

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 178/2022
(22) Anmeldetag: 13.09.2022
(43) Veröffentlicht am: 15.03.2024

(51) Int. Cl.: **C01B 13/02** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
CN 110589772 A
EP 3165278 A1
US 9896626 B1

(71) Patentanmelder:
GS Gruber - Schmidt GmbH
1180 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Sauerstoff mit Hilfe eines Perowskite Membranreaktor**

(57) Ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff (8) aus einem zugeführten Sauerstoffreichem Gas (1), das verdichtet wird (2) und über die Wärmetauscher (4) und (18) erwärmt wird und einem Reaktor (9) zugeführt wird. In dem Reaktor (9) wird der Sauerstoff über einen Sauerstoff Ionen leitenden Perowskite Membran von dem zugeführten Gas abgetrennt. Der Reaktor (9) kann elektrisch beheizt (13, 14) werden, zudem kann der Reaktor thermisch mit externer Wärme (16) beheizt werden, und kann thermisch (10) gekühlt werden. Der Sauerstoff (8) wird mit Hilfe einer Vakuumverdichters aus der Kammer (11) abgesaugt, über die Wärmetauscher (4,5) abgekühlt und auf einen gewünschten Druck verdichtet und als gewünschtes Produkt (8) bereitgestellt. Das von Sauerstoff abgereicherte Gas wird über die Wärmetauscher (18, 19) abgekühlt und als Prozessgas (21) zur Verfügung gestellt.

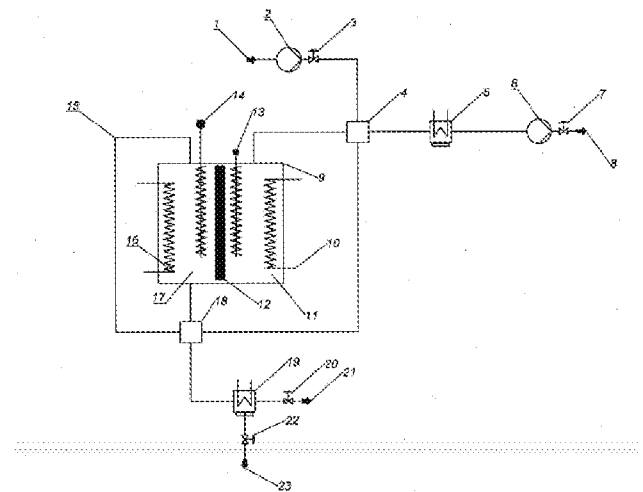


Abbildung 1

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff (8) aus einem zugeführten Sauerstoffreichem Gas (1), das verdichtet wird (2) und über die Wärmetauscher (4) und (18) erwärmt wird und einem Reaktor (9) zugeführt wird. In dem Reaktor (9) wird der Sauerstoff über einen Sauerstoff Ionen leitenden Perowskite Membran von dem zugeführten Gas abgetrennt. Der Reaktor (9) kann elektrisch beheizt (13,14) werden, zudem kann der Reaktor thermisch mit externer Wärme (16) beheizt werden, und kann thermisch (10) gekühlt werden. Der Sauerstoff (8) wird mit Hilfe einer Vakuumverdichters aus der Kammer (11) abgesaugt, über die Wärmetauscher (4,5) abgekühlt und auf einen gewünschten Druck verdichtet und als gewünschtes Produkt (8) bereitgestellt. Das von Sauerstoff abgereicherte Gas wird über die Wärmetauscher (18,19) abgekühlt und als Prozessgas (21) zur Verfügung gestellt.

