



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: B 01 D 53/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

623 748

<p>⑳① Gesuchsnummer: 14787/76</p> <p>㉒② Anmeldungsdatum: 24.11.1976</p> <p>㉓③⑩ Priorität(en): 15.12.1975 SU 2197896 15.12.1975 SU 2197897</p> <p>㉔④ Patent erteilt: 30.06.1981</p> <p>㉕⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.06.1981</p>	<p>㉖⑦③ Inhaber: Sergei Zinovievich Vasiliev, Moskau (SU) Valery Iosifovich Letichevsky, Moskau (SU) Iosif Izrailevich Maergoiz, Moskau (SU) Leonid Alexandrovich Mikhailov, Moskau (SU) Leonid Ivanovich Pushkarev, Moskau (SU)</p> <p>㉗⑦② Erfinder: Sergei Zinovievich Vasiliev, Moskau (SU) Valery Iosifovich Letichevsky, Moskau (SU) Iosif Izrailevich Maergoiz, Moskau (SU) Leonid Alexandrovich Mikhailov, Moskau (SU) Leonid Ivanovich Pushkarev, Moskau (SU)</p> <p>㉘⑦④ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
---	--

⑤④ Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen.

⑤⑦ Beim Reinigen von Gasgemischen, die Stickstoff oder Wasserstoff oder Argon oder ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch oder ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthalten und Beimengungen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, und Wasser aufweisen, durch Adsorption dieser Beimengungen an Zeolithen vom Typ A oder X unter anschliessender Regenerierung des Zeoliths, wird die Adsorption von Beimengungen auf Zeolith einstufig durchgeführt, und zwar bei zwischen minus 40 und plus 4°C liegenden Temperaturen.

In einem solchen Verfahren kann der Reinigungsgrad der Gasgemische von den Beimengungen erhöht und die Behandlung des Gasgemisches vereinfacht werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen, die Stickstoff oder Wasserstoff oder Argon oder ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch oder ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthalten und Beimengungen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser aufweisen, durch Adsorption dieser Beimengungen an Zeolithen vom Typ A oder X unter anschließender Regenerierung des Zeoliths, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorption von Beimengungen auf Zeolith einstufig bei einer zwischen minus 40 und plus 4° C liegenden Temperatur durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ausgangsgas vorher abgekühlt auf eine um 4 bis 8° unter Zeolithtemperatur liegende Temperatur, zur Adsorption leitet und die Adsorption bis zum Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht verwirklicht, während die Regenerierung bei einer konstanten Temperatur, die der Zeolithtemperatur während der Adsorption gleich ist, vorgenommen wird, indem man den Zeolith bis zur Erzielung eines Druckes von  $(1 \text{ bis } 5) \cdot 10^{-1}$  Torr evakuiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man, falls die Zeolithtemperatur zwischen minus 40 und minus 10° C liegt, die Adsorption bis zur Erzielung einer 2- bis 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Zeolithschicht und die Regenerierung durch Erhitzen von Zeolith auf eine Temperatur von 120 bis 600° C vornimmt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man, falls die Zeolithtemperatur zwischen minus 10 und 0° C liegt und das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis im Ausgangsgas 0,1 bis 2,0 beträgt, die Adsorption bis zur Erzielung einer 2- bis 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Zeolithschicht verwirklicht, während man im Falle, dass das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis im Ausgangsgas 2,0 übersteigt, die Adsorption bis zum Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht ausführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CaA der Zusammensetzung  $(0,70-0,82) \text{ CaO} \cdot (0,04-0,16) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CaX der Zusammensetzung  $(0,61-0,69) \text{ CaO} \cdot (0,25-0,34) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,40-2,70) \text{ SiO}_2$  verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith NaA der Zusammensetzung  $(0,86-1,02) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith NaX der Zusammensetzung  $(0,81-0,95) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,30-3,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith AgA der Zusammensetzung  $(0,63-0,72) \text{ Ag}_2\text{O} \cdot (0,23-0,29) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith AgX der Zusammensetzung  $(0,22-0,85) \text{ Ag}_2\text{O} \cdot (0,1-0,69) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,52-2,76) \text{ SiO}_2$  verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CdA der Zusammensetzung  $(0,79-0,87) \text{ CdO} \cdot (0,17-0,21) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  benutzt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CoA der Zusammensetzung  $(0,41-0,50) \text{ CoO} \cdot (0,49-0,61) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CoX der Zusammensetzung

