



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 423 A1

4(51) B 01 D 53/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 255 247 4	(22)	30.09.83	(44)	07.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Forschungszentrum für Mechanisierung der Landwirtschaft Schlieben/Bornim, 7912 Schlieben, Gartenstraße 30, DD
(72)	Harms, Uwe, Dr. rer. nat.; Horn, Siegfried, Dr. rer. nat.; Elle, Claus, Dr.-Ing.; Höse, Werner, Dr. rer. nat., DD

(54)	Verfahren zum Abtrennen von CO ₂ -Anteilen aus Gasen
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von CO₂-Anteilen aus Gasen, die nicht oder wesentlich schwächer als Kohlendioxid adsorbiert werden. Dabei ist das Ziel, ein Verfahren zu entwickeln, das eine energetische und investitionsmäßig günstige Variante darstellt. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das zu reinigende Gas durch eine Adsorptionseinheit, die aus mindestens zwei mit zeolithischen Molekularsieben befüllten Adsorptionsmittelbetten besteht, geleitet wird. Dabei erfolgt die Adsorption bei höherem als Atmosphärendruck und die Desorption durch Druckentlastung und Spülung ohne Temperaturerhöhung, wobei erfindungsgemäß während der Entspannungsphase ein Verhältnis von Entspannungsgeschwindigkeit zu linearer Strömungsgeschwindigkeit während der Adsorptionsphase von 5 bis 45:1 eingehalten wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Abtrennen von CO₂-Anteilen aus Gasen, die vorgetrocknet und vorgereinigt sind und aus mindestens zwei Komponenten bestehen, wobei das Gas 5–50 % Vol.-% CO₂ und 50-95 % Stoffe, die nicht oder wesentlich schwächer als CO₂ adsorbiert werden, enthält und durch eine Adsorptionseinheit mit mindestens zwei mit zeolithischen Molekularsieben befüllten Adsorptionsmittelbetten geleitet wird, in denen zyklisch die Adsorption bei höherem als Atmosphärendruck und die Desorption durch Druckentlastung und Spülung ohne Temperaturerhöhung durchgeführt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß während der Entspannungsphase ein Verhältnis von Entspannungsgeschwindigkeit zur linearen Strömungsgeschwindigkeit während der Adsorptionsphase von 5 bis 45:1 eingehalten wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Entspannung in der Weise vor sich geht, daß ein konstanter Mengenstrom so lange die Adsorptionsmittelbetten verläßt, bis ein Druckverhältnis von Adsorptionsdruck zu Entspannungsdruck von 4:1 erreicht ist.
3. Verfahren gemäß den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei einem Adsorptionsdruck von 0,5 bis 1,5 MPa ein Druckverhältnis Adsorption zu Spülung von 7,5 bis 2,5:1 eingehalten wird.
4. Verfahren gemäß den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Adsorptionsmittelbetten ein Zeolith vom Typ CaA mit vorzugsweise einem Gehalt von 68–80 Mol.-% Ca²⁺-Ionen enthalten ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung höherer CO₂-Anteile aus ansonsten reinen und trockenen Gasen und Gasgemischen, die nicht oder wesentlich schwächer als Kohlendioxid adsorbiert werden, an zeolithische Molekularsiebe enthaltenden Adsorptionsmitteln.

Dieses Verfahren kann zur Reinigung von Erd- und Biogasen und ähnlichen Gasgemischen mit CO₂-Anteilen zwischen 5 und 50 Vol.-% angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Gasreinigung sind gegenwärtig physikalisch und/oder chemisch wirkende Gaswäschen (Adsorptionsverfahren) in Verbindung mit nachgeschalteten Adsorptionsverfahren zur Feinreinigung und Trocknung bzw. Entfernung der Komponenten, die durch das Wasch- oder Lösungsmittel bzw. durch Reaktionen des Wasch- oder Lösungsmittels mit den im Biogas enthaltenen Bestandteilen aus der vorgeschalteten Adsorptionsstufe in das Gas gelangt sind, bekannt. Nachteile der Gaswäschen mit adsorptiver Feinreinigung sind der hohe Verfahrensdruck bei optimaler Fahrweise der physikalischen Gaswäschen (6 bis 10 MPa) und die dadurch bedingten hohen Entspannungsverluste sowie die langen Be- und Entspannungszeiten der nachgeschalteten TSA-Adsorptionsstufe sowie der hohe Energie- und Investaufwand zur Regenerierung des Waschmittels. In der US-PS 3594983 ist ein Verfahren zur Reinigung von Erdgasen mit Zeolithen beschrieben, die mit Vakuum und/oder Temperaturerhöhung regeneriert werden. Ferner ist speziell für die Biogasreinigung ein zweistufiges Adsorptionsverfahren nach dem Temperatur- und Druckwechselprinzip (TAS und PSA) bekannt, wie es in den „Nickel Topics“ Vol. 34 (1981.H. 1 auf Seite 10 beschrieben ist. Nachteil dieser Verfahren ist die Desorption bei Unterdruck in der PSA-Stufe. Die Anwendung von Vakuum verursacht höhere Energie- und Investkosten und ist technisch aufwendig und problematisch, insbesondere, wenn es sich um brennbare und explosive Gase handelt. Darüber hinaus wird in der DD-PS 157 157 ein Druckwechselverfahren beschrieben, bei dem die Entspannungsgasverluste durch eine dreistufige Entspannung bei Einhaltung bestimmter Entspannungsgeschwindigkeiten dieser Entspannungsstufen minimiert werden. Dieses Verfahren wird jedoch ebenfalls als Vakuumdesorptionsverfahren durchgeführt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die vorstehend genannten Mängel zu beseitigen und ein Verfahren zum Abtrennen von CO₂-Anteilen aus Gasen zu entwickeln, das eine energetisch günstige Variante darstellt und die dazu notwendigen Investitionen gering sind:

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Abtrennen von CO_2 -Anteilen aus Gasen zu entwickeln, bei dem die Desorption des Kohlendioxids ohne Anwendung von Unterdruck und Temperaturerhöhung erfolgt und sowohl eine gute Produktgasausbeute als auch ein hoher Reinheitsgrad des Produktgases erreicht wird, wodurch eine Verflüssigung ohne weitere Vorreinigung durchgeführt werden kann.
- Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das vorgetrocknete und vorgereinigte, aus mindestens zwei Komponenten bestehende Gasgemisch, wobei 5 bis 50 Vol.-% CO_2 enthalten sind, durch eine Adsorptionseinheit mit wenigstens zwei mit zeolithischen Molekularsieben befüllten Adsorptionsmittelbetten geleitet wird. In den Adsorptionsmittelbetten erfolgt zyklisch die Adsorption bei höheren als Atmosphärendruck und die Desorption durch Druckentlastung und Spülung ohne Temperaturerhöhung. Dabei wird ein Adsorptionsdruck von 0,5 bis 1,5 MPa und ein Verhältnis des Adsorptionsdruckes zum Spüldruck von 7,5 bis 2,5:1 eingehalten.

Erfindungsgemäß wird die Entspannungsgeschwindigkeit während der Entspannungsphase so eingestellt, daß ein Verhältnis der Entspannungsgeschwindigkeit zur linearen Strömungsgeschwindigkeit während der Adsorptionsphase von 5 bis ansteigend 45:1 eingehalten wird. bei Einstellung dieses Bereiches mit nachfolgendem Spülschritt wird die CO_2 -Beladungsfront soweit zurückgeschoben, daß im darauf folgenden Adsorptionsschritt eine vollständige Adsorption des Kohlendioxides erreicht wird. Dieser Schritt erfolgt bei den für technische Adsorptionsprozesse üblichen linearen Strömungsgeschwindigkeiten und Volumenweilzeiten. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Entspannung werden bessere Produktgasausbeuten mit einem hohen Reinheitsgrad erreicht.

Erfindungsgemäß wird durch Regelung des Ausgangsventils nach dem Adsorptionsmittelbett so lange ein konstanter Mengenstrom eingestellt, bis ein Druckverhältnis von Adsorptionsdruck zu Entspannungsdruck von 4:1 erreicht ist. Danach wird der Mengenstrom vermindert. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit Adsorptionsmittelbetten, die vorzugsweise einen Zeolith vom Typ CaA mit 68–80 Mol.-% Ca^{2+} -Ionen enthalten.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel veranschaulicht. Die CO_2 -Entfernung bei der Reinigung von Biogas erfolgt in einer Adsorptionsanlage in der Weise, daß das zu reinigende Gas (10 m^3 ; N.) abwechselnd durch zwei Adsorptionsmittelbetten geleitet wird, die mit jeweils 32,5 kg Zeosorb-Molekularsieb vom Typ CaA mit einem Gehalt von 75 Mol.-% Ca^{2+} -Ionen ausgerüstet sind. Adsorption und Desorption erfolgen in einem 5-Minuten-Zyklus abwechselnd, wobei ein Adsorptionsdruck von 1,0 MPa und ein Desorptionsdruck von 0,2 MPa eingehalten wird. Dabei erfolgt im Anschluß an die Adsorption die Entspannung auf Normaldruck und anschließend die Spülung bei einem Druck von 0,2 MPa mit 10 % des Produktgases (CH_4) im Gegenstrom. Das Spülgas wird anschließend wieder der Vorreinigungseinheit, in der sich ein zeolithisches Molekularsieb vom Typ NaX befindet, zugeführt, wodurch es wieder in den Kreislauf eingespeist wird.