Verfahren zur Erzeugung von Sauerstoff mit Hilfe eines Perowskite Membranreaktor

Ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff 8 aus einem zugeführten Sauerstoffreichem Gas 1, das verdichtet wird 2 und über die Wärmetauscher 4 und 18 erwärmt wird und einem Reaktor 9 zugeführt wird. In dem Reaktor 9 wird der Sauerstoff über einen Sauerstoff Ionen leitenden Perowskite Membran von dem zugeführten Gas abgetrennt. Der Reaktor 9 kann elektrisch beheizt 13,14 werden, zudem kann der Reaktor thermisch mit externer Wärme b16 beheizt werden, und kann thermisch 10 gekühlt werden. Der Sauerstoff 8 wird mit Hilfe einer Vakuumverdichters aus der Kammer 11 abgesaugt, über die Wärmetauscher 4,5 abgekühlt und auf einen gewünschten Druck verdichtet und als gewünschtes Produkt 8 bereitgestellt. Das von Sauerstoff abgereicherte Gas wird über die Wärmetauscher 18,19 abgekühlt und als Prozessgas 21 zur Verfügung gestellt.

Sauerstoff ist eines der grundlegenden und lebenserhaltenden Gase in der Umweltchemie und Prozesschemie. Mit Hilfe von Sauerstoff werden Oxidationsprozesse umgesetzt. Sauerstoff kann man mit Hilfe von Luft verwenden, dem bekannten Luftsauerstoff. Der Nachteil ist, dass der Sauerstoff mit Gasen wie Edelgasen und Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf zu Luft gemischt ist.

Um technisch reinen Sauerstoff zu gewinnen sind die Verfahren der Membranabtrennung mit Hilfe von Hohlfasern bekannt, der Druckwechseladsorption bekannt. Diese Verfahren werden bei Umgebungstemperatur betrieben.

In chemischen Prozessen, die bei Temperaturen von 800°C bis 1200°C betrieben werden stehen oftmals Gase mit Sauerstoff als Gasgemisch zur Verfügung. Die oben genannten verfahren wie Hohlfasermembranabtrennung oder Druckwechseladsorption sind energetisch sehr aufwendig. Gesucht ist ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff mit Hilfe thermischer Energie.

Die **Aufgabe**, die nun gestellt wird, ist es ein Verfahren zu finden, mit dem man Sauerstoff aus der Luft oder aus künstlichem Gasgemisch, in dem Sauerstoff enthalten ist, zu finden, das auf der Basis elektrischer Energie, oder thermischer Energie arbeitet und einen sehr geringen elektrischen Energieverbrauch aufweist.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Sauerstoff sind beispielhaft angeführt: Sauerstoff ist das häufigste und am weitesten verbreitete Element auf der Erde. Es kommt sowohl in der Atmosphäre, als auch in der Lithosphäre, der Hydrosphäre und der Biosphäre vor. Sauerstoff hat einen Massenanteil von 50,5 % an der Erdhülle (bis 16 km Tiefe, einschließlich Hydro- und Atmosphäre). An der Luft beträgt sein Massenanteil 23,16 % (Volumenanteil: 20,95 %).

Molekularer Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei $-182,97\text{ °C}$ zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. In dicken Schichten zeigt gasförmiger und flüssiger Sauerstoff eine blaue Farbe.

Sauerstoff ist in Wasser wenig löslich (49,1 ml in 1 l Wasser bei 0 °C). Die Löslichkeit ist abhängig vom Druck (14,16 mg/l bei 0 °C und bei 1013,25 hPa) und der Temperatur; sie steigt mit abnehmender Temperatur und zunehmendem Druck.

Gasförmiger Sauerstoff ist relativ reaktionsträge, viele Reaktionen finden bei Normalbedingungen gar nicht oder nur langsam statt. Der Grund hierfür liegt darin, dass Sauerstoff metastabil und kinetisch gehemmt ist. Zur Reaktion werden entweder eine hohe Aktivierungsenergie oder sehr reaktive Radikale benötigt. Diese Barriere kann durch Temperaturerhöhung, Licht oder Katalysatoren (beispielsweise Platin) überschritten werden. Diese Eigenschaft von Sauerstoff 8 nutzt diese Erfindung aus.

