



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85109675.0

51 Int. Cl. 4: F25J 3/02, C01B 23/00

22 Anmeldetag: 01.08.85

30 Priorität: 06.08.84 DE 3428968

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.02.86 Patentblatt 86/08

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: Linde Aktiengesellschaft
Abraham-Lincoln-Strasse 21
D-6200 Wiesbaden(DE)

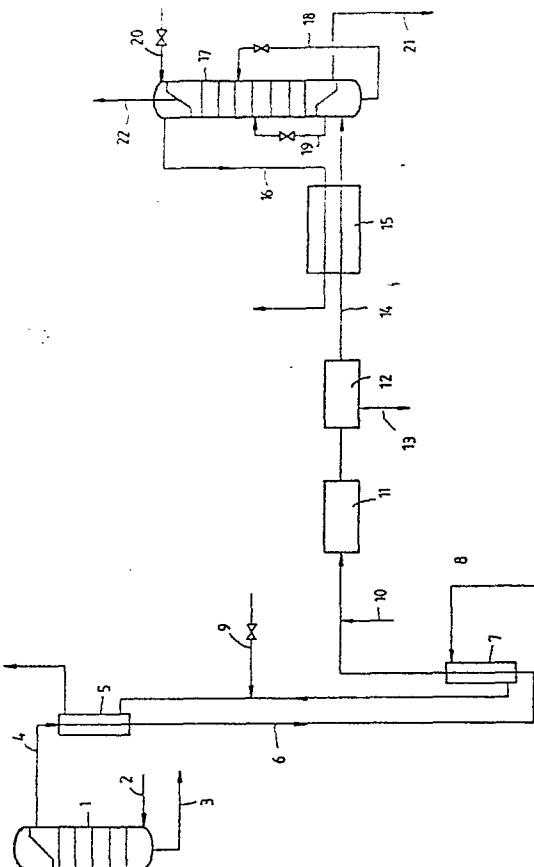
72 Erfinder: König, Heinrich, Ing. grad.
Unterhachinger Strasse 89
D-8000 München 83(DE)
Erfinder: Schönplug, Eugen, Dipl.-Ing.
Winterstrasse 29
D-8122 Penzberg(DE)

74 Vertreter: Schaefer, Gerhard, Dr.
Linde Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung
D-8023 Höllriegelskreuth(DE)

54 Verfahren und Vorrichtung zur Zerlegung von Rohargon.

57 Es wird ein Verfahren zur Zerlegung eines Rohgasgemisches beschrieben, das im wesentlichen Argon sowie geringe Mengen Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff enthält. Das Rohgasgemisch wird verflüssigt, in flüssigem Zustand unter Ausnutzung seines hydrostatischen Potentials auf den gewünschten Druck gebracht und verdampft. Anschließend wird dem Rohgasgemisch Wasserstoff zugeführt, der mit dem Sauerstoff zu Wasser umgesetzt wird, das abgetrennt wird.

Das verbleibende Gasgemisch wird zumindest zum Teil verflüssigt und durch Rektifikation in eine flüssige Argonfraktion und eine Restgasfraktion zerlegt. (Fig.1)



Verfahren und Vorrichtung zur Zerlegung von Rohargon

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Zerlegung eines im wesentlichen Argon sowie geringe Mengen Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff enthaltenden Rohgasgemisches, bei dem das Rohgasgemisch verdichtet, der Sauerstoff mit zugeführtem Wasserstoff zu Wasser reduziert und das gebildete Wasser aus dem Gasgemisch abgetrennt, und das verbleibende Gasgemisch zumindest zum Teil verflüssigt und durch Rektifikation in eine flüssige Argonfraktion und eine Restgasfraktion zerlegt wird.

In einer Rohargonsäule, die mit einer Anlage zur Zerlegung von Luft durch Tieftemperaturrektifikation gekoppelt ist, wird Rohargon mit einer Zusammensetzung von beispielsweise 95 Vol.% Ar, 3 Vol.% O₂ und 2 Vol.% N₂ gewonnen. Da diese Reinheit für viele Verwendungszwecke nicht ausreicht, wird das Rohargon weiterbehandelt, um reines Argon, d.h. Argon mit einer Reinheit von mehr als 99 Vol.%, zu gewinnen.

