in die Trennsäule. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Lufttrennung.

Beispiel 2

Ein Zeolith Na⁺A wird im batch-Verfahren bei 60°C mittels einer 0,1n BaBr₂-Lösung dem Ionenaustausch unterworfen. Die Menge des in der Lösung enthaltenen Ba²⁺ in Val gegenüber dem im Zeolith enthaltenen Na⁺ liegt 10 % über der für den gewünschten Ionenaustausch erforderlichen Menge. So erzielt z.B. ein Angebot von 0,055 mval Ba²⁺ (als 0,1n Lösung von BaBr₂) bei einer Menge von 25 g Zeolith NaA (entsprechend 0,138 mval Na⁺) einen Ionenaustauschgrad von 36 %.

Die Bedingungen der Präparierung für die Gasauftrennung entsprechen Beispiel 1, jedoch muß darauf geachtet werden, daß die Aktivierung 3 Stunden bei 450°C unter Luftzutritt erfolgt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Lufttrennung.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

-
1. Verfahren zur selektiven Abtrennung des Sauerstoffes aus sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft, an mikroporösen Adsorbentien, gekennzeichnet dadurch, daß diese Gasgemische bei Temperaturen zwischen + 25 und -78°C, vorzugsweise bei -78° C, über engporige kristalline Zeolithe, insbesondere Zeolith Na⁺A, mit einem effektiven Porendurchmesser von 4,0 bis 4,2 Å geleitet werden, die zu über 90 %, vorzugsweise über 95 %, mit Li⁺-Ionen ausgetauscht worden sind.
 2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Gasgemische über Zeolithe des Typs Na⁺Ba⁺⁺A geleitet werden, wobei deren Na⁺-Ionen zwischen 5 und 45 %, vorzugsweise 10 bis 30 %, mit Ba²⁺-Ionen ausgetauscht sind, und die in flacher Schüttung unter Luftzutritt thermisch aktiviert worden sind.