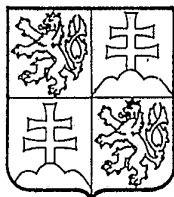


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 038

(21) PV 3176-89.X
(22) Přihlášeno 26 05 89

(40) Zveřejněno 13 06 90
(45) Vydáno 20 12 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 23/00

(75) Autor vynálezu JIRSA JAN ing., TEPLICE

(54) Způsob čištění argonu

(57) Tlakový produkt nízkoteplotního dělení vzduchu, surový argon, se před deoxidační reakcí směšuje s recyklovaným deoxidovaným argonem. Zvyšování průtoku recyklované části deoxidovaného argonu se dosahuje zvyšováním tlaku v sání kompresoru, kdežto snížení průtoku recyklovaného deoxovaného argonu se dosáhne snížením tlaku v sání kompresoru a nebo se průtok recyklované části reguluje obtokem u kompresoru. Části vysušeného deoxovaného argonu se mohou regenerovat adsorpční sušiče, načež se tato část reguluje kompresorem před deoxidační reakcí.

Vynález se týká čištění surového argonu, vyráběného nízkoteplotním dělením vzduchu, katalytickou deoxidací.

Dosud známý způsob výroby čistého argonu ze vzduchu katalytickou deoxidací surového argonu a následným sušením a nízkoteplotní rafinací se uskutečňuje tak, že ze základního rektifikačního systému se odtahuje argonová frakce obsahující 7 až 10 % argonu, méně než 1 % dusíku a zbytek kyslík. Tato frakce se podrobí rektifikaci a produktem je plynný surový argon obsahující od 1 do 10 % kyslíku a méně než 5 % dusíku. Malému průtoku surového argonu odpovídá nižší koncentrace kyslíku, většímu průtoku surového argonu odpovídá vyšší koncentrace kyslíku. Dalším krokem při výrobě čistého argonu je odstranění kyslíku katalytickou deoxidací. Ke tlakovému surovému argonu se přidává vodík v množství o něco vyšším, než odpovídá stechiometrickému poměru pro reakci s kyslíkem, obsaženém v surovém argonu, na vodu. Reakce probíhá na katalyzátoru na vývinu tepla, kterým se katalyzátor i reagující směs ohřívají. Teplota reakce závisí na obsahu kyslíku před reakcí. Maximální dovolená teplota, daná druhem použitého katalyzátoru, je cca 500 °C, což odpovídá koncentraci asi 1,7 % kyslíku v surovém argonu. Hodnota koncentrace kyslíku před reaktorem musí být udržována nižší, aby nedošlo k překročení její předem známé hodnoty. Tam, kde se zajistí, že koncentrace kyslíku v surovém argonu nepřekročí hodnotu 1,7 %, lze z hlavního rektifikačního systému, z kolony surového argonu, odebírat surový argon kapalný a ten odpařovat za tlaku cca 320 kPa díky hydrostatickému sloupci kapalného argonu. Pro další rafinaci potom není zapotřebí kompresor. Tento způsob produkce má však hlavní nevýhodu v tom, že při zvýšení koncentrace kyslíku v surovém argonu nad 1,7 %, dojde k nedovolenému zvýšení teploty reakce vodíku s kyslíkem, což by mělo za následek poškození katalyzátoru. Proto se musí deoxidace přerušit a provést opatření, které povede ke snížení koncentrace kyslíku pod dovolenou hranici. Z tohoto způsobu výroby je potom dosahována nízká výtěžnost produkovaného argonu. Proto ve většině případů se surový argon produkuje beztlaký a míchá se s recyklovaným deoxovaným argonem tak, aby se před reaktorem nepřekročila dovolená koncentrace 1,7 % kyslíku. Tímto způsobem lze čistit surový argon prakticky s libovolnou koncentrací kyslíku. Směs surového a deoxovaného argonu se potom stlačuje na požadovaný tlak navazující rafinace. Přesto, že tento způsob umožňuje čistit surový argon s libovolnou koncentrací kyslíku a s maximální výtěžností surového argonu, má hlavní nevýhodu v tom, že je náročný na kapacitu použitých kompresorů a na spotřebu elektrické energie pro kompresi surového argonu. Příkladně při výrobě 200 Nm³/h surového argonu s obsahem 6 % kyslíku je zapotřebí kompresor s kapacitou 705 Nm³/h, který stlačuje surový a deoxovaný argon z tlaku 105 kPa na tlak 300 kPa, jehož příkon je 50 kW.

Výše uvedené nevýhody jsou odstraněny způsobem čištění argonu katalytickou deoxidací surového argonu získávaného nízkoteplotním dělením vzduchu a následným sušením a nízkoteplotní rafinací, jehož podstatou je, že tlakový surový argon z nízkoteplotního dělení se před deoxidační reakcí směšuje s recyklovaným deoxidovaným argonem. Přitom zvyšování průtoku recyklované části deoxovaného argonu se dosahuje zvyšováním tlaku v sání kompresoru, zatímco snížení průtoku recyklovaného deoxidovaného argonu se dosáhne snížením tlaku v sání kompresoru a nebo se průtok recyklované části reguluje obtokem u kompresoru. Části vysušeného deoxovaného argonu se mohou regenerovat adsorpční sušiče, načež se tato část recykluje kompresorem před deoxidační reakcí. Tato část se po regeneraci může chladit.