In chemischen Prozessen gibt es Gaszusammensetzungen mit Sauerstoff, wobei der Sauerstoff mit Hilfe dieser Erfindung thermisch abgetrennt werden kann. Die Abtrennung erfolgt in dem Membranreaktor über Perowskite Membranen 12. Perowskite Membranen bestehen aus 3 Komponenten und werden allgemein mit ABO bezeichnet, wobei es sich um eine Perowskite Struktur handelt. Die Komponente A sind in der Regel La, Sr, Ba, Ca,... die Komponente B sind in der Regel Fe, Zr, Ni, Ti, Co,... Die Komponente O bezeichnet den Sauerstoff.

In dieser Erfindung Membranen mit folgender Zusammensetzung werden verwendet: $\text{La}_{(0,3)}\text{Sr}_{(0,7)}\text{FeO}_{(3-δ)}$. Dabei bezeichnet La das Element Lanthan, Sr das Element Strontium, Fe das Element Eisen und O das Element Sauerstoff. Der Vorteil dieser Zusammensetzung der Membranen ist, die Membranen kann man sehr einfach und kostengünstig durch heißisostatisches Pressen und Sintern erzeugen. Die Elemente Strontium, Eisen, Lanthan sind ausreichend in der Erdkruste vorhanden. Die Dicke der Membranen beträgt 0,4 mm bis 1,0 mm und der Sauerstofffluß durch die Membran beträgt $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^2/\text{sec}$ bei 900 °C .

Der Membranreaktor besteht aus einer Anzahl von Membranen, die durch gasführende Platten getrennt sind, sodass auf der einen Seite der Membran das sauerstoffangereicherte Gas 17 vorhanden ist und auf der anderen Seite der Membran der Sauerstoff 11 selbst.

Das sauerstoffreiche Gas 1 wird angesaugt, verdichtet 2 und über die Wärmetauscher 4, 18 erwärmt und dann dem Membranreaktor 9 zugeführt. Das verdichtete Gas hat dabei einen Druck von 2 bar bis 16 bar.

Der Sauerstoff 8 wird aus dem Reaktor mit Hilfe eines Vakuumreaktors 6 abgesaugt. Das Vakuum im Membranreaktor 9 auf der Sauerstoffseite 11 beträgt 0,001 bar bis 0,01 bar und ermöglicht es dem Sauerstoff mit einer hohen Abscheiderate gewonnen zu werden.

Der abgesaugte Sauerstoff wird über die Wärmetauscher 4 und 5 abgekühlt und dem Vakuumverdichter 6 zugeführt. Der so gewonnene Sauerstoff wird auf einen Druck von 1,5 bar bis 3 bar verdichtet und zur Verfügung gestellt.

Der Membranreaktor 9 kann thermisch beheizt 16 mit einer Leistung von 10 kWh bis 10 000 kWh werden. Der Reaktor 9 wird mit einer Temperatur von 800°C bis 1200°C betrieben.

Der Reaktor kann thermisch gekühlt werden 10 und dabei Wärme mit einem sehr hohen Anteil an Exergie gewonnen werden. Die Kühlleistung beträgt 10 kWh bis 10 000 kWh. Damit kann man den Reaktor 9 immer auf eine gewünschte Temperatur ausregeln und halten.

Hat man elektrische Energie zur Verfügung kann der Reaktor 9 elektrisch 13,14 beheizt werden. Die elektrische Heizleistung beträgt 10 kWh bis 10 000 kWh.

Die Anwendung diese Erfindung ist bei der Erzeugung von biogenen Wasserstoff in einem Leistungsbereich von 1 kW thermischer Leistung bis 100 000 kW thermischer Leistung und elektrischer Leistung möglich. Um die mechanischen und energetischen Verluste des Verfahrens gering zu halten, wird die gespeicherte thermische Energie rekuperativ wiedergewonnen. Der Sauerstoff dient dazu die in chemischen benötigte Wärme durch Oxidation von Gas zu erzeugen. Dabei gewinnt man Wasserdampf und Kohlendioxid.

