

2.1. Luftzerlegung

2. Technische Gase



<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/luftzerlegung.pdf>

Caroline Röhr, Burkhard Butschke

Vorlesung: Technische Anorganische Chemie, WS 24/25

① Einleitung ✓

② Gase

- Edelgase, N_2 , O_2 (Luftzerlegung, Rektifikation) ⇨
- Ammoniak (inkl. Wasserstoff; Gasreaktion)

③ Salze

- KCl (Feststoffprozessierung ohne Stoffumwandlung)
- Na_2CO_3 (reziproke Umsetzung)
- Phosphate (Neutralisations- und Verdrängungsreaktionen)
- Chlorate und Perchlorate (elektrochemische Oxidation)

④ Säuren

- Schwefelsäure (über Gasreaktionen)
- Essigsäure (homogene Katalyse)
- Phosphorsäure (durch Verdrängungsreaktionen)
- Salpetersäure

⑤ Basen

- Chloralkali-Elektrolyse

⑥ Metalle

- Eisen, Stahl
- Kupfer
- Aluminium

⑦ Weitere Anorganische Grund- und Wertstoffe

- Zementklinker, Gläser, Düngemittel, Hochtemperaturwerkstoffe, Explosivstoffe, Halbleiter (Si), Pigmente (Carbon-Black, TiO_2), ...

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

- ① **Einleitung**
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

► thermische Trennverfahren, ohne Stoffumwandlung

- Allgemeines
- Basics PC
- Rechenverfahren zur Rektifikation
- Auslegung, Bauarten von Kolonnen
- DIE Methode zur Trennung von KW

► Luft als Rohstoff ⇒

- Gewinnung von O₂, N₂, Ar, Kr und Xe
- kein Abbau und damit verbundene praktische Probleme

► hieraus: N₂, O₂ (Δ Sdp. = 13 °C)

► dazu Edelgase: Ar (Kr und Xe)

► 'kryogene' Gewinnung in 2 Schritten:

- 1 Verflüssigung der Luft
- 2 Destillative Zerlegung (TT/Druck-Rektifikation)

► Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)

	Vol-%	Siedepunkte	
		[°C]	[K]
He	0.0005	-269	4
Ne	0.002	-246	27
N ₂	78	-196	77 (95 ^a)
Ar	0.9	-186	87
O ₂	21	-183	90 (110 ^b)
Kr	0.0001	-153	120
Xe	0.00001	-108	165

^abei $p=5$ bar

^bbei $p=5$ bar

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

▶ JOULE-THOMSON-Effekt

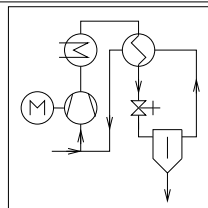
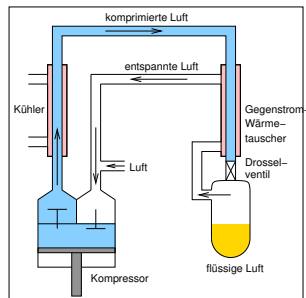
- reale Gase verletzen BOYLE-MARIOTTE-Gesetz ($pV = \text{konst.}$)
- bei RT positive JT-Koeffizienten (außer He, H₂)
- \mapsto Druckerhöhung \mapsto Erwärmung
- \mapsto Entspannen komprimierter Gase \mapsto Abkühlung
- bei Luft: je 1 bar Entspannung \mapsto nur ca. $\frac{1}{4}^\circ\text{C}$ Abkühlung

▶ Kompression/Entspannung im Gegenstromprinzip

- Kompression (dabei Erwärmung) bis $\approx 20 \text{ MPa} = 200 \text{ bar} \mapsto +50^\circ\text{C}$
- Abkühlen = Abführen der Kompressionswärme
- Entspannen durch Drosselventil \mapsto Abkühlung bzw. Verflüssigung
- erneute Kompression usw. usw. (kontinuierliches Gegenstromverfahren)