Bei einem bekannten Verfahren dieser Art (DE-OS 2325422) wird das gasförmig aus einer Rohargonsäule bezogene Rohargon mit Wasserstoff vermischt und verdichtet. In einem nachfolgenden Reaktor wird der im Rohargon enthaltene Sauerstoff durch den Wasserstoff zu Wasser reduziert. Das Wasser wird durch partielle Kondensation und Adsorption abgetrennt, während das verbleibende Gasgemisch gekühlt und teilweise verflüssigt wird. Das zweiphasige Gemisch wird in eine Rektifiziersäule eingeleitet, in der eine Zerlegung in eine flüssige Reinargonfraktion und eine gasförmige, im wesentlichen Stickstoff sowie restlichen Wasserstoff enthaltende Restgasfraktion erfolgt.

Aufgrund der bei der Luftzerlegung herrschenden Verfahrensbedingungen ist der Druck in der Rohargonsäule nur geringfügig über dem Atmosphärendruck und liegt beispielsweise bei 1,1 bar. In dem nachfolgenden Reaktor wird dagegen ein höherer Druck, nämlich mindestens etwa 2 bar, vorzugsweise 3-5 bar, beispielsweise 4,5 bar, benötigt, so daß das Gasgemisch verdichtet werden muß. Das Verfahren ist daher energetisch ungünstig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu entwickeln, das bei gleichbleibender Produktreinheit einen geringeren Energieverbrauch besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Rohgasgemisch verflüssigt, in flüssigem Zustand unter Ausnutzung seines hydrostatischen Potentials auf den gewünschten Druck gebracht und verdampft wird.

Es erscheint zunächst überraschend, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Energie eingespart werden kann, da das Rohargon zunächst verflüssigt und anschließend wieder verdampft werden muß. Tatsächlich ist aber der hierfür benötigte Energieaufwand geringer als der durch Wegfall der Verdichtung eingesparte Energieaufwand, so daß in der Gesamtenergiebilanz das erfindungsgemäße Verfahren energetisch günstiger ist.

Daneben ergibt sich als weiterer Vorteil, daß durch den Wegfall des bisher üblichen Verdichters der apparative Aufwand und die Störanfälligkeit der Anlage geringer werden.

Bei einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein hydrostatischer Druck zwischen 2 und 6 bar eingestellt. Vorzugsweise beträgt der hydrostatische Druck zwischen 3 und 5 bar.

Es erweist sich als zweckmäßig, wenn, wie weiter vorgeschlagen wird, die Verflüssigung des Rohgasgemisches durch Wärmetausch mit Stickstoff durchgeführt wird.

Der Stickstoff wird, wenn die Argongewinnung im Anschluß an eine Luftzerlegungsanlage mittels Tieftemperaturrektifikation betrieben wird, mit Vorteil von der Luftzerlegungsanlage entnommen.

Bei einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verdampfung des Rohgasgemisches durch Wärmetausch mit Luft und/oder Stickstoff durchgeführt. Sofern Luft verwendet wird, muß diese trocken und frei von CO₂ sein. Bei einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Verflüssigung des Rohgasgemisches in einer Rohargonsäule durchgeführt.

Die Entnahme des verflüssigten Rohgasgemisches erfolgt vom Kopf der Rohargonsäule unterhalb des Kopfkondensators.

Bei einer vollständigen Verdampfung des auf erhöhtem Druckniveau befindlichen verflüssigten Rohargons zu gewährleisten, das je nach Druck eine Verdampfungstemperatur zwischen 95 und 108K besitzt, wird weiter vorgeschlagen, daß die Luft bzw. der Stickstoff einen Druck von mindestens 7 bzw. 8,5 bar und eine Kondensationstemperatur, die 1-3° über der Verdampfungstemperatur des Argon liegt, aufweisen. Der bevorzugte Druckbereich liegt zwischen 8 bar und 10 bar entsprechend einem Druck von 3 bis 4 bar des verdampfenden Argon. Der Druck kann niedriger sein, wenn die Luft bzw. der Stickstoff beim Wärmetausch mit dem Rohgasgemisch nicht verflüssigt werden. In weiterer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Luft bzw. der Stickstoff nach dem Wärmetausch mit dem Rohgasgemisch in Wärmetausch mit dem zu verflüssigenden Rohgasgemisch gebracht.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Rektifikation Wasserstoff aus dem verbleibenden Gasgemisch abgetrennt und in das Rohgasgemisch zurückgeführt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt eine Zuführungsleitung für ein Rohgasgemisch, in die eine Leitung für Wasserstoff einmündet, einen stromab der Einmündung befindlichen sogenannten "Deoxo"-Reaktor eine Trocknungseinrichtung, deren Eingang mit dem Ausgang des "Deoxo"-Reaktors und deren Ausgang mit einer Rektifiziersäule verbunden ist, die Entnahmeeinrichtungen für eine Kopf- und eine Sumpffaktion aufweist, und ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Zuführungsleitung ein Verflüssiger und ein Verdampfer vorgesehen sind und der Verflüssiger oberhalb des Verdampfers angeordnet ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung beträgt die Höhendifferenz zwischen dem Ausgang des Verflüssigers und dem Eingang des Verdampfers mindestens 12 m.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand eines schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Hierbei zeigen:

Figur 1 ein Fließschema einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Figur 2 eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Eine Rektifiziersäule 1, welche über eine Zuführungsleitung 2 und eine Abführungsleitung 3 mit einer nichtdargestellten Rektifiziersäule zur Luftzerlegung verbunden ist, dient zur Erzeugung von Rohargon. Das über die Leitung 2 zugeführte Gasgemisch weist eine Zusammensetzung von 88-95% Sauerstoff, 5-12% Argon sowie weniger als 0,1% Stickstoff auf.

Das Rohargon wird über eine Leitung 4 mit einem Druck von etwa 1,2 bar vom Kopf der Rohargonsäule 1 entnommen und weist beispielsweise eine Zusammensetzung von 95 Vol.% Argon, 3 Vol.% Sauerstoff und 2 Vol.% Stickstoff auf. Seine Temperatur beträgt beispielsweise 89 K. Das Rohgasgemisch wird einem Verflüssiger 5 zugeführt, in dem das Rohgasgemisch verflüssigt wird. Das verflüssigte Rohgasgemisch wird über eine Leitung 7 6 einem Verdampfer 7 zugeführt. Der Verflüssiger 5 ist oberhalb des Verdampfers 7 angeordnet, so daß das verflüssigte Rohargon am Eingang des Verdampfers einen hydrostatischen Druck von 3 bis 5, vorzugsweise 4 bar aufweist. Dieser hydrostatische Druck entspricht einer Höhendifferenz zwischen Verflüssiger und Verdampfer von ca. 12 m bis 27 m.

Zur Verdampfung des verflüssigten Rohargons wird dem Verdampfer 7 über eine Leitung 8 Luft oder Stickstoff oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff mit einem Druck von mindestens 7 bzw. 8,5 bar, vorzugsweise 8 bzw. 10 bar. Nach dem Wärmetausch im Verdampfer 7 wird die Luft bzw. der Stickstoff oder das Stickstoff/Luft-Gemisch dem Verflüssiger 5 zugeführt, wo es in Wärmetausch mit dem zu verflüssigenden Rohargon aus Leitung 4 gebracht wird. Vor dem Verflüssiger 5 wird der Luft bzw. dem Stickstoff oder dem Stickstoff/Luft-Gemisch über eine Leitung 9 flüssiger Stickstoff zugemischt.

Dem dampfförmigen Rohargon wird nach Verlassen des Verdampfers 7 über eine Leitung 10 Wasserstoff zugeschüttet. Das Gemisch wird einem Reaktor 11 zugeführt, indem der in dem Rohgasgemisch enthaltene Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser reduziert wird. Dem Reaktor 11 ist ausgangsseitig ein Trockner 12 nachgeschaltet, in dem das bei der Reaktion gebildete Wasser abgetrennt wird (Leitung 13).

Der Trockner 12 enthält beispielsweise einen Kühler mit nachfolgendem Wasserabscheider und einen nachfolgenden Adsorber.

Im Trockner 12 wird über eine Leitung 14 ein Gasgemisch entnommen, das im wesentlichen Argon, Stickstoff sowie gegebenenfalls Wasserstoff enthält, da es sich empfiehlt, vor dem Reaktor 11 Wasserstoff in überstöchiometrischem Verhältnis zuzuführen, um eine restlose Entfernung des Sauerstoffes zu gewährleisten.

Dieses Gasgemisch wird in einem Wärmetauscher 15 durch Wärmetausch mit Stickstoff (Leitung 16) abgekühlt und mindestens zum Teil verflüssigt. Es wird der Sumpfheizung einer Reinargonsäule 17 zugeführt, wo es in Wärmetausch mit flüssigem Sumpfprodukt dieser Säule gebracht wird. Der flüssige Anteil des Gasgemisches wird über eine Leitung 18 in die Reinargonsäule 17 eingedrosselt, die bei einem Druck von etwa 1,6 bar betrieben wird. Der gasförmig verbliebene Anteil des Gasgemisches wird über eine Leitung 19 in die Reinargonsäule 17 eingeleitet. Die Kopfkühlung der Reinargonsäule 17 erfolgt durch flüssigen Stickstoff, der über eine Leitung 20 zugeführt wird.