Zeichen und Symbole

1	Sauerstoff reiches Gas
2	Verdichter
3	Regelarmatur
4	Wärmetauscher Sauerstoff und Sauerstoff reiches Gas
5	Wärmetauscher mit Kondensatabscheidung
6	Vakuumverdichter
7	Regelarmatur
8	Sauerstoff
9	Membranreaktor
10	Kühlung des Membranreaktors
11	Sauerstoffkammer
12	Perowskite Membran
13	elektrischer Heizstab
14	elektrischer Heizstab
15	sauerstoffreiches Gas
16	thermische Heizung
17	Reaktorkammer
18	Wärmetauscher sauerstoffreiches Gas und abgereichertes Gas
19	Wärmetauscher mit Kondensatabscheidung
20	Regelarmatur
21	Sauerstoff abgereichertes Gas
22	Regelarmatur
23	Kondensat

Symbole

O₂ Sauerstoff

Abbildungen

Abbildung 1

Die **Abbildung 1** zeigt einen thermisch betriebenen Membranreaktor 9 mit einer Sauerstoffkammer 11 und einer Membran 12. Mit Sauerstoff angereichertes Gas 1 wird über einen Verdichter 2 angesaugt verdichtet und über die Regelarmatur 3 einem Wärmetauscher 4 zugeführt, wobei das Gas 1 erwärmt wird und der aus der Kammer 11 abgesaugte Sauerstoff abgekühlt wird. Der Sauerstoff wird aus der Reaktorkammer 11 mit Hilfe eines Vakuumverdichters 6 abgesaugt und verdichtet und über die Regelarmatur 7 als gewünschtes Produkt 8 zur Verfügung gestellt. Sauerstoff angereichertes Gas wird über den Wärmetauscher 18 weiter erwärmt und als heißes Gas der Reaktorkammer 17 zugeführt. Durch die Membran 12 wird der Sauerstoff als gewünschtes Produkt von dem zugeführten Gas abgetrennt. Der Reaktor 11 kann elektrisch beheizt 13,14 werden. Zudem kann der Reaktor 11 gekühlt 10 werden und thermisch mit externer Prozesswärme 16 beheizt werden. Das von Sauerstoff abgereicherte Gas wird im Wärmetauscher 19 auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mögliches Kondensat 23 abgeschieden und das verbleibende Gas 21 für weitere Prozessnutzung zur Verfügung gestellt.

Ansprüche

1. Ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff (8) mit Hilfe eines Membranreaktor (9) aus einem zugeführten sauerstoffreichen Gas (1),