$(0,45-0,52) \text{ CoO} \cdot (0,45-0,65) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,52-2,76) \text{ SiO}_2$  verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith NiA der Zusammensetzung  $(0,38-0,46) \text{ NiO} \cdot (0,50-0,62) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75 \text{ bis } 2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith NiX der Zusammensetzung  $(0,36-0,44) \text{ NiO} \cdot (0,47-0,57) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,30-3,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith MnA der Zusammensetzung  $(0,38-0,46) \text{ MnO} \cdot (0,50-0,62) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CuA der Zusammensetzung  $(0,51-0,61) \text{ CuO} \cdot (0,30-0,36) \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith vom Typ Klinoptilolit der Zusammensetzung  $(\text{Na,K})_4\text{Ca} \cdot (\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  verwendet.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Zeolith den Zeolith CdX der Zusammensetzung  $(0,2-0,72) \text{ CdO} \cdot (0,08-0,30) \text{ Na}_2\text{O} \cdot (0,05-0,50) \text{ CaO} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,30-3,00) \text{ SiO}_2$  verwendet.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorption bei einer zwischen minus 20 und minus 5° C liegenden Temperatur erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen, die Stickstoff oder Wasserstoff oder Argon oder ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch oder ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthalten und Beimengungen von Kohlenmonoxid und Wasser aufweisen, durch Adsorption dieser Beimengungen an Zeolithen vom Typ A oder X unter anschließender Regenerierung des Zeoliths, solche Verfahren können auch bei der Herstellung von Reingasen sowie in der Chemie, in der Erdölverarbeitung, im Maschinenbau, in der Elektrotechnik, Kraftfahrzeugindustrie, Hüttenindustrie und anderen Industriezweigen verwendet werden, wo Gase von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser oder von jeder dieser Beimengungen im einzelnen gereinigt werden müssen.

Es sind verschiedene Verfahren zur Reinigung der Gasgemische von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser bekannt, die auf vielstufigen Vorgängen basieren, welche eine ausreichend wirksame und hochwertige Reinigung von jeder der vorhandenen Beimengungen, insbesondere von Kohlenmonoxid, nicht sichern.

Es ist ein Verfahren zur Reinigung des Wasserstoffgasstroms bekannt, welches darin besteht, dass man Produkte, angefallen bei der Verbrennung eines Kohlenstoffwassertreibstoffs, von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser durch Dampfumwandlung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, Adsorption von Wasser und Kohlendioxid an Zeolith 13X, dessen chemische Formel wie folgt ist  $0,83 \pm 0,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,48 \pm 0,03 \text{ SiO}_2$ , zwischen 21 und 83° C unter 5,3 ata Druck dreistufig reinigt und dann von Kohlenmonoxid auf Zeolith 4A der chemischen Formel  $0,96 \pm 0,04 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92 \pm 0,09 \text{ SiO}_2$  bei einer Temperatur von minus 1° C nachreinigt. Die Restkonzentration des gereinigten Gases an Kohlenmonoxid beträgt 0,001 Vol. %, an Kohlendioxid 0,01 Vol. %.