Výhoda způsobu čištění argonu podle vynálezu je v tom, že kompresor dopravuje pouze recyklovanou část deoxidovaného argonu. Nemusí se stlačovat surový argon produkovaný v základním rektifikačním systému. Dále při požadavku na zvýšení průtoku recyklovaného argonu se automaticky zvyšuje tlak v sání kompresoru a tím se zvýší výkonnost kompresoru. Při zvýšení tlaku v sání kompresoru z 0,1 MPa na 0,2 MPa se dosáhne dvojnásobného zvýšení výkonnosti bez nároků na zvyšování kapacity kompresorů. Další výhodou způsobu čiště-

ni argonu podle vynálezu je snížení spotřeby elektrické energie pro stlačování argonu na tlak rafinace. U čištění $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ surového argonu s obsahem 6 % kyslíku, kde se stlačuje pouze recyklovaná část $506 \text{ Nm}^3/\text{h}$ deoxovaného argonu z tlaku 0,2 MPa na tlak 0,3 MPa, je potřebný příkon pouze 11 kW. Srovnáme-li způsob čištění argonu podle vynálezu s dosavadním řešením, kde se rovněž čistí $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ surového argonu s obsahem 6 % O_2 a tento proud se stlačuje společně s recyklem z tlaku 0,103 MPa na 0,3 MPa, je úspora na příkonu pro kompresor 39 kWh.

Na připojeném výkresu je znázorněno příkladné řešení technologického schématu zařízení pro výrobu čistého argonu, ze kterého je zřejmý způsob výroby čistého argonu podle vynálezu. Zařízení se skládá především z tlakové kolony 2, nízkotlaké kolony 6, hlavního kondenzátoru 5 a argonové kolony 11, které jsou součástí základního procesu dělení vzduchu. Na tento proces navazuje proces deoxidace. Zařízení, v němž se proces uskutečňuje, se skládá zejména z kompresoru 19, reaktoru 20, vodního chladiče 21 a adsorberů 24. Na výkresu je dále znázorněno navazující zařízení odstraňování dusíku a vodíku z deoxovaného argonu, skládající se z kolony 28 čistého argonu a výměníku 26.

Zařízení, jehož schéma je znázorněno na výkresu, slouží k provádění způsobu výroby podle vynálezu. Vzduch 1, o tlaku 600 KPa a ochlazený přibližně na teplotu kondenzace, se v tlakové koloně 2 rozdělí rektifikací na dva meziprodukty, bohatou kapalinu 3 o koncentraci 40 % kyslíku a kapalný dusík 4 o čistotě 1,5 % kyslíku. Kapalný dusík se přivádí do hlavy nízkotlaké kolony 6, zatímco bohatá kapalina 3 se nejdříve přivádí do deflegmátoru 12 argonové kolony 11, kde se z části odpaří, načež se vede do středu nízkotlaké kolony 6. V nízkotlaké koloně 6 probíhá rozdělení meziproduktů rektifikací při tlaku 140 KPa na hlavní produkty, kyslík 7 a dusík 8 a na produkt - argonovou frakci 9. Kondenzaci dusíku v hlavě tlakové kolony 2 a zároveň var kyslíku v patě nízkotlaké kolony 6 zajišťuje hlavní kondenzátor 5. Argonová frakce 9 o obsahu 7 % argonu, méně než 0,1 % dusíku a zbytek kyslík vstupuje do paty argonové kolony 11, kde se rozdělí na ochuzenou argonovou frakci 10 s obsahem 5 % argonu, která se vrací do nízkotlaké kolony, a surový argon, obsahující 2 až 10 % kyslíku a 2 % dusíku. Zpětný tok pro rektifikaci v argonové koloně 11 vytváří surový argon, kondenzující v deflegmátoru 12 na úkor odpaření bohaté kapaliny 3. Část 13 zkapalněného surového argonu, odtahovaná z argonové kolony 11, se ve výměníku 14 tepla odpařuje a ohřívá na teplotu 20°C tlakovým vzduchem 15. Odpaření probíhá za tlaku 340 KPa díky výškovému umístění argonové kolony 11 v základním rektifikačním systému. Po průchodu regulační armaturou 16, kde se jeho tlak sníží na 300 KPa, se surový argon směšuje s recyklovaným proudem 17 deoxovaného argonu z výtlaku kompresoru 19 a vytváří směšený proud 18. Před reaktorem 20 se do směšeného proudu 18 přidává v přebytku vodík 31. K tomu účelu slouží regulační vodíkový obvod 41, jehož vstup je připojen na potrubí za reaktorem 20 a výstup je přiveden na ovládání 48 vodíkového regulačního ventilu 43. V reaktoru 20 se prakticky všechny kyslík sloučí s vodíkem na vodu. Přitom vzroste teplota čištěného argonu na 350°C , a proto se surový argon chladí v chladiči 21 a vykondenzovaná voda se následně odloučí v odlučovači 22. Část 33 deoxovaného argonu 23 se za odlučovačem 22 vrací zpět na sání 37 kompresoru 19. Zbytek 25 deoxovaného argonu 23 se suší v přepínatelných adsorberech 24 a následně se ochlazuje ve výměníku 26 na teplotu -160°C odpařeným dusíkem 50 s deflegmátorem 32 kolony 28 čistého argonu a odpadní vodíkovou frakci 29 z hlavy kolony 28 čistého argonu. Takto ochlazený deoxovaný argon 27 vstupuje do kolony 28, kde se rozdělí na čistý argon 30 a odpadní vodíkovou frakci 29. Pro regeneraci adsorberů 24 se používá vysušená deoxovaná část 34, která se ohřívá v ohříváči 40°C v regeneračním chladiči 49 se část 34 spojuje s částí 33 a vede se na sání 37 kompresoru 19. Kompresorem 19 se vrací jako recyklovaný proud 17 před reaktor 20. Průtok recyklovaného proudu 17 je automaticky řízen tak, že po snížení se surovým argonem 13 má směšený proud 18 před reaktorem 20 obsah 1,5 % kyslíku. Koncentrace kyslíku ve směšeném proudu 18 před deoxidační reakcí je snímána a regulována kyslíkovým regulačním obvodem 36, jehož výstup je připojen na ovládací člen