umfassend folgende Schritte

- Bereitstellung von Sauerstoffreichem Gas (1), wobei der Sauerstoffanteil einen Wert minimal 10%, maximal 50% hat, wobei der Druck einen Wert minimal 0,1 bar, maximal 1,5 bar hat, wobei die Temperatur einen Wert minimal von 10°C, maximal 50°C hat, wobei der Massenstrom des Gases (1) einen Wert minimal 1kg/h, maximal 10000 kg/h hat, wobei die Restgase des Gases (1) aus Kohlendioxid und Stickstoff einen Wert minimal von 50%, maximal 90% haben,
- Verdichten von sauerstoffreichem Gas (1) mit Hilfe eines elektrisch angetriebenen Kolbenverdichters (2), wobei das Gas (1) auf einen Druck minimal 2 bar, maximal 16 bar verdichtet wird, wobei der Massenstrom des Gases (1) einen Wert minimal 1kg/h, maximal 10000 kg/h hat, wobei das verdichtete Gas (1) eine Temperatur minimal von 100°C, maximal 250°C hat,
- Erwärmen von Sauerstoffreichem Gas (1) mit einem Wärmetauscher (4), wobei das Gas (1) einen Druck minimal 2 bar, maximal 16 bar hat, wobei die Temperatur einen Wert minimal von 100°C, maximal 300°C hat, wobei der Massenstrom des Gases (1) einen Wert minimal 1kg/h, maximal 10000 kg/h hat
- Erhitzen von Sauerstoffreichem Gas (1) mit einem Wärmetauscher (18), wobei das Gas (1) einen Druck minimal 2 bar, maximal 16 bar hat, wobei die Temperatur einen Wert minimal von 300°C, maximal 600°C hat, wobei der Massenstrom des Gases (1) einen Wert minimal 1kg/h, maximal 10000 kg/h hat
- Abtrennen des Sauerstoffes (8) in einem Membranreaktor (9), wobei die Membran (12) aus einer Perowskiter Struktur aus Lanthan, Strontium und Eisenoxid ($\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$), wobei die Temperatur einen Wert minimal 600°C, maximal 1200°C hat, wobei der Druck einen Wert minimal 2 bar, maximal 16 bar hat, wobei der Reaktor thermisch beheizt (16) werden kann minimal mit 100kW, maximal mit 5000kW, wobei der Reaktor thermisch gekühlt (10) werden kann minimal mit 100kW, maximal mit 5000kW, wobei der Reaktor (9) auch elektrisch beheizt werden kann (13,14) mit einer Leistung minimal mit 100kW, maximal mit 5000kW, wobei die Perowskite Membran einen Sauerstoffionenfluss minimal von $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 / \text{m}^2 \text{ sec}$, maximal $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 / \text{m}^2 \text{ sec}$ hat,
- Abkühlen von Sauerstoff abgereicherten Gas (17) mit einem Wärmetauscher (18), wobei das Gas (1) einen Druck minimal 2 bar, maximal 16 bar hat, wobei die Temperatur einen Wert minimal von 300°C, maximal 600°C hat, wobei der Massenstrom des Gases (1) einen Wert minimal 0,1kg/h, maximal 1000 kg/h hat
- Herausaugen des Sauerstoffes (11) aus dem Membranreaktor (9) mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Vakuumverdichter (6), wobei der Druck auf der Sauerstoffseite (11) der Membran (12) im Reaktor (9) einen Wert minimal 0,001bar, maximal 0,1 bar hat, wobei der Sauerstoff (11) eine Temperatur minimal 600°C, maximal 1200°C hat, wobei der Massenstrom an Sauerstoff (11) einen Wert minimal 0,1 kg/h, maximal 1000 kg/h hat,

- Abkühlen von gewonnenen Sauerstoffes (8) in einem Wärmetauscher (5), wobei die Temperatur einen Wert minimal 10°C, maximal 50°C hat,
- Verdichten des gewonnenen Sauerstoffes (8) mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Vakuumverdichters (6), wobei der Druck einen Wert minimal von 1,1 bar, maximal 1,5 bar hat,
- Bereitstellen des gewünschten Sauerstoffes (8), wobei der Druck einen Wert minimal von 1,1 bar, maximal 1,5 bar hat, wobei die Temperatur einen Wert minimal 25°C, maximal 250°C hat, wobei der Massenstrom an Sauerstoff (8) einen Wert minimal 0,1 kg/h, maximal 1000 kg/h hat,