Ausserdem ist ein Verfahren zur Herstellung von reinem Wasserstoff durch seine dreistufige Reinigung bekannt. In der

ersten Stufe vermindert man die Ausgangskonzentration von Kohlenmonoxid durch dessen Dampfumwandlung zu  $\text{CO}_2$ , bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird. In der zweiten Stufe wird das Gas entwässert und von Kohlendioxid, Methan und teilweise von Kohlenmonoxid und Stickstoff auf dem Gemisch, bestehend aus drei Adsorptionsmitteln Alumogel, Aktivkohle und Zeolith 4A, gereinigt. Dann nimmt man die dritte Stufe der Nachreinigung von Kohlenmonoxid und Stickstoff auf Zeolith 4A vor. Die Prozesse der Adsorptionsreinigung (die 2. und 3. Stufen) vollziehen sich bei der Normaltemperatur unter einem Druck von 15,3 at Überdruck. Die Regenerierung des Adsorptionsmittels erfolgt durch Druckminderung auf 1 Torr. Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid im Reingas beträgt 0,001 Vol. %.

Hauptnachteile der bekannten Verfahren zur Reinigung der Gase von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser sind wie folgt: Mehrstufigkeit der Prozesse, Notwendigkeit, die Ausgangskonzentration von Kohlenmonoxid in einem Sonderapparat, z. B. in einem Umwandler, vorher herabzusetzen, Gas vom Wasser und Kohlemonoxid getrennt zu reinigen, erhöhter Gasdruck während der Adsorption, ungenügender Grad der Gasreinigung von Beimengungen, insbesondere von Kohlenmonoxid.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist der, die genannten Nachteile zu vermeiden.

Der Erfindung wurde die Aufgabe zugrundegelegt, im Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen, die Stickstoff oder Wasserstoff oder Argon oder Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch oder Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthalten und Beimengungen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser aufweisen, den Reinigungsgrad der Gasgemische von den Beimengungen zu erhöhen und die Technologie des Prozesses zu vereinfachen.

Diese Aufgabe wird beim Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäss so gelöst, wie im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 definiert ist.

Es ist erwünscht, das Ausgangsgas vorher abgekühlt auf eine um 4 bis 8° unter Zeolithtemperatur liegende Temperatur zur Adsorption zu führen, die Adsorption so lange durchzuführen, bis das Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht durchbricht, und die Regenerierung bei einer konstanten Temperatur, die der Zeolithtemperatur während der Adsorption gleich ist, durch Vakuumieren von Zeolith bis zu einem Druck von  $(1-5) \cdot 10^{-1}$  Torr vorzunehmen. Ausserdem ist es zweckmässig, die Adsorption bei einer Zeolithtemperatur von minus 40 bis minus 10° C bis zur Erzielung einer 2- bis 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Zeolithschicht und die Regenerierung durch Erhitzen von Zeolith auf eine Temperatur von 120 bis 600° C vorzunehmen. Wenn die Zeolithtemperatur minus 10 bis 0° C beträgt und das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis im Ausgangsgas zwischen 0,1 und 2,0 beträgt, so wird die Adsorption bis zur Erzielung einer 2- bis 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Zeolithschicht durchgeführt, während man im Falle, wenn das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis beim Ausgangsgas 2,0 übersteigt, die Adsorption bis zum Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht verwirklicht. Als Zeolith werden vorzugsweise Zeolithe folgender Zusammensetzung eingesetzt:

CaA:  $(0,70-0,82) \text{CaO} \cdot (0,04-0,16) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

CaX:  $(0,61-0,69) \text{CaO} \cdot (0,25-0,34) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3(2,40-2,70) \text{SiO}_2$ ;

NaA:  $(0,86-1,02) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

NaX:  $(0,81-0,95) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{Al}_2\text{O}_3(2,30-3,00) \text{SiO}_2$ ;

AgA:  $(0,63-0,72) \text{Ag}_2\text{O} \cdot (0,23-0,29) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

AgX:  $(0,22-0,85) \text{Ag}_2\text{O} \cdot (0,1-0,69) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,52-2,76) \text{SiO}_2$ ;

CdA:  $(0,79-0,87) \text{CdO} \cdot (0,17-0,21) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

CdX:  $(0,2-0,72) \text{CdO} \cdot (0,08-0,30) \text{Na}_2\text{O} \cdot (0,05-0,50)$

$\text{CaO} \cdot 1,00 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,30-3,00) \text{SiO}_2$ ;

5 CoA:  $(0,41-0,50) \text{CoO} \cdot (0,49-0,61) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

CoX:  $(0,45-0,52) \text{CoO} \cdot (0,45-0,65) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,52-2,76) \text{SiO}_2$ ;

NiA:  $(0,38-0,46) \text{NiO} \cdot (0,50-0,62) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

10  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

NiX:  $(0,36-0,44) \text{NiO} \cdot (0,47-0,57) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,30-3,00) \text{SiO}_2$ ;

MnA:  $(0,38-0,46) \text{MnO} \cdot (0,50-0,62) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

15 CuA:  $(0,51-0,61) \text{CuO} \cdot (0,30-0,36) \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75-2,00) \text{SiO}_2$ ;

Naturzeolith vom Typ Klinoptilolit

$(\text{Na,K})_4\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

Die Adsorption ist bei einer zwischen minus 20 und minus 20 5° C zweckmässigerweise durchzuführen.

Das vorliegende Verfahren zur Reinigung von Gasgemischen wird wie folgt verwirklicht. Das Ausgangsgemisch, welches Stickstoff oder Wasserstoff oder Argon oder Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch oder Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthält und Beimengungen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf aufweist, wird auf Zeolith des Typs A oder X zur Reinigung von diesen Beimengungen zugeführt. Die Adsorption erfolgt einstufig unter dem Normaldruck bei einer Temperatur von minus 40 bis plus 4° C. Dies vereinfacht den 25 Reinigungsprozess, erhöht das Adsorptionsvermögen des Zeoliths und sichert einen hohen Reinigungsgrad des Gases von den Beimengungen.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens zur Reinigung von Gasgemischen können die Adsorptions- und Regenerierungsprozesse auf verschiedene Weise gestaltet werden.

Im Falle der Regenerierung von Zeolith ohne Erhitzen wird das zur Adsorption geführte Gas auf eine um 4 bis 8° unter Zeolithtemperatur liegende Temperatur vorher abgekühlt. Die Adsorption vollzieht sich dabei bis zum Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht, und die anschliesende Regenerierung nimmt man bei einer konstanten Temperatur, die der Zeolithtemperatur während der Adsorption gleich ist, durch Vakuumieren des Zeoliths bis zur Erzielung eines Druckes von  $(1-5) \cdot 10^{-1}$  Torr vor. Dadurch lässt sich der 40 Reinigungsprozess ohne vorherige Verminderung der Ausgangskonzentration von Kohlenmonoxid durchführen und der Energieaufwand bei der Durchführung der Regenerierung herabsetzen.

Im Falle der Verwendung der Wärmeregenerierung des Zeoliths durch Erhitzen desselben auf eine Temperatur von 120 bis 600° C führt man den Adsorptionsprozess ohne vorherige Gasabkühlung durch. Falls der Zeolith eine Temperatur von minus 40 bis minus 10° C aufweist, verläuft die Adsorption bis zur Erzielung einer 2- bis 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Zeolithschicht, die bei der Erstarrung von Wasser in der Schicht zustande kommt.

Auf ähnliche Weise führt man den Adsorptionsprozess auch bei einer zwischen minus 10 und 0° C liegenden Temperatur von Zeolith durch, wenn das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis beim Ausgangsgas 0,1 bis 2 beträgt. Wenn das Kohlenmonoxid-Wasser-Verhältnis des Ausgangsgases bei dieser Temperatur 2,0 übersteigt, so dauert die Adsorption bis zum Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht.

65 Dieses Verfahren zur Durchführung des Adsorptionsprozesses ermöglicht es, die Reinigung bei Minustemperaturen ohne vorherige Gastrocknung in Sonderapparaten zu verwirklichen.

Als Adsorptionsmittel dient Zeolith CaA, dessen Zusammensetzung der Formel entspricht:

(0,70–0,82) CaO · (0,04–0,16) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) · SiO<sub>2</sub>; oder

CaX: (0,61–0,69) CaO · (0,25–0,34) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,40–2,70) SiO<sub>2</sub> oder

NaA: (0,86–1,02) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) (SiO<sub>2</sub> oder

NaX: (0,81–0,95) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> oder

AgA: (0,63–0,72) Ag<sub>2</sub>O · (0,23–0,29) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> oder

AgX: (0,22–0,85) Ag<sub>2</sub>O · (0,1–0,69) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,52–2,76) SiO<sub>2</sub> oder

CdA: (0,79–0,87) CdO · (0,17–0,21) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> oder

CdX: (0,2–0,72) CdO · (0,08–0,30) Na<sub>2</sub>O · (0,05–0,50) CaO

· 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> oder CoA: (0,41–0,50)

CoO · (0,49–0,61) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> oder

CoX: (0,45–0,52) CoO · (0,45–0,65) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,52–2,76) SiO<sub>2</sub> oder

NiA: (0,38–0,46) NiO · (0,50–0,62) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> oder

NiX: (0,36–0,44) NiO · (0,47–0,57) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> oder

MnA: (0,38–0,46) MnO · (0,50–0,62) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> oder

CuA: (0,51–0,61) CuO · (0,30–0,36) Na<sub>2</sub>O · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> oder

Naturzeolith vom Typ Klinoptilolit

(Na,K)<sub>4</sub>Ca · (Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>) · 20H<sub>2</sub>O.

Der Adsorptionsprozess ist zweckmässig bei einer Temperatur von minus 20 bis minus 5° C durchzuführen, weil bei diesen Temperaturen ein ausreichend hohes Adsorptionsvermögen von Zeolith und ein ausreichend hoher Reinigungsgrad von Gas gesichert werden und diese Temperaturen verhältnismässig einfach in technischer Hinsicht zu erzielen sind.

Die vorliegende Erfindung gestattet es, die Zahl der Reinigungsstufen von Gasgemischen von drei bis auf eine zu verkürzen. Der Reinigungsprozess von Gasgemischen erfordert nicht, die Ausgangskonzentration von Kohlenmonoxid vorher herabzusetzen. Der Gasdruck während der Reinigung ist normal. Man erreicht einen hohen Reinigungsgrad von Gasgemischen, die Restkonzentration von Kohlenmonoxid beträgt beispielsweise 0,0001 bis 0,0004 Vol. %.

Zum Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele zu ihrer Ausführung angegeben.

#### Beispiel 1

Die kontrollierbare Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre, die durch unvollständige Verbrennung eines Kohlenwasserstofftreibstoffs entsteht und Beimengungen von CO (10 bis 13 Vol. %) CO<sub>2</sub> (5 bis 7 Vol. %) und H<sub>2</sub>O (4 bis 5 Vol. %) enthält, wird auf eine Temperatur von minus 44° C abgekühlt, wobei die kondensierbare Feuchte entfernt wird, und beim Normaldruck mit einer Geschwindigkeit von 0,15 bis 0,3 l/min · cm<sup>2</sup> zur Stufe der Adsorption von Beimengungen geleitet, die auf Naturzeolith vom Typ Klinoptilolit erfolgt, welcher folgende Zusammensetzung (Na, K)<sub>4</sub>Ca (Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>) · 20H<sub>2</sub>O und eine Temperatur von minus 40° C besitzt. Das gereinigte Gas enthält 80 bis 85 Vol. % Stickstoff und 15 bis 20 Vol. % Wasserstoff. Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid übersteigt 0,0001 Vol. % nicht.

Nach dem Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht wird der Adsorptionsprozess beendet und der Regenerierungsprozess eingeleitet, wobei man den Zeolith bis zur Erzielung eines Druckes von 1 · 10<sup>-1</sup> Torr während einer Zeitspanne, die der Adsorptionsdauer gleich ist, vakuumiert. Dabei hält man die Temperatur von Zeolith konstant, wobei sie seiner Temperatur während der Adsorption gleich ist.

Dann erhöht man den Zeolithdruck auf den Normaldruck, indem man zum Zeolith das Reingas leitet, welches als Endprodukt eingesetzt wird.

#### Beispiel 2

Die kontrollierbare Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre, die Beimengungen von CO in einer Menge von 5 bis 7 Vol. %, CO<sub>2</sub> in einer Menge von 8 bis 9 Vol. % und H<sub>2</sub>O in einer Menge von 4 bis 5 Vol. % aufweist, wird auf eine Temperatur von minus 25° C abgekühlt, wobei die kondensierbare Feuchte entfernt wird, und zur Adsorptionsstufe geleitet, die auf Zeolith CaA erfolgt, welcher folgende Zusammensetzung (0,70–0,82) CaO · (0,04–0,16) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von minus 20° C besitzt. Nach dem Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht führt man die Regenerierung ohne Erhitzen durch, indem man den Zeolith bis zur Erzielung eines Druckes von 2 · 10<sup>-1</sup> Torr vakuumiert. Das gereinigte Gas enthält 6 bis 10 Vol. % Wasserstoff und 90 bis 94 Vol. % Stickstoff. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen je 0,0001 Vol. %, der Taupunkt liegt unterhalb minus 75° C.

#### Beispiel 3

Der Stickstoff, enthaltend Beimengungen in einer Menge von 0,4 bis 1 Vol. % CO, 10,5 bis 11,5 Vol. % CO<sub>2</sub> und 4 bis 5 Vol. % H<sub>2</sub>O, wird auf eine Temperatur von minus 8° C abgekühlt, wobei die kondensierbare Feuchte entfernt wird, und zur Adsorptionsstufe geleitet, die auf Zeolith CaX der folgenden Zusammensetzung (0,61–0,69) CaO · (0,25–0,34) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,40–2,70) SiO<sub>2</sub> erfolgt und eine Temperatur von 0° C besitzt. Nach dem Durchbruch von Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht führt man die Regenerierung ohne Erhitzen durch, indem man den Zeolith bis zur Erzielung eines Druckes von 5 · 10<sup>-1</sup> Torr vakuumiert.

Die Restkonzentrationen von Beimengungen im Stickstoff betragen jeweils weniger als 0,0004 Vol. % Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

#### Beispiel 4

Die kontrollierbare Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre, deren Zusammensetzung in Beispiel 1 angegeben ist, wird beim Normaldruck mit einer zwischen 0,15 und 0,3 l/min · cm<sup>2</sup> liegenden Geschwindigkeit durch Zeolith CaA geleitet, welcher folgende Zusammensetzung (0,70–0,82) CaO · (0,04–0,16) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von minus 20° C besitzt. Die Adsorption dauert so lange, bis die 2fache Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Schicht erzielt wird. Die Regenerierung von Zeolith erfolgt durch die indirekte Erhitzung desselben (Wandheizung) auf eine zwischen 400 und 450° C liegende Temperatur.

Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,0001 Vol. %. Der Feuchtegehalt entspricht dem Taupunkt bei einer Temperatur unterhalb minus 75° C.

#### Beispiel 5

Das Schutzgas auf der Basis von Argon, enthaltend CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Beimengungen beim Volumenverhältnis von CO:H<sub>2</sub>O wie 2:1, wird mit einer zwischen 0,3 und 0,4 l/min · cm<sup>2</sup> liegenden Geschwindigkeit durch Zeolith CdA geleitet, welcher folgende Zusammensetzung (0,79–0,87) CdO · (0,17–0,21) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von minus 10° C besitzt. Die Adsorption wird so lange durchgeführt, bis das Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht durchbricht. Die Regenerierung von Zeolith nimmt man durch Erhitzen desselben auf eine Temperatur von 550 bis 600° C vor. Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid beträgt 0,0002 Vol. %, der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 6

Der Wasserstoff, enthaltend CO · CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O als Beimengungen bei einem CO : H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 4 : 1, wird mit einer zwischen 0,5 und 0,6 l/min · cm<sup>2</sup> liegenden Geschwindigkeit durch Zeolith NaX geleitet, welcher folgende Zusammensetzung (0,81–0,95) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von minus 5° C besitzt. Die Adsorption dauert bis zur Erzielung einer 7fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Schicht. Die Regenerierung von Zeolith erfolgt durch seine indirekte Erhitzung (Wandheizung) auf eine Temperatur von 380 bis 400° C. Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid liegt unterhalb 0,0003 Vol. %.

## Beispiel 7

Industrielle Lüftungsauswürfe wie Luft mit Beimengungen von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei einem CO : H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,1 : 1 werden mit einer Geschwindigkeit von 0,8 bis 1 l/min · cm<sup>2</sup> durch Zeolith MnA geleitet, welcher folgende Zusammensetzung (0,38–0,46) MnO · (0,50–0,62) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von 0° C besitzt. Die Adsorption erfolgt bis zur Erzielung einer 10fachen Erhöhung des hydraulischen Widerstands der Schicht. Dann wird die Regenerierung von Zeolith unter Wärmeanwendung durch Erhitzen desselben auf eine zwischen 300 und 320° C liegende Temperatur eingeleitet. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,0003 bis 0,0004 Vol. %.

## Beispiel 8

Produkte, die bei der Verbrennung eines Kohlewasserstofftreibstoffs anfallen und 74 bis 86 Vol. % Stickstoff, 12 bis 1 Vol. % Wasserstoff, 8 bis 1 Vol. % Kohlenmonoxid, 11 bis 7 Vol. % Kohlendioxid und bis 4 Vol. % Wasser aufweisen, werden beim Normaldruck mit einer zwischen 0,1 und 0,3 l/min · cm<sup>2</sup> liegenden Geschwindigkeit durch Zeolith AgX geleitet, welcher folgende Zusammensetzung (0,22–0,85) Ag<sub>2</sub>O · (0,1–0,69) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,52–2,76) SiO<sub>2</sub> und eine Temperatur von 4° C besitzt, bis das Kohlenmonoxid hinter die Zeolithschicht durchbricht. Bei der Regenerierung erhitzt man den Zeolith auf eine Temperatur von 120 bis 200° C unter anschließendem Abkühlen desselben auf 4° C. Das gereinigte Gasgemisch enthält 15 bis 3 Vol. % Wasserstoff und 85 bis 97 Vol. % Stickstoff. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,0004 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 9

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith CuA folgender Zusammensetzung (0,51–0,61) CuO · (0,30–0,36) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentration von Kohlenmonoxid beträgt 0,0001 Vol. %.

## Beispiel 10

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 2 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith CdX folgender Zusammensetzung (0,20–0,72) CdO · (0,08–0,30) Na<sub>2</sub>O · (0,05–0,50) CaO · 1,00

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,00015 bis 0,0001 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 75° C.

## Beispiel 11

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 3 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith CoA folgender Zusammensetzung (0,41–0,56) CoO · (0,49–0,61) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils weniger als 0,0004 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 12

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 4 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith NaA folgender Zusammensetzung (0,86–1,02) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,00015 bis 0,0001 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 75° C.

## Beispiel 13

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 5 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith NiA folgender Zusammensetzung (0,38–0,46) NiO · (0,59–0,62) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,00025 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 14

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 6 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass als Adsorptionsmittel Zeolith NiX folgender Zusammensetzung (0,36–0,44) NiO · (0,47–0,57) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,30–3,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,00025 bis 0,0003 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 15

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 7 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith CoX folgender Zusammensetzung (0,45–0,52) CoO · (0,45–0,65) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (2,52–2,76) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils weniger als 0,0004 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.

## Beispiel 16

Der Reinigungsprozess wird analog zum Beispiel 8 durchgeführt, mit dem Unterschied aber, dass als Adsorptionsmittel Zeolith AgA folgender Zusammensetzung (0,63–0,72) Ag<sub>2</sub>O · (0,23–0,29) Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (1,75–2,00) SiO<sub>2</sub> zum Einsatz kommt. Die Restkonzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid betragen jeweils 0,0004 Vol. %. Der Taupunkt liegt bei minus 70° C.