In der Reinargonsäule 17 erfolgt eine Rektifikation des Gasgemisches, bei der im Sumpf eine Flüssigkeit gebildet wird, die Argon mit einer Reinheit von etwa 99,999% enthält. Das flüssige Argon wird über eine Leitung 21 entnommen. Vom Kopf der Reinargonsäule 17 wird über eine Leitung 22 ein Restgas, das im wesentlichen Stickstoff sowie gegebenenfalls Wasserstoff enthält, entnommen.

Bei dem in Figur 2 dargestellten Verfahren wird das Rohgasgemisch im Gegensatz zu dem Verfahren gemäß Figur 1 in verflüssigtem Zustand aus der Rohargonsäule 1 entnommen. Dadurch entfällt der Verflüssiger 5. Zum Betrieb der Rohargonsäule 1 ist es erforderlich, einen Gasstrom 23 zu entnehmen. Dieser Gasstrom, der im wesentlichen

0, N₂ und Ar enthält, wird beispielsweise vor dem Luftverdichter der Luftzerlegungsanlage (nicht dargestellt) an die die Rohargonsäule angeschlossen ist, in den Luftstrom eingeleitet.

5 Figur 2 zeigt außerdem zwei weitere Unterschiede zum Verfahren gemäß Figur 1. Das Rohgasgemisch wird über eine Leitung 24 durch den Wärmetauscher 15 geleitet und erwärmt, vor es dem Reaktor 11 zugeführt wird. Diese Verfahrensweise wird angewendet, wenn der Wärmeinhalt der Luft bzw. des Stickstoffes in Leitung 8 nicht für eine ausreichende Erwärmung des Rohgasgemisches sorgt.

Der gasförmige Anteil des Gasgemisches, der über Leitung 19 entnommen wird, und der einen hohen Wasserstoffanteil aufweist, wird anstatt direkt in die Reinargonsäule 17 eingeführt, im Wärmetauscher 15 angewärmt und nach Rückverdichtung in einem Gebläse 26 vor dem Reaktor 11 in das Rohgasgemisch rückgeführt (Leitung 25). Auf diese Weise wird der Wasserstoff optimal ausgenutzt. Die über Leitung 22 entnommene Restgasmenge verringert sich entsprechend.

Ansprüche

25 1. Verfahren zur Zerlegung eines im wesentlichen Argon sowie geringe Mengen Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff enthaltenden Rohgasgemisches, bei dem das Rohgasgemisch verdichtet, der Sauerstoff mit zugeführtem Wasserstoff zu Wasser reduziert und das gebildete Wasser aus dem Gasgemisch abgetrennt, und das verbleibende Gasgemisch zum mindesten zum Teil verflüssigt und durch Rektifikation in eine flüssige Argonfraktion und eine Restgasfraktion zerlegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgasgemisch verflüssigt, in flüssigem Zustand unter Ausnutzung seines hydrostatischen Potentials auf den gewünschten Druck gebracht und verdampft wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein hydrostatischer Druck zwischen 2 und 6 bar eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verflüssigung des Rohgasgemisches durch Wärmetausch mit Stickstoff durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verflüssigung des Rohgasgemisches in einer Rohargonsäule durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdampfung des Rohgasgemisches durch Wärmetausch mit Luft und/oder Stickstoff durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft bzw. der Stickstoff einen Druck von mindestens 7 bzw. 8,5 bar aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft bzw. der Stickstoff nach dem Wärmetausch mit dem Rohgasgemisch in Wärmetausch mit dem zu verflüssigendem Rohgasgemisch gebracht wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Rektifikation Wasserstoff aus dem verbleibenden Gasgemisch abgetrennt und in das Rohgasgemisch zurückgeführt wird.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einer Zuführungsleitung für ein Rohgasgemisch, in die eine Leitung für Wasserstoff einmündet, einemstromab der Einmündung befindlichen Deoxoreaktor, einer Trockungseinrichtung, deren Eingang mit dem Ausgang des Deoxoreaktors und deren Ausgang mit einer Rektifiziersäule verbunden ist, die Entnahmeeinrichtungen für eine Kopf- und eine Sumpffaktion aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß in der Zuführungsleitung (4) ein Verflüssiger (5) und ein Verdampfer (7) vorgesehen sind und der Verflüssiger (5) oberhalb des Verdampfers (7) angeordnet ist. 5
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhendifferenz zwischen dem Ausgang des Verflüssiger (5) und dem Eingang des Verdampfers (7) mindestens 12 m beträgt. 10 75

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