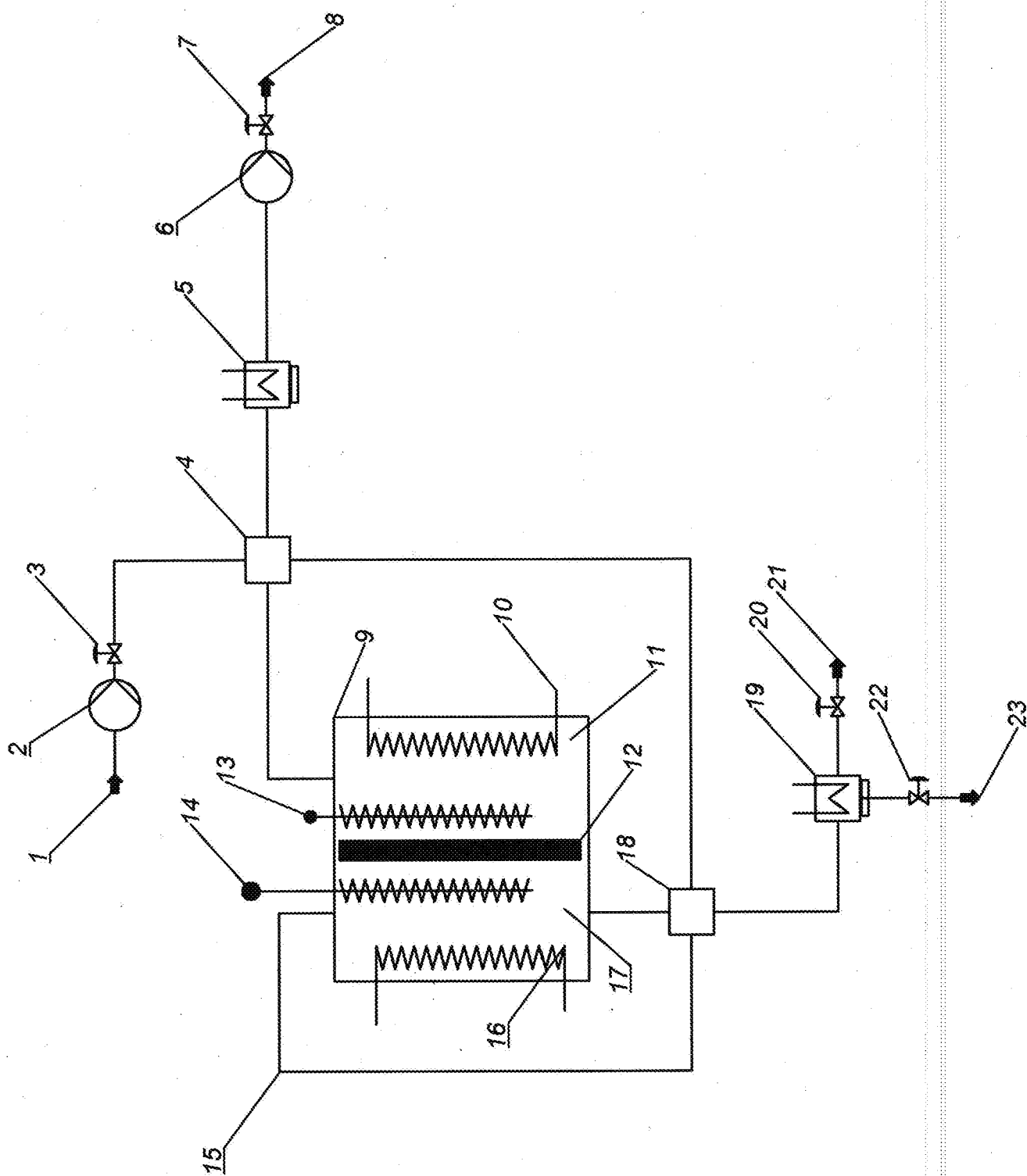


Abbildung 1

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
C01B 13/02 (2006.01); **B01D 53/22** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
C01B 13/0255 (2013.01); **B01D 53/228** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
C01B

Konsultierte Online-Datenbank:
EPDOC, WPI, Volltext-Patentdatenbanken

Dieser Recherchenbericht wurde zu dem am **13.09.2022** eingereichten Anspruch **1** erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	CN 110589772 A (UNIV NANJING TECH) 20. Dezember 2019 (20.12.2019) (übersetzt) [online] [abgerufen am 12.12.2023]. Abgerufen von EPOQUE: TXPMTCEA / EPO Figur 1 und darauf bezogene Beschreibung	1
X	EP 3165278 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC) et al.) 10. Mai 2017 (10.05.2017) [0006]-[0013]; Figur 1	1
X	US 9896626 B1 (SCHUETZLE, ROBERT et al.) 20. Februar 2018 (20.02.2018) Spalte 7, Zeile 42 bis Spalte 8, Zeile 39; Figuren 1 und 2	1

Datum der Beendigung der Recherche:
13.12.2023

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

ENGLISCH Julia

^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.