35 regulačního ventilu 38, umístěného na potrubí spojující sání 37 kompresoru 19 s výstupním potrubím z odlučovače 22. Jestliže vlivem vzrůstu koncentrace kyslíku v surovém argonu 13 dojde ke zvýšení obsahu kyslíku ve směšeném proudu 18, kyslíkový regulační obvod 36 pomocí ovládacího členu 35 otevře více regulační ventil 38 a tím se zvýší průtok části 33 deoxovaného argonu, která se vrátí na sání 37 kompresoru 19. Při uzavřeném obtokovém ventilu 39 kompresoru 19 se zvýší tlak v sání 37 a vzroste recyklovaný průtok 17 deoxovaného surového argonu. Následkem toho se sníží koncentrace kyslíku ve směšeném proudu 18 na původní hodnotu. Přitom vzroste tlak ve výstupním potrubí 40, což vede k poklesu průtoku surového argonu 13. Naopak při poklesu obsahu kyslíku ve směšeném proudu 18, kyslíkový regulační obvod 36 pomocí ovládacího členu 35 regulační ventil 38 přivře, tlak v sání 37 kompresoru 19 poklesne a zmenší se průtok recyklovaného proudu 17. Následkem toho poklesne tlak ve výstupním potrubí 40 a zvýší se průtok surového argonu 13 a koncentrace kyslíku ve směšeném proudu 18 je zachována. Aby nedošlo k poklesu tlaku v sání 37 kompresoru 19 pod 150 KPa je kompresor 19 vybaven obtokovou regulací 44 tlaku v sání kompresoru 19, jejíž výstup je připojen na ovládání obtokového ventilu 39. Při poklesu tlaku v sání 37 se obtokový ventil 39 otevře, dojde k vyrovnaní tlaku v sání 37 a ke zmenšení průtoku recyklovaného proudu 17. Aby byly zajištěny stabilní podmínky při čištění, reguluje se na výstupu ze sušičů 24 konstantní tlak 280 KPa regulátorem 46, jehož vstup je připojen na výstupní potrubí 51 suchého deoxovaného argonu a výstup je připojen na ovládání výstupního regulačního ventilu 47. Při zvýšení tlaku v systému výstupní regulační ventil 47 otevírá, zatímco při poklesu tlaku ventil 47 zavírá.

Popsaný způsob čištění argonu najde uplatnění především u velkokapacitních zařízení na dělení vzduchu. Produkované množství surového argonu je při jakýchkoliv parametrech provozu udržováno na maximální hodnotě, omezené pouze dovolenou teplotou v reaktoru. Tím se dosahuje nejvyššího výtěžku s minimálně potřebnou spotřebou elektrické energie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění argonu katalytickou deoxidací surového argonu získávaného nízkoteplotním dělením vzduchu s následným sušením a nízkoteplotní rafinací, vyznačený tím, že tlakový surový argon z nízkoteplotního dělení se před deoxidační reakcí směšuje s recyklovaným deoxidovaným argonem.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že zvýšení průtoku recyklovaného deoxidovaného argonu se dosáhne zvýšením tlaku v sání kompresoru, zatímco snížení průtoku recyklovaného deoxidovaného argonu se dosáhne snížením tlaku v sání kompresoru a nebo se průtok recyklovaného deoxidovaného argonu reguluje obtokem kompresoru.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že část vysušeného deoxidovaného argonu se regenerují adsorpční sušiče, načež se tato část recykluje kompresorem před deoxidační reakcí.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že část deoxidovaného argonu se po regeneraci adsorpčních sušičů chladí.

1 výkres

