



⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
17.05.95 Patentblatt 95/20

⑤① Int. Cl.⁶ : **F25J 3/04**

②① Anmeldenummer : **89122047.7**

②② Anmeldetag : **29.11.89**

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur Luftzerlegung.**

③⑩ Priorität : **01.12.88 DE 3840506**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.07.90 Patentblatt 90/28

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
25.03.92 Patentblatt 92/13

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
17.05.95 Patentblatt 95/20

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 231 163
EP-A- 0 341 854
DE-A- 2 521 723
DE-A- 3 436 897
DE-C- 1 053 469
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, Nr. 60, 25.
März 1974, Seite 109, Auszug Nr. 61607b, Co-
lumbus, Ohio, US; "High-purity argon from
deep cooling of air, & JP-A-48 69 766 (NIPPON
SANSO)
Hausen/Linde, "Tiefteperaturtechnik",
Springer Verlag 1985, Seiten 332-334

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
R.F.Strigle, "Random Packings and Packed
Towers", Gulf Publishing Company 1987, Sei-
ten 140-153 und 274
Alekseev et al., "Film Fractionation of Air in
Apparatus with a Regular Crimped Packing",
Engl. Uebersetzung aus Khimicheskoe i Nefty-
anoe Mashinostroenie Nr. 12 (1974), Seiten 11,
12, veröffentlicht in "Chemical and Petroleum
Engineering", Sept. 1975, Seiten 1070 bis 1073
Zelvenskii et al., "Low Temperature Rectifica-
tion of Argon to Remove Oxygen in Columns
with Polymer Packing", Kislородnaya Pro-
myshlennost 1978, Bd. 5, Seiten 4-8, und Engli-
sche Uebersetzung davon
Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6.
Ausgabe, Seite 13-37

⑦③ Patentinhaber : **Linde Aktiengesellschaft**
Abraham-Lincoln-Strasse 21
D-65189 Wiesbaden (DE)

⑦② Erfinder : **Rohde, Wilhelm**
Forstenrieder Allee 20
D-8000 München 71 (DE)
Erfinder : **Corduan, Horst, Dipl.-Ing.**
Allinger Strasse 21
D-8039 Puchheim (DE)

⑦④ Vertreter : **Schaefer, Gerhard, Dr.**
Linde Aktiengesellschaft
Zentrale Patentabteilung
D-82049 Höllriegelskreuth (DE)

EP 0 377 117 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Luftzerlegung durch Tieftemperaturrektifikation von Luft, bei dem Luft verdichtet, vorgeeignet, abgekühlt, einer zweistufigen Rektifikation zugeführt und in eine sauerstoffreiche und in eine stickstoffreiche Fraktion zerlegt wird, wobei aus der Niederdruckstufe der Rektifikation eine weitere, mit Argon angereicherte Sauerstofffraktion entnommen und in einer Rohargonrektifikation in Rohargon und in eine schwerersiedende Restfraktion zerlegt wird und wobei die Kopfkühlung der Rohargonrektifikation durch indirekten Wärmeaustausch mit verdampfender, auf etwa den Druck der Niederdruckstufe entspannter Flüssigkeit aus dem Sumpf der Drucksäule bewirkt wird.

Die Hauptprodukte einer Luftzerlegung, Sauerstoff und Stickstoff, können unmittelbar aus der zweistufigen Rektifikation entnommen werden. Argon dagegen, dessen Siedetemperatur zwischen den Siedetemperaturen von Sauerstoff und Stickstoff liegt, reichert sich im mittleren Bereich der Niederdruckstufe der Rektifikation an. An dieser Stelle wird eine im wesentlichen aus Sauerstoff bestehende Fraktion entnommen, mit der ein großer Teil des in der Einsatzluft enthaltenen Argons abgezogen wird. Diese Fraktion wird durch Rektifikation in einer Rohargonsäule in Rohargon und in eine flüssige Restfraktion zerlegt. Die Restfraktion wird in die Niederdruckstufe zurückgeführt.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus der DE-OS-34 36 897 bekannt. Dort wird im Anschluß an eine zweistufige Luftrektifikation in einer Rohargonsäule gasförmiges Rohargon gewonnen, das zu etwa 95% aus Argon besteht und hauptsächlich durch ca. 3% Sauerstoff und 2% Stickstoff verunreinigt ist (alle Prozentangaben beziehen sich auf das Volumen). Der Sauerstoff kann bei den bisher bekannten Verfahren bei der Rektifikation in der Rohargonkolonne, die üblicherweise etwa 60 Rektifizierböden enthält, nur unvollständig entfernt werden, da die Siedepunkte von Argon und Sauerstoff außerordentlich dicht beieinander liegen. Die Differenz der Siedetemperaturen beträgt beispielsweise 2.9 K bei einem Druck von 1 bar.

Soll reines Argon gewonnen werden, das weniger als 1% Verunreinigungen enthält, so muß der restliche Sauerstoff, der einen geringfügig höheren Siedepunkt als Argon aufweist, aus dem auf die bekannte Weise gewonnene Rohargon entfernt werden, bevor der leichterflüchtige Stickstoff in einer Reinargonsäule rektifikatorisch abgetrennt wird.

Die Abtrennung des Sauerstoffs aus dem Rohargon wird bei den bekannten Verfahren in einer sogenannten Deoxo-Vorrichtung durchgeführt, indem der Sauerstoff mit zugemischtem Wasserstoff verbrannt und das dabei entstandene Wasser in einem Trock-

ner abgetrennt wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der DE-OS-34 28 968 veröffentlicht worden.

Eine derartige Deoxo-Vorrichtung stellt eine aufwendige Apparatur dar und verursacht vor allem hohe Betriebskosten durch den nicht unerheblichen Verbrauch an Wasserstoff. Besonders aufwendig ist die Bereitstellung des Wasserstoffs, wenn dieser nicht ohnehin bei chemischen Prozessen anfällt, die am Ort der Luftzerlegungsanlage durchgeführt werden.

Daneben ist die Verwendung von Packungen bei der Luftzerlegung aus der DE-C-1 053 469 bekannt. Der Einsatz von Packungen zur Erhöhung der Ausbeute in einer Rohargonsäule wird in den nicht veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 321 163 beziehungsweise EP-A-0 341 854 beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art zu entwickeln, die sich durch einen geringen apparativen Aufwand und niedrige Betriebskosten auszeichnen.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil der Patentansprüche 1 bzw. 3 aufgeführten Merkmale gelöst. Der abhängige Anspruch 2 beinhaltet eine besonders günstige Ausgestaltung der Erfindung.

Eine rektifikatorische Trennung von Sauerstoff und Argon unter einen Sauerstoffanteil von etwa 1% hinaus wurde bei der Planung von Luftzerlegungsanlagen bisher nicht ernsthaft erwogen, da eine solche Verfahrensweise wegen der geringen Differenz der Siedetemperaturen der beiden Stoffe außerordentlich schwierig und aufwendig erscheint. Diese Zurückhaltung ist auf zunächst einleuchtende Argumente gegründet, die im folgenden kurz ausgeführt werden.

Der Kopf der Rektifiziersäule, in der eine solche Trennung durchgeführt werden soll, muß zur Erzeugung von Rücklauf gekühlt werden. Für diese Kopfkühlung kommt nur ein indirekter Wärmetausch mit der Sumpffraktion aus der Druckstufe in Frage, wie sie üblicherweise auch bei der Rohargonrektifikation angewandt wird. Die Sumpffraktion wird dabei in einen Kopfkondensator entspannt und dort verdampft. Durch indirekten Wärmetausch wird Wärme aus kondensierendem Gas im Kopf der Rohargonsäule aufgenommen. Die verdampfte Sumpffraktion wird in die Niederdrucksäule eingeleitet. Voraussetzung dafür, daß auf diese Weise Rücklauf erzeugt werden kann, ist allerdings, daß die Kondensationstemperatur des Gases am Kopf der zu kühlenden Säule höher als die Verdampfungstemperatur der verdampfenden Sumpfflüssigkeit ist. Diese Temperaturen werden durch die Drücke der jeweiligen Fraktionen festgelegt. Deren Werte sind beide an den Druck der Niederdrucksäule gebunden, da einerseits die zu rektifizierende argonhaltige Fraktion aus der Niederdruck-

säule stammt und andererseits die zur Kühlung eingesetzte Fraktion anschließend in die Niederdrucksäule eingeführt wird. Eine zusätzliche Verdichtung eines der beiden Ströme wäre wirtschaftlich nicht vertretbar, da es sich im Vergleich zur gewonnenen Rohargonmenge um außerordentlich hohe Umsätze handelt.

Die Trennstufen von Rektifiziersäulen in Luftzerlegungsanlagen werden nahezu ausschließlich mittels Böden realisiert. Eine Säule zur vollständigen Abtrennung von Sauerstoff aus Argon müßte jedoch eine solch hohe Anzahl von Böden enthalten, daß dadurch ein starker Druckabfall innerhalb der Kolonne entstünde. Infolge dessen säne der Druck am Kopf der Säule so weit ab, daß die Kondensationstemperatur des Kopfgases unterhalb der Verdampfungstemperatur der Sumpfflüssigkeit der Drucksäule (30 bis 40% Sauerstoff) beim Druck der Niederdrucksäule (ca. 1,4 bar) läge. Damit wäre eine Erzeugung von Rücklaufflüssigkeit nicht mehr möglich, in der Säule könnte keine Rektifikation durchgeführt werden.

Gemäß der Erfindung wird trotzdem an einer ausschließlich rektifikatorischen Abtrennung des Sauerstoffs festgehalten. Dies wird dadurch ermöglicht, daß bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung auf Rektifizierböden verzichtet und statt dessen strukturierte Packungen oder Füllkörper eingesetzt werden, die einen wesentlich geringeren Druckabfall innerhalb der Rektifiziersäule bewirken. Da keinerlei Erfahrungswerte über die Wirkung von strukturierten Packungen oder Füllkörpern bei der Luftrektifikation vorlagen, konnte erst mit Hilfe der Erfahrungen, die in einer größeren Versuchsanlage gewonnen wurden, die Realisierungsmöglichkeiten eines Einsatzes von Packungen auf diesem Gebiet und speziell in der Rohargonsäule eingeschätzt werden. Bei den Versuchen ergab sich, daß mit einer theoretischen Bodenzahl zwischen 150 und 200, vorzugsweise etwas 180, ein Sauerstoffgehalt von unter 1 ppm im Rohargon bei wirtschaftlicher Argonausbeute möglich ist.

Besonders vorteilhaft ist es, diese Argonrektifikation bereits in der Rohargonsäule durchzuführen. Dadurch muß die Rohargonsäule zwar mit einer hohen Anzahl von Trennstufen ausgeführt werden und erreicht eine verhältnismäßig große Bauhöhe. Die erzielten Einsparungen sind jedoch ungleich höher als dieser zusätzliche Aufwand, da das sauerstofffreie Rohargon direkt einer Reinargonrektifikation zugeführt werden kann. Eine Deoxo-Anlage zur Entfernung von Restsauerstoff braucht nicht eingebaut zu werden. Der Hauptvorteil der Erfindung besteht jedoch darin, daß die hohen Betriebskosten einer Deoxo-Vorrichtung und der durch sie verursachte höhere Steuerungsaufwand vollständig wegfallen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die Figur zeigt in vereinfachter Form ein Verfahren zur Luftzerlegung mit

anschließender Argongewinnung, die erfindungsgemäß rein rektifikatorisch durchgeführt wird.

Über Leitung 1 wird Luft vom Verdichter 2 angesaugt und in einer Reinigungsstufe 3 von Wasserdampf und Kohlendioxid befreit. Die Luft wird anschließend in einem Wärmetauscher 4 im Gegenstrom zu Produktgasen abgekühlt und zu einem Teil über Leitung 5 in die Drucksäule 10 einer zweistufigen Rektifizierkolonne 9 eingeführt. Eine anderer Teil der Luft wird im Wärmetauscher 4 bei einer mittleren Temperatur abgezweigt (Leitung 6), in einer Turbine 7 arbeitsleistend entspannt und über Leitung 8 der Niederdrucksäule 11 zugeführt.

In einem Kondensator-Verdampfer 12 wird Gas aus dem Kopf der Drucksäule gegen verdampfende Sumpfflüssigkeit der Niederdrucksäule kondensiert, und als Rücklauf auf die Drucksäule aufgegeben. Aus der Drucksäule wird Stickstoff gasförmig (Leitung 15) und flüssig (Leitung 14) entnommen. Ein Teil des flüssig entnommenen Stickstoffs wird über Leitung 18 als Rücklaufflüssigkeit in die Niederdrucksäule eingespeist. Über Leitung 13 wird Sumpfflüssigkeit aus der Drucksäule heraus- und teilweise über Leitung 16 dem mittleren Bereich der Niederdrucksäule zugeführt.