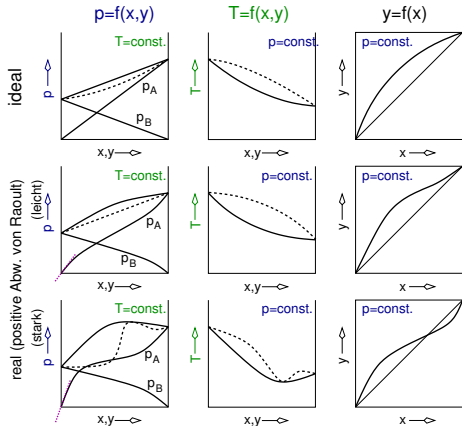
▶ Apparate (ohne Details)

- Kompressor und Drosselventil
- Wärmetauscher* (s. Poster)



* Plattenwärmeaustauscher mit Rippenplatten (plate-fin heat exchanger)

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen



x_A : Molenbruch A im Flüssigkeit (l);
 y_A : Molenbruch A im Dampf (g);
 A = Leichtsieder

ideale Mischungen

► $p = f(x, y)$

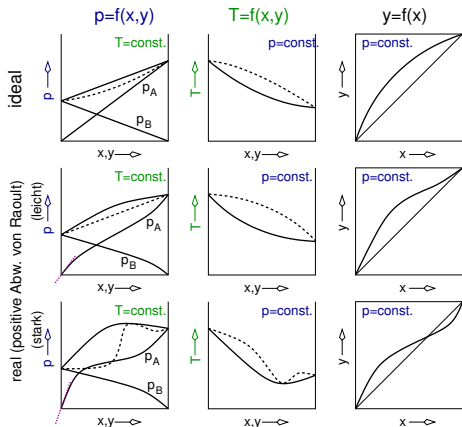
- $T = \text{konst.}$ \mapsto RAOULT'sches Gesetz
- Partialdrücke: $p_A \propto x_A$
- Gesamtdruck: $p = p_A + p_B$
- —: p auf Zusammensetzung in Flüssigkeit (x) bezogen
- - -: p auf Zusammensetzung im Dampf (y) bezogen

► $T = f(x, y)$ ($p = \text{konst.}$)

- Auftragung von x (—) bzw. y (- -) gegen T
- \downarrow Bestimmung von x/y -Paaren bei konstantem T

► $y = f(x)$ ($p = \text{konst.}$)

- $x - y$ des Leichtsieders
- \mapsto graphische 'Berechnungen' \downarrow



x_A : Molenbruch A im Flüssigkeit (l);
 y_A : Molenbruch A im Dampf (g);
 A = Leichtsieder

reale Mischungen

- ▶ positive Abweichung von RAOULT
 - häufiger, wichtig bei Rektifikation
 - \oplus Mischungsenthalpie (endotherm)
 - Anfangssteigung größer
 - größere Siedelinse
 - stark: Negativ-Azeotrop \mapsto keine destillative Trennung möglich
 - z.B. H_2O -Dioxan, H_2O -Ethanol
- ▶ negative Abweichung von RAOULT
 - \ominus Mischungsenthalpie (exotherm)
 - Positiv-Azeotrop
 - seltener, z.B. HNO_3 - H_2O

bei Luft

- ▶ nahezu ideales Verhalten
- ▶ ! nur 10° T -Differenz
- ▶ sehr hohe Reinheit gefordert (ppm)
- ▶ \mapsto bis über 100 Trennstufen

einfache Verfahren

- ① MCCABE-THIELE-Verfahren ⇨
- ② PONCHON-SAVARIT-Verfahren
- ③ Trennfaktorverfahren
- ④ dynamische Verfahren (HTU-Verfahren, vor allem für Füllkörperkolonnen)

Ziel der Berechnungen

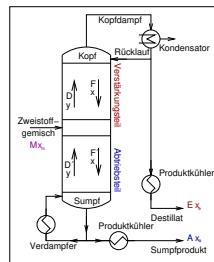
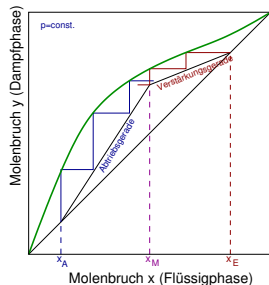
- ▶ aus thermodynamischen Daten (s.o.)
- ▶ bei geforderten Reinheiten von Sumpf-/Kopf-Produkt
- ▶ ideales Rück/Zulauf-Verhältnis bestimmen
- ▶ Zahl der theoretischen Böden für Abtriebs- und Verstärkungsteil der Säule

① MC-CABE-THIELE-Verfahren

► Voraussetzungen, Vereinfachungen

(D , F : Dampf/Flüssigkeits-Ströme, eigentlich \dot{D} , \dot{F})

- Gleichgewicht auf jedem Boden
- \dot{D} und \dot{F} über Kolonne konstant ($\Delta_V H$ beider Stoffe vergleichbar)
- keine Mischungswärme
- Dampf wird immer vollständig kondensiert
- kein Druckabfall
- streng adiabatisch (keine Wärmeverluste)
- einfachster Fall: Zulauf mit Siedetemperatur



① MC-CABE-THIELE-Verfahren

► Massenbilanzen

- Verstärkungsgerade: $y = \frac{v}{v+1}x + \frac{1}{1+v}x_e$ (Kondensator)
- Abtriebsgerade: $y = \frac{v+u}{v+1}x + \frac{u-1}{1+v}x_a$ (Verdampfer)

► Treppenzug-Verfahren

- auf Böden: GG = Punkt auf grüner x/y -Linie (PC)
- zwischen Böden: Bilanz durch Verstärkungs- bzw. Abtriebs-Gerade gegeben

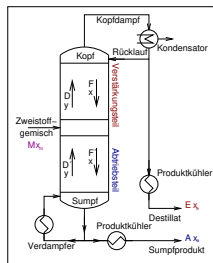
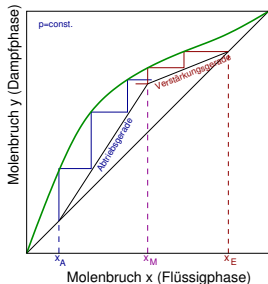
► Grenzfälle

- totaler Rücklauf: $v \rightarrow \infty$
 - Achsenabschnitt beider Geraden = 0
 - $y = x$ (Diagonale)
 - $E = 0$ (kein Produkt!)
 - n minimal
- minimaler Rücklauf: $v = v_{\min}$
 - $tg\alpha = \frac{v_{\min}}{v_{\min}+1}$ (Zwickel) ← Steigung der Verstärkungsgeraden

► üblich: $v_{\text{opt}} \sim (1.3 \dots 2.0)v_{\min}$

► Zahl der Trennstufen n (mit S : Verstärkungsfaktor)

- $n_{\text{prakt}} = \frac{n_{\text{theo}}}{S}$
- bei Rektifikationen typisch: $S = 0.6 - 0.8$



Kontinuierliche Zweistoffrektifikation

einfache Verfahren

- ① MCCABE-THIELE-Verfahren ✓
- ② PONCHON-SAVARIT-Verfahren
- ③ Trennfaktorverfahren
- ④ dynamische Verfahren (HTU-Verfahren, vor allem für Füllkörperkolonnen)

Ziel der Berechnungen

- ▶ aus thermodynamischen Daten (s.o.)
- ▶ bei geforderten Reinheiten von Sumpf-/Kopf-Produkt
- ▶ ideales Rück/Zulauf-Verhältnis bestimmen
- ▶ Zahl der theoretischen Böden für Abtriebs- und Verstärkungsteil der Säule

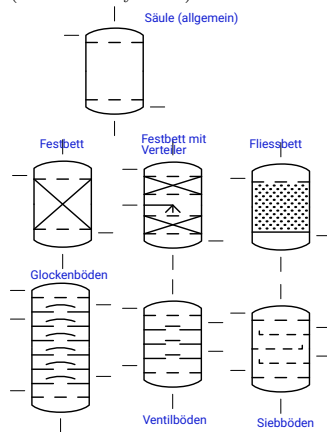
praktische Anforderungen

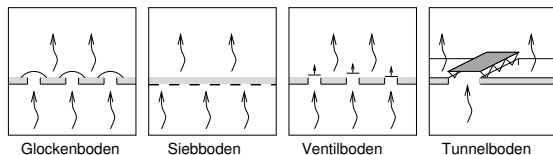
- ▶ hoher Verstärkungsfaktor S
 - Bodenkolonnen: 0.6 bis 0.8
 - > 1 möglich, wenn Dampf und Flüssigkeit im Kreuzstrom geführt werden
- ▶ Belastungsflexibilität ('Durchregnen')
- ▶ geringer Druckabfall
- ▶ \mapsto Strömungslehre: Druckabfall steigt ...
 - ... mit Dampfgeschwindigkeit
 - ... mit Absolutdruck in der Kolonne
 - ... bei kleinerem Lochdurchmesser (bei Siebböden)
 - ... bei größerem Glockendurchmesser (Glocken-B.)

Dimensionierung von Bodenkolonnen

- ▶ Dimensionierung von Bodenkolonnen
 - Kolonnendurchmesser
 - Kolonnenhöhe: $H = n_{\text{prakt}} H_B$
 - Bodenabstand H_B meist ca. 0.4 bis 1 m

K: Kolonnen mit Einbauten
(ISO-10628 Symbole)





▶ Glockenboden

- ✓ große Belastungsflexibilität
- ✗ hoher Druckabfall
- ✗ aufwendige Herstellung
- ✓ kann nicht so schnell leerlaufen

▶ Siebboden

- ✓ geringer Druckabfall wegen niedrigem Flüssigkeitsstand
- ✓ geringe Herstellungskosten
- ✗ geringerer Belastungsbereich (Durchregen)
- ✗ Kolonne läuft ggf. schnell leer
- ✗ verschmutzungsanfällig

▶ Ventilboden (bewegliche 'Deckel')

- ✓ großer Belastungsbereich
- ✓ hoher Verstärkungsfaktor S
- ✗ teuer

▶ Tunnelboden

- ✓ Flüssigkeitsführung ohne Rückvermischung möglich
- ✓ hoher Verstärkungsfaktor S

- ▶ Füllkörper-Schüttungen
- ▶ verschiedenste Füllkörper (Formen, Materialien) möglich →
- ▶ Vor- und Nachteile gegenüber Bodenkolonnen
 - ✓ bessere Trennwirkung als Bodenkolonnen
 - ✓ geringer Druckabfall
 - ✓ geringer Rückhalt
 - ✓ verschiedene Materialauswahl möglich
 - ✓ kostengünstiger
 - ✗ Randgängigkeit → Flüssigkeit alle 2-3 m neu verteilen
 - ✗ geringe Belastungsflexibilität
 - ✗ empfindlich gegen Verunreinigungen



a



b



c

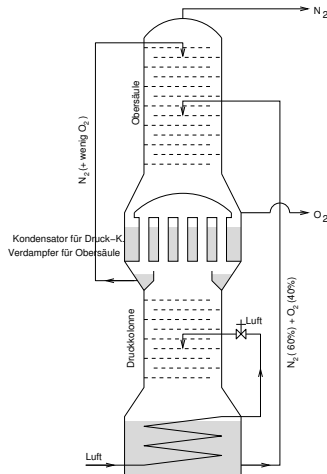
- a: Raschig-Ringe
- b: Berl-Sättel Wendeln, Intalox-Sattelkörper usw.
- c: Pall-Ringe
- x: Wendeln, Intalox-Sattelkörper usw.

- ▶ gefaltete Drahtgewebe ('Sulzer'-Packungen)
- ▶ besonders geeignet für Vakuum-Betrieb
(großer V -Unterschied l/g)
- ▶ weitere Anwendungen
 - C3/C4-Splitter
 - Quench-Kolonnen, Amin-Wäschen
 - Feinchemikalien
- ▶ Vor- und Nachteile
 - ✓ geringer Druckabfall
 - ✓ hohe Gasbelastungen
 - ✓ sehr gute Trennwirkung (kleine HETP-Werte)
 - ✗ teuer
 - ✗ relativ empfindlich gegen Verunreinigungen \mapsto 'Grid'-Packungen
- ▶ **Links zu Herstellern**
 - **Fa. RVT** (Marktrodach)
 - Füllkörper
 - geordnete Packungen
 - **Fa. Envimac Engineering GmbH** (Oberhausen)
 - Füllkörper
 - **Fa. Sulzer** (Winterthur, CH)
 - Strukturierte Packungen
 - Random-Packings
 - Trays (Sieb-, Tunnel- und Glockenböden)

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ **Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)**
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

LINDE-Verfahren: Trennkolonnen

- ▶ N_2/O_2 -Trennung durch doppelte TT-Rektifikation
- ▶ zwei gekoppelte Kolonnen
- ▶ meist mit Glocken- oder Siebböden
 - kaum Verschmutzungsgefahr
 - niedriger Bodenabstand (ca. 30 cm)
 - \varnothing bis 7 m
 - Durchsatz bis 500 000 m^3/h
- ▶ Kolonne gut isoliert ('Cold-Box')
- ▶ in beiden Kolonnen
 - Kopfprodukt: N_2 -reicher (niedrigerer Siedepunkt)
 - Sumpfprodukt: O_2 -reicher (höherer Siedepunkt)
- ▶ Druck-Kolonne (unten)
- ▶ Obersäule



$T - x$ -Diagramme bei $p = 1/5$ bar

▶ Druck-Kolonne [unten, $p = 0.6 \text{ MPa}$ (6 bar)]

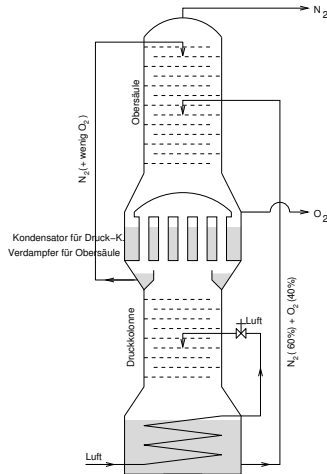
- alle Siedepunkte ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als bei Normaldruck
- Aufgabe verflüssigter Luft (trocken, CO_2 -frei) auf ca. $\frac{1}{2}$ der Kolonne
- Kondensator der Druckkolonne = Verdampfer der Obersäule
- Sumpf: ca. 40 % O_2 (Vorzerlegung der Luft)
- Kopf: fast reines $\text{N}_2 \rightarrow$ Aufgabe weit oben in Obersäule

▶ Obersäule [$p = 0.14 \text{ MPa}$ (1.4 bar)]

- gespeist vom Sumpf der Druck-Kolonne (ca. 40 % O_2)
- Sumpf: sehr reines O_2 (l)
- Kopf: reines N_2 (l oder g)

▶ Gesamtanlage

- Airproducts: Poster
- UIG: Bildergalerie

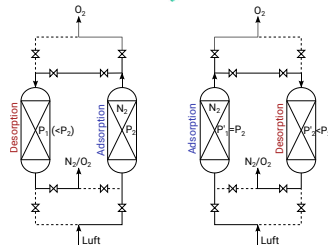
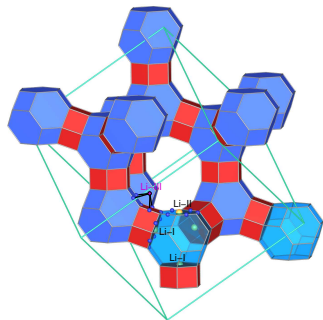


$T - x$ -Diagramme bei $p = 1/5 \text{ bar}$

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ **Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)**
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

Pressure Swing Adsorption* (PSA)

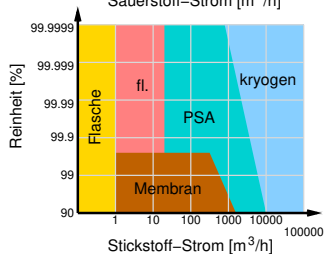
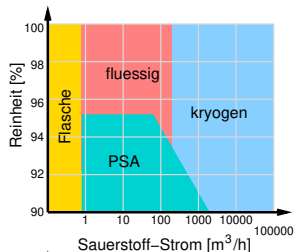
- ▶ **Prinzip:** selektive N_2 -Adsorption an Zeolithen
 - kinetische Durchmesser: $N_2/O_2 = 364/346$ pm
 - Quadrupolmomente: $Q_{ij}(N_2) \approx 4 \times Q_{ij}(O_2)$
 - selektive Bindung von N_2 an Li^+ auf S-III
- ▶ **Zeolith:** Li-LSX (low silicat X/Faujasit)
 - Modul (Si:Al) = 1 \rightarrow Kationen-reich
 - Li-Positionen:
 - Li-I (D6R) und Li-II (6R) nicht zugänglich
 - Li-III relevant \rightarrow nur 30 % aller Li^+
 - **Fa. Molecular Sieve Desiccants**
- ▶ **aktuelle Arbeiten:**
 - Adsorption von O_2 technologisch sinnvoller
 - Reduktion der benötigten Li-Menge (Kosten!)
- ▶ **PSA: Betrieb** ($p = 3-10$ bar; $t = 20-60$ s)
 - **Fa. Can-Gas**
- ▶ **Vor/Nachteile** gegenüber kryogener Trennung
 - ✓ weniger E -intensiv
 - ✗ nur kleinere Anlagen möglich
 - ✗ Gase weniger rein (nur %-Bereich)



* Druck-Wechsel-Adsorption

Reinheiten, Alternative Trennprozesse

- ▶ gasförmig, flüssig/tiefkalt
- ▶ Membranverfahren
 - Trennung über spezielle Polymermembranen
 - nur für geringe Mengen
 - teuer
 - schlechte Gasreinheiten
- ▶ O₂ als Koppelprodukt ...
 - ... der elektrochemischen H₂O-Elektrolyse



- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

Verwendung

▶ O₂

- Metallverarbeitung (Stahlgewinnung)
- Ammoniakverbrennung \mapsto NO \mapsto Salpetersäure/Nitrate
- Synthesegas-Erzeugung (Kohle-Vergasung)
- Petrochemie, z.B. Herstellung von Ethylenoxid
- Schweiß- und Schneidetechnik
- Erzeugung hoher Temperaturen (Edelsteinsynthesen)
- Medizin (Atomgeräte), Raketenantrieb, ...

▶ N₂

- Ammoniak-Synthese
- Herstellung von Kalkstickstoff (Ca-Cyanamid, CaCN₂)
- Inert- und Schutzgas (hohe Reinheit gefordert)

▶ Ar

- Schutzgas in Schweißtechnik (sehr gute Reinheit nötig)
- Glühlampenindustrie (auch übrige Edelgase)

Haupthersteller

- ▶ Linde Plc (U.K.)
- ▶ Air Liquide (France)
- ▶ Air Products and Chemicals (U.S.)
- ▶ Taiyo Nippon Sanso (Japan)
- ▶ Air Water (U.S.)

wichtigste industrielle Gase:

Produktionszahlen (D)

Jahr	O ₂ V (D)	N ₂ [10 ⁶ m ³]	Ar	O ₂ Umsatz (W)	N ₂ [10 ⁹ USD]	Ar	alle
2011	6 464	5 848					
2012	6 081	5 679					
2013	6 352	5 819					
2014	6 618	5 809					
2015	6 584	6 099	220				
2016	6 646	6 311					
2017	6 755	6 342		32.0			
2018	6 325	6 682					
2019	6 024	6 746					
2020	5 562	6 558		35.5			
2021	6 576	7 065			3.42		
2022	5 901	7 046		34.9		5.32	
2023	5 389	6 922		45.5	3.83		146.1

- ① Einleitung
- ② Luftverflüssigung (LINDE-Verfahren, Schritt 1)
- ③ Grundlagen technischer Rektifikationen
- ④ Kryogene Luftzerlegung (LINDE-Verfahren, Schritt 2)
- ⑤ Alternative: Pressure Swing Adsorption (PSA)
- ⑥ Produkte: Verwendung, Produktion, Kosten
- ⑦ Literatur, Quellen

- ▶ Ch. Windmeier, R. F. Barron, *Cryogenic Technology* („Ullmann“, Wiley-VCH, 2013).
- ▶ B. Lohrengel: *Thermische Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen*, deGruyter Studium (2023).
- ▶ P. Grassmann, F. Widmer, H. Sinn: *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik* deGruyter (1997) [TC 300/4].
- ▶ K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch: *Industrial Inorganic Chemistry*, Wiley VCH (2000).
- ▶ M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg: *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley VCH, (2013). [AC 570/6a]
- ▶ [Links zu div. Herstellern auf ruby](#)