

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 828 122 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.03.1998 Patentblatt 1998/11

(51) Int. Cl.⁶: F25J 3/04

(21) Anmeldenummer: 96117423.2

(22) Anmeldetag: 30.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV RO SI

(71) Anmelder:
Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)

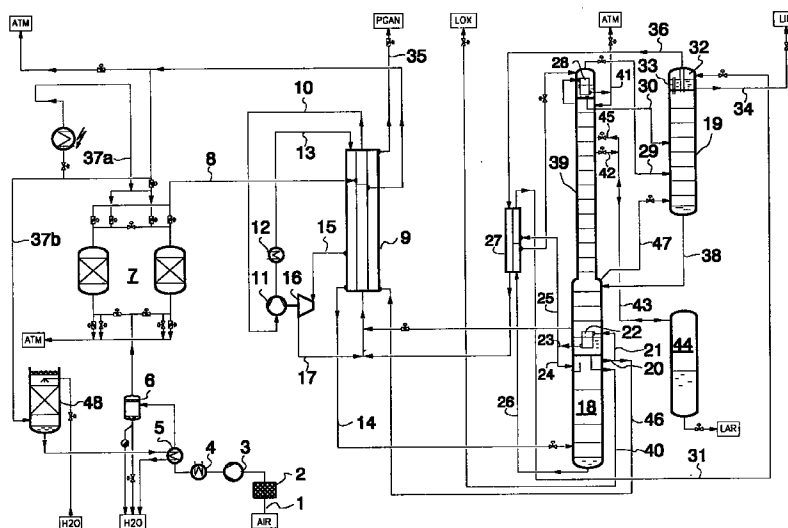
(72) Erfinder:
Rohde, Wilhelm, Dipl.-Ing.
81476 München (DE)

(30) Priorität: 06.09.1996 DE 19636306

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Verdichtete und gereinigte Luft (13) wird gegen Produktströme (36, 46) abgekühlt (9) und mindestens zum Teil in eine Drucksäule (18) eingeleitet (14). Eine sauerstoffangereicherte Fraktion (26) aus der Drucksäule (18) wird in einer Niederdrucksäule (19) weiter zerlegt. Eine sauerstoff- und argonhaltige Flüssigkeit (38) aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) wird in eine Argonsäule (39) eingeleitet und dort in ein argonreiches Kopfgas und in eine sauerstoffreiche

Sumpfflüssigkeit zerlegt. Ein Teil (47) des in der Argonsäule (39) aufsteigenden Dampfes wird in den unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) zurückgeführt. Aus der Argonsäule (39) wird ein Argonprodukt (42) abgezogen, und zwar von einer Zwischenstelle, die mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb des Kopfes der Argonsäule (39) liegt. Außerdem wird am Kopf der Argonsäule (39) ein stickstoffhaltiges Restgas (41) abgeführt.



EP 0 828 122 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem verdichtete und gereinigte Luft gegen Produktströme abgekühlt und mindestens zum Teil in eine Drucksäule eingeleitet wird, eine sauerstoffangereicherte Fraktion aus der Drucksäule in einer Niederdrucksäule weiter zerlegt wird, eine sauerstoff- und argonhaltige Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule in eine Argonsäule eingeleitet und dort in ein argonreiches Kopfgas und in eine sauerstoffreiche Sumpfflüssigkeit zerlegt wird, wobei ein Teil des in der Argonsäule aufsteigenden Dampfes in den unteren Bereich der Niederdrucksäule zurückgeführt wird und aus der Argonsäule ein Argonprodukt abgezogen wird.

Bei einem derartigen Verfahren wird im allgemeinen aufsteigender Dampf in der Argonsäule durch mindestens teilweise Verdampfung der sauerstoffreichen Flüssigkeit im Sumpf der Argonsäule gegen stickstoffreiches Kopfgas der Drucksäule erzeugt. Ein Teil dieses Dampfes wird von einer Zwischenstelle der Argonsäule aus in die Niederdrucksäule übergeleitet. Das bei der Verdampfung der sauerstoffreichen Flüssigkeit aus dem stickstoffreichen Kopfgas der Drucksäule entstehende stickstoffreiche Kondensat wird mindestens teilweise als Rücklauf in der Drucksäule verwendet. Ein Teil des aus dem stickstoffreichen Kopfgas der Drucksäule entstehenden Kondensats oder auch einer anderen stickstoffhaltigen Flüssigkeit kann als Rücklauf auf die Niederdrucksäule aufgegeben werden. Die Argonsäule weist gewöhnlich einen Kopfkondensator auf, in dem argonreiches Kopfgas der Argonsäule gegen ein verdampfendes Kältemittel kondensiert wird, um Rücklauf für die Argonsäule zu gewinnen. Das verdampfende Kältemittel kann durch jede geeignete Prozeßfraktion gebildet sein, beispielsweise durch eine Flüssigkeit aus der Drucksäule oder durch verflüssigte Einsatzluft (wie in EP 716 280 A2 ausführlich beschrieben).

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist in der EP 604 102 A1 offenbart. Dort wird das gesamte Kopfprodukt der Argonsäule, das nicht als Rücklauf in die Säule zurückgeleitet wird, als Argonprodukt abgezogen. Zur Stickstoffabtrennung dient ausschließlich die Niederdrucksäule. Dadurch muß der Stickstoffgehalt der aus der Niederdrucksäule abgezogenen Einsatzflüssigkeit für die Argonsäule extrem niedrig gehalten werden, um reines Argon zu erhalten. Daher ist sehr viel Aufwand innerhalb der Niederdrucksäule notwendig, insbesondere eine hohe Anzahl an theoretischen Böden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, mit einem Verfahren der oben beschriebenen Art ein reines Argonprodukt herzustellen, ohne daß dazu hoher Aufwand notwendig wäre.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Argonprodukt von einer Zwischenstelle der Argonsäule

abgezogen wird, die mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb des Kopfes der Argonsäule liegt und daß am Kopf der Argonsäule ein stickstoffhaltiges Restgas abgeführt wird.

