CH 624913 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 01 B 23/00
B 01 D 53/00

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 624 913

(21) Gesuchsnummer: 14794/76

(22) Anmeldungsdatum: 24.11.1976

(30) Priorität(en): 28.11.1975 DE 2553554

(24) Patent erteilt: 31.08.1981

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1981

(73) Inhaber:
Messer Griesheim GmbH, Frankfurt a.M. (DE)

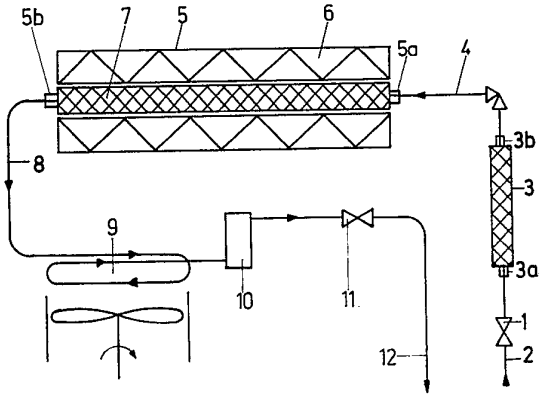
(72) Erfinder:
Rüdiger Erdmann, Duisburg 25 (DE)
Dr. Jürgen Bierhals, Meerbusch 1 (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Entfernung von Spurenverunreinigungen aus Edelgasen.

(57) Spurenverunreinigungen in Form von Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff werden aus Edelgasen entfernt. Sauerstoff und Wasserdampf werden durch Chemisorption an der aktiven metallischen Komponente einer Masse entfernt, welche aus einem wärmebeständigen oxidischen Träger mit grosser Oberfläche und der auf dem Träger als Oberflächenverbindung enthaltenen metallischen Komponente besteht. Danach wird das verbleibende Edelgas zwecks Stickstoffentfernung mit auf 400 bis 800°C erhitztem Titan oder Barium (7) in Kontakt gebracht.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens weist einen die Chemisorptionsmasse enthaltenden Behälter (3) mit Gaseintritts- (3a) und Gasaustrittsstutzen (3b) auf. Der Gasaustrittsstutzen (3b) ist mit dem Gaseintrittsstutzen (5a) eines elektrisch beheizbaren Röhrenofens (5) verbunden. Der Röhrenofen (5) ist mit Titan oder mit Füllkörpern, die mit Barium beschichtet sind, gefüllt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Entfernung von Spurenverunreinigungen in Form von Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff aus Edelgasen durch Chemisorption und Inkontaktbringen mit heissen Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass man den Sauerstoff und den Wasserdampf durch Chemisorption (3) an der aktiven metallischen Komponente einer Masse entfernt, die aus einem wärmebeständigen oxidischen Träger mit grosser Oberfläche und der auf dem Träger als Oberflächenverbindung enthaltenen metallischen Komponente besteht und danach das verbleibende Edelgas zwecks Stickstoffentfernung mit auf 400 bis 800°C erhitztem Titan oder Barium (7) in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das verbleibende Edelgas mit Titanschwamm (7) in Kontakt bringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das verbleibende Edelgas mit Füllkörpern in Kontakt bringt, die mit Barium beschichtet sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Sauerstoff und den Wasserdampf durch Chemisorption an Chrom als aktive metallische Komponente entfernt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Edelgas reinigt, indem die zu entfernenden Spurenverunreinigungen maximal jeweils 10 vpm Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff betragen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Drücken von 1 bis 11 bar arbeitet.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen die Chemisorptionsmasse enthaltenden Behälter (3), mit Gaseintritts- (3a) und Gasaustrittsstutzen (3b), dessen Gasaustrittsstutzen (3b) mit dem Gaseintrittsstutzen (5a) eines mit Titan oder mit Füllkörpern, die mit Barium beschichtet sind, gefüllten elektrisch beheizbaren Röhrenofens (5) verbunden ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasaustrittsstutzen (5b) des Röhrenofens (5) mit der Eintrittsöffnung eines Gebläse-Gaskühlers (9) verbunden ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Austrittsöffnung des Gebläse-Gaskühlers (9) mit einem Filter (10) verbunden ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Spurenverunreinigungen in Form von Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff aus Edelgasen durch Chemisorption und Inkontaktbringen mit heissen Metallen. Unter Spurenverunreinigungen sind dabei Verunreinigungen von maximal jeweils 10 vpm zu verstehen. Die Entfernung dieser Spurenverunreinigungen soll bis auf vpm-Bruchteile erfolgen.

In Forschung und Technik besteht ein zunehmender Bedarf an hochreinen Edelgasen, besonders an Helium und Argon. Neben den vielfältigen und sich ständig verändernden Anwendungsbereichen in der wissenschaftlichen Forschung – es sei z.B, die Untersuchung von Wechselwirkungen von Gasen und Festkörperoberflächen genannt – ist die Verwendung hochreiner Edelgase als hochreine Trägergase und als Null-Gase in der Analytik, z. B. Gaschromatographie und Spektralanalyse, von besonderer Bedeutung.

Derartig hochreine Edelgase mit besten Gasqualitäten von maximal wesentlich unter 1 vpm als Summe aller Verunreinigungen können nicht in Stahlflaschen abgefüllt werden, da beim Abfüllvorgang z.B. aus dem Kompressor und den Verschraubungen unvermeidlich wieder Verunreinigungen in das hochreine Edelgas gelangen. Doch selbst wenn es gelänge, derartige hochreine Edelgase ohne Verunreinigung in Stahlflaschen abzufüllen, könnten die Gase nicht in der ursprünglichen Reinheit entnommen werden, da aus der Behälterwand Verunreinigungen, insbesondere Wasserdampf, desorbiert werden. Schliesslich sind für die Entnahme von komprimiertem Gas Armaturen und Leitungsanschlüsse nötig, die Spurenverunreinigungen verursachen, die anschliessend im entnommenen Gas enthalten sind. Es ist daher oft erforderlich, das aus Stahlflaschen entnommene hochreine Edelgas einer Nachreinigung zu unterziehen. Es ist bekannt, diese Nachreinigung durch Inkontaktbringen der zu reinigenden Edelgase mit heissen Metallen, insbesondere mit Titan, zu bewerkstelligen. Eine solche Verfahrensweise mit Titan als Absorptionsmittel ist beispielsweise aus der deutschen Patentschrift 1 177 624 bekannt. Die Reinigung durch Inkontaktbringen mit heissem Titan fand auch in industriellen Anlagen bereits Anwendung. Bei diesen bekannten Verfahren werden gleichzeitig Stickstoff und Sauerstoff absorbiert. Dies hat jedoch schwerwiegende Nachteile. Es ist nämlich zum einen die sehr hohe Reaktionstemperatur von ca. 1000°C erforderlich. Besonders im industriellen Dauerbetrieb sind die derartig hohen Temperaturen ausgesetzten Anlagenteile starkem Verschleiss unterworfen. Noch schwerwiegender ist aber der Nachteil, dass bei gleichzeitiger Absorption von Stickstoff und Sauerstoff der Sauerstoff bevorzugt absorbiert wird. Dadurch wird die Stickstoffabsorption behindert. Es werden grosse Mengen Absorbermaterials und, wie erwähnt, hohe Temperaturen benötigt, um überhaupt eine ausreichende Stickstoffentfernung zu bewirken. Trotz dieser Massnahmen ist es bisher in grossen industriellen Anlagen nicht gelungen, auf Dauer eine befriedigende Stickstoffentfernung zu erreichen. Die bekannt gewordenen Anlagen dieser Art sind daher meist schon nach kurzer Betriebszeit wieder stillgelegt worden.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 667 129 ist ein Verfahren bekannt, mit dem u.a. aus Edelgasen Sauerstoff und Wasserdampf bis auf Bruchteile eines vpm durch Chemisorption entfernt werden können. Die Chemisorption erfolgt hierbei an der aktiven metallischen Komponente, vorzugsweise Chrom, einer Masse, die aus einem wärmebeständigen oxydischen Träger mit grosser Oberfläche besteht, auf dem sich die aktive metallische Komponente als Oberflächenverbindung befindet. Die Herstellung dieser Oberflächenverbindung erfolgt durch eine bestimmte Behandlung mit Sauerstoff und reduzierenden Gasen, die Gegenstand dieser Offenlegungsschrift ist. Neben Sauerstoff können nach dem Verfahren dieser Offenlegungsschrift viele andere homogen gelöste Beimengungen aus Gasen oder Flüssigkeiten entfernt werden, jedoch kein Stickstoff.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entfernung von Spurenverunreinigungen in Form von Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff aus Edelgasen durch Chemisorption und Inkontaktbringen mit heissen Metallen derart zu verbessern, dass eine wirksamere Entfernung des Stickstoffs als bisher erreicht wird, bei gleichzeitig niedrigerer Absorptionstemperatur und geringerem Bedarf an Absorptionsmaterial.

Gemäss der Erfindung wird dies dadurch erreicht, dass der Sauerstoff und der Wasserdampf durch Chemisorption an der aktiven metallischen Komponente einer Masse entfernt wird, die aus einem wärmebeständigen oxydischen Träger mit grosser Oberfläche und der auf dem Träger als Oberflächenverbindung enthaltenen metallischen Komponente besteht, wonach das verbleibende Edelgas zwecks Stickstoffentfernung mit auf 400 bis 800°C erhitztem Titan oder Barium in Kontakt gebracht wird.

Vorzugsweise wird hierbei das Titan in Form von Titanschwamm bzw. das Barium in Form von mit Barium beschichteten Füllkörpern verwendet. Als aktive metallische Komponente für die Chemisorption wird vorzugsweise eine chromhaltige Masse verwendet. Im Ausgangsgas sollten zweckmässigerweise die Spurenverunreinigungen Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoff jeweils nicht mehr als 10 vpm betragen, da sich

derartige Reinheiten mit herkömmlichen Verfahren ohne weiteres erreichen lassen und das erfindungsgemässe Verfahren dadurch in wirtschaftlicher Weise lediglich für die Entfernung der Spurenverunreinigungen eingesetzt wird. Falls in den zu reinigenden Edelgasen auch Kohlenwasserstoffe als Spurenverunreinigungen enthalten sind, sollte ihr Anteil höchstens 5 vpm betragen. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei gleichzeitig mit dem Stickstoff an dem heissen Titan oder Barium absorbiert. Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise bei Drücken zwischen 1 und 11 bar betrieben.

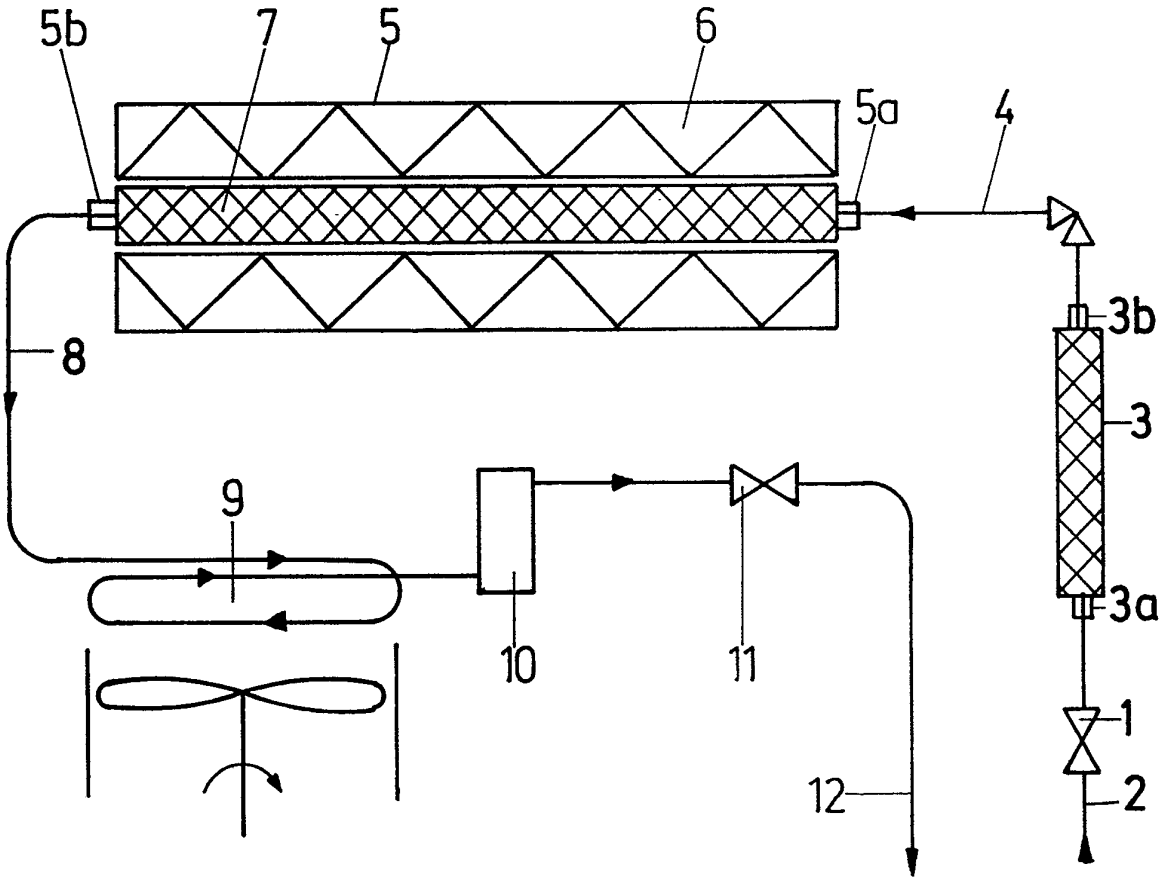
Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht aus einem die Chemisorptionsmasse enthaltenden Behälter mit Gaseintritts- und Gasaustrittsstutzen, dessen Gasaustrittsstutzen mit dem Gaseintrittsstutzen eines titan- oder bariumgefüllten elektrisch beheizbaren Röhrenofens verbunden ist. Um nach erfolger Reinigung das heisse Edelgas abzukühlen, ist der Gasaustrittsstutzen des Röhrenofens zweckmässig mit der Eintrittsöffnung eines Gebläse-Gaskühlers verbunden. Die Austrittsöffnung des Gebläse-Gaskühlers ist zweckmässigerweise noch mit einem Filter verbunden.

Der Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass infolge der vorherigen Sauerstoffentfernung durch Chemisorption die Stickstoffabsorption an heissem Titan oder Barium bei geringerer Temperatur, nämlich 400 bis 800°C und zugleich mit geringeren Metallmengen erreicht wird. Eine Behinderung der Stickstoffabsorption durch Sauerstoff ist ausgeschlossen. Dadurch steigt die Stickstoffkapazität des Absorbermaterials.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Zeichnung, die ein vereinfachtes Verfahrensschema darstellt, erläutert.

Das zu reinigende Edelgas tritt durch die mit einem Ventil 1 versehene Leitung 2 in den die Chemisorptionsmasse enthaltenden Behälter 3 ein, der mit einem Gaseintrittsstutzen 3a und mit einem Gasaustrittsstutzen 3b versehen ist. Hier erfolgt bei Umgebungstemperatur die Entfernung von Sauerstoff und Wasserdampf durch Chemisorption. Das von diesen Spurenverunreinigungen befreite Edelgas strömt durch die Leitung 4 in den Gaseintrittsstutzen 5a eines elektrisch beheizbaren Röhrenofens 5. Durch die elektrische Heizung 6 wird der im Röhrenofen befindliche Titanschwamm 7 auf 400 bis 800°C erhitzt. An diesem Titanschwamm wird der im zu reinigenden Edelgas enthaltende Stickstoff absorbiert, desgleichen, falls vorhanden, die im Edelgas als Spurenverunreinigung enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Das auf 400 bis 800°C erhitzte und gereinigte Edelgas gelangt durch die Leitung 8 in einen Gebläse-Gaskühler 9, wo es abgekühlt wird. Anschliessend strömt es durch ein Filter 10 und die mit einem Absperrventil 11 versehene Leitung 12 wieder aus der Anlage heraus.

Auf diese Weise wurde Argon gereinigt, das als Spurenverunreinigungen 9,7 vpm Stickstoff, 8,5 vpm Sauerstoff, 11,4 vpm Wasserdampf und 4,6 vpm Kohlenwasserstoffe enthielt. Das erfindungsgemäss gereinigte Argon enthielt weniger als 0,1 vpm Stickstoff, weniger als 0,05 vpm Sauerstoff, 0,1 vpm Wasserdampf und weniger als 0,05 vpm Kohlenwasserstoffe. Das Verfahren wurde dabei durchgeführt mit einem Gasfluss von maximal 180 Nl/h und einem Druck von 2 bar. Mit einer Titanfüllung von 100 g konnten 260 Nm^3 Argon mit den genannten Spurenverunreinigungen durchgesetzt werden.


5b
7
5
6
5a
4
3b
8
3
9
10
11
3a
1
2
12