Als Produktströme werden der Niederdrucksäule gasförmiger Stickstoff (Leitung 20) und gasförmiger Sauerstoff (Leitung 21) entnommen und anschließend im Wärmetauscher 4 auf nahezu Umgebungstemperatur angewärmt. Eine weitere Fraktion verläßt über Leitung 22 die Niederdruckkolonne. Diese Fraktion enthält 87 - 92%, vorzugsweise 90 % Sauerstoff, 8 - 13 %, vorzugsweise 10% Argon und Außerdem etwa 0,05% Stickstoff und wird in den unteren Bereich einer Rohargonsäule 24 eingespeist. Der Kopfkondensator 26 der Rohargonsäule 24 wird durch verdampfende Flüssigkeit, die über Leitung 17 aus dem Sumpf der Drucksäule 10 herangeführt wird, gekühlt. Die Sumpfflüssigkeit in Leitung 17 enthält 35 - 40% Sauerstoff und wird vor der Einführung in den Kopfkondensator 26 auf etwa den Druck der Niederdrucksäule entspannt. Der verdampfte Anteil wird über Leitung 19 in die Niederdrucksäule eingeleitet.

Die Rohargonsäule 24 ist erfindungsgemäß mit strukturierten Packungen ausgestattet, die einer theoretischen Bodenzahl von 170 - 200, vorzugsweise ca. 180 entsprechen, und wird unter dem Druck der Niederdrucksäule von 1,2 bis 1,6, vorzugsweise ca. 1,3 bar betrieben. Statt der Packungen könnten auch Füllkörper mit ähnlich geringem Druckverlust eingesetzt werden. Über Leitung 25 wird Rohargon gasförmig entnommen, das nur noch etwa 1 ppm Sauerstoff enthält. Ein Teil dieses Rohargons wird im Kopfkondensator 26 verflüssigt und als Rücklauf in die Rohargonsäule zurückgeleitet. Das übrige Rohargon wird in einem Rohargonverflüssiger 28 im Wärmetausch mit verdampfendem Stickstoff 29, der aus der Drucksäule stammt, kondensiert.

Wegen der großen Bauhöhe der erfindungsge-
mäß ausgeführten Rohargonsäule (etwa 30 m) bietet
es sich an, in Leitung 40 das hydrostatische Potential
des am Kopf der Rohargonsäule entnommenen Roh-
argons auszunutzen, um den für die Feinreinigung in
einer Reinargonsäule 30 benötigten Druck zu erzeu-
gen.

In der Reinargonsäule, die ebenso wie die große
Rektifiziersäule 9 auf konventionell Weise mit Böden
ausgeführt sein kann, wird der im Rohargon verblie-
bene Stickstoff abgetrennt. Der Sumpf der Säule wird
durch Stickstoffgas, das über Leitung 15 aus der
Drucksäule herangeführt wird, beheizt. Der dabei
kondensierte Stickstoff 31 wird gemeinsam mit aus
der Drucksäule flüssig entnommenem Stickstoff 32
zur Kühlung des Kopfes der Reinargonsäule verwen-
det. Am Kopf der Reinargonsäule wird über Leitung
34 Gas entnommen und zum einen Teil im Kopfkondensator 33 verflüssigt und in die Reinargonsäule 30
zurückgeführt. Der übrige Teil wird über Leitung 37
als Restgas abgegeben, das im wesentlichen aus
Stickstoff besteht. Über Leitung 39 wird flüssiges
Reinargon entnommen, das insgesamt noch 1 - 10
ppm, vorzugsweise 3 ppm Verunreinigungen enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Luftzerlegung durch Tieftempera-
turerektifikation von Luft, bei dem
 - a. Luft verdichtet, vorgereinigt, abgekühlt,
 - b. einer zweistufigen Rektifikation zugeführt
und
 - c. in eine sauerstoffreiche und in eine stick-
stoffreiche Fraktion zerlegt wird, wobei
 - d. aus der Niederdruckstufe der Rektifikation
eine weitere, mit Argon angereicherte Sauer-
stofffraktion entnommen und
 - e. in einer Rohargonrektifikation in Rohargon
und in eine schwerersiedende Restfraktion
zerlegt wird und wobei
 - f. die Kopfkühlung der Rohargonrektifikation
durch indirekten Wärmeaustausch mit ver-
dampfender, auf etwa den Druck der Nieder-
druckstufe entspannter Flüssigkeit aus dem
Sumpf der Drucksäule bewirkt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß die Rohar-
gonrektifikation
 - g. mit mindestens 150 theoretischen Böden
und
 - h. unter Verwendung von strukturierten
Packungen oder Füllkörpern durchgeführt
wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Rohargon aus der Rohargon-
rektifikation in einer Reinargonrektifikation in
Reinargon und in eine leichtersiedende Restfrak-

tion zerlegt wird.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens
nach Anspruch 1 mit einer zweistufigen Rektifi-
zierkolonne, bestehend aus einer Drucksäule
und einer Niederdrucksäule, und mit einer Rohar-
gonsäule, die einen Kopfkondensator aufweist,
der über eine Flüssigkeitsleitung mit dem Sumpf
der Drucksäule verbunden ist, **dadurch gekenn-
zeichnet**, daß die Rohargonsäule mindestens
150 theoretische Böden sowie strukturierte
Packungen oder Füllkörper aufweist.

Claims

1. Process for air separation by low-temperature
rectification of air, wherein
 - a. air is compressed, pre-purified, cooled,
 - b. fed to a two-stage rectification column, and
 - c. separated into a fraction rich in oxygen and
a fraction rich in nitrogen, wherein
 - d. a further oxygen fraction enriched with ar-
gon is extracted from the low-pressure stage
of the rectification column and
 - e. is separated in a crude argon rectification
column into crude argon and a higher-boiling
residual fraction and wherein
 - f. the cooling of the head of the crude argon
rectification column is effected by indirect ex-
change of heat with evaporating liquid from
the sump of the high-pressure column, ex-
panded to approximately the pressure of the
low-pressure stage,
 characterised in that the crude argon rectification
is carried out
 - g. with at least 150 theoretical plates and
 - h. using structured packings or fillers.
2. Process according to claim 1, characterised in
that the crude argon from the crude argon recti-
fication column is separated in a pure argon rec-
tification column into pure argon and a lower-
boiling residual fraction.
3. Device for implementing the process according to
claim 1 with a two-stage rectification column,
consisting of a high-pressure column and a low-
pressure column, and with a crude argon column
which exhibits a head condenser which is con-
nected by means of a liquid line to the sump of the
high-pressure column, characterised in that the
crude argon column exhibits at least 150 theoret-
ical plates and structured packings or fillers.

Revendications

1. Procédé de fractionnement de l'air par rectification de l'air à très basse température, procédé dans lequel
 - a) l'air est condensé, prépurifié, refroidi,
 - b) est soumis à rectification en deux étages,
 - c) puis divisé en une fraction riche en oxygène et en une fraction riche en azote, et dans lequel
 - d) une autre fraction d'oxygène enrichie en argon est prélevée dans l'étage basse-pression de la rectification,
 - e) et est séparée dans une rectification de l'argon brut en une fraction d'argon brut et en une fraction résiduelle dont l'évaporation est plus difficile, et dans lequel
 - f) le refroidissement effectué en tête de la rectification de l'argon brut est réalisé par échange de chaleur indirect avec la phase liquide, en train de s'évaporer et ramenée par détente à la pression de l'étage basse-pression, provenant de la cuve de la colonne sous pression,
 caractérisé en ce que la rectification d'argon brut est mise en oeuvre:
 - g) sur au moins 150 plateaux théoriques,
 - h) en présence de garnitures structurées ou corps de remplissage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'argon brut provenant de la rectification d'argon brut est fractionné dans une zone de rectification d'argon pur, en une fraction d'argon pur et en une fraction résiduelle de point d'ébullition moins élevé.
3. Dispositif d'exécution du procédé selon la revendication 1, comportant une colonne de rectification à deux étages, comprenant une colonne sous pression et une colonne basse-pression, ainsi qu'une colonne d'argon brut, qui comporte un condenseur de tête qui est relié par une conduite d'amenée de liquide à la cuve de la colonne sous pression, caractérisé en ce que la colonne d'argon brut, est mise en oeuvre sur au moins 150 plateaux théoriques et en présence de garnitures structurées ou corps de remplissage.

50

55