Bei diesem Verfahren wird auch die Argonsäule zur Stickstoffabtrennung eingesetzt. Der Abzug unterhalb des Kopfes bewirkt gegenüber der Zusammensetzung am Kopf der Argonsäule eine unerwartet starke Verringerung der Stickstoffkonzentration bei praktisch gleichbleibender Sauerstoffkonzentration. Die Abnahme von Restgas am Kopf verhindert die Anreicherung von Stickstoff an dieser Stelle, die sich ansonsten mit der Zeit auch auf die Reinheit des Argonprodukts auswirken würde. Es hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, daß durch die beiden erfindungsgemäßen Maßnahmen der Aufwand in der Niederdrucksäule verringert werden kann, da der Prozeß auch mit höherem Stickstoffgehalt in der Einsatzflüssigkeit für die Argonsäule gefahren und dennoch der Stickstoffgehalt im Argonprodukt niedrig gehalten werden kann, ohne daß die Ausbeute stark abnimmt. Im übrigen verringert sich auch der Aufwand, der zur Regelung der Anlage notwendig ist, da geringfügige Schwankungen der Rektifikation in der Niederdrucksäule, die Veränderungen im Stickstoffgehalt der Einsatzflüssigkeit für die Argonsäule zur Folge haben, weniger kritisch für die Reinheit des Argonprodukts sind; es ergibt sich ein besonders stabiler Betrieb hinsichtlich der Zusammensetzung des Argonprodukts.

Das stickstoffhaltige Restgas wird vorzugsweise kontinuierlich abgezogen; der Restgasabzug kann aber auch diskontinuierlich vorgenommen werden. Der Abzug kann am Kopfkondensator der Argonsäule oder direkt am Kopf der Säule (oberhalb des obersten Stoffaustauschelements) angeordnet sein. Die Restgasmenge, die im zeitlichen Mittel aus der Argonsäule entnommen wird, beträgt beispielsweise 0,05 bis 0,5 %, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 % der Rücklaufmenge in der Argonsäule.

Das Argonprodukt wird vorzugsweise mindestens teilweise, höchst vorzugsweise im wesentlichen vollständig oder vollständig in flüssiger Form aus der Argonsäule abgezogen. Beispielsweise werden 1,5 bis 5,0 %, vorzugsweise 2,0 bis 3,5 % der in der Argonsäule herabfließenden Flüssigkeit als Produkt entnommen. Die Flüssigkeit kann unmittelbar verdampft und einer Verbrauchsstelle oder einem Weiterverarbeitungsschritt zugeführt werden; vorzugsweise wird das flüssig abgezogene Argonprodukt jedoch in einen Speichertank eingeführt.

Es ist günstig, wenn die Zwischenstelle, von der das Argonprodukt abgezogen wird, mindestens drei und/oder höchstens 15, vorzugsweise höchstens zehn theoretische Böden unterhalb des Kopfes der Argonsäule liegt.

Es hat sich herausgestellt, daß an dieser Stelle Reinargon mit geringsten Verunreinigungen (jede gewünschte Sauerstoffkonzentration, beispielsweise

weniger als 10 ppm Sauerstoff; beispielsweise weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm Stickstoff) entnommen werden kann. Falls die Stoffaustauschelemente in der Argonsäule, insbesondere in ihrem oberen Abschnitt, durch Böden gebildet werden, liegt der Produktabzug vorzugsweise am fünften bis zehnten, beispielsweise am achten praktischen Boden von oben.

Durch arbeitsleistende Entspannung eines Teilstroms der verdichteten und gereinigten Luft kann Kälte zum Ausgleich von Austausch- und Isolationsverlusten und gegebenenfalls für die Produktverflüssigung gewonnen werden. Der entspannte Teilstrom wird vorzugsweise nicht oder nicht vollständig der Rektifikation zugeführt, sondern mindestens teilweise gegen zu zerlegende Luft angewärmt. Dadurch wird die Rektifikation, insbesondere in der Niederdrucksäule, nicht durch Direkteinspeisung von Luft verschlechtert, was sich insbesondere günstig auf Argonreinheit und -ausbeute auswirkt. Außerdem kann der angewärmte Teilstrom zur Abkühlung von Wasser mittels Verdunstungskühlung verwendet werden, so daß unter Umständen eine keine Kälteanlage zur Vorkühlung der Luft benötigt wird.

Mindestens ein Teil der bei der arbeitsleistenden Entspannung erzeugten mechanischen Energie wird vorzugsweise zur Nachverdichtung des arbeitsleistend zu entspannenden Teilstroms verwendet. Der arbeitsleistend zu entspannende Teilstrom kann der Nachverdichtung alleine unterworfen werden oder in Kombination mit anderen Luftströmen. Damit kann die benötigte Kälte mit einem relativ kleinen Luftteilstrom und/oder mit besonders niedrigen Energieaufwand gewonnen werden.

Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß Patentanspruch 9.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Atmosphärische Luft 1 wird über ein Filter 2 einem Luftverdichter 3 zugeführt, auf Kühlwassertemperatur abgekühlt (4) und weiter im indirekten Wärmeaustausch 5 mit kaltem Wasser aus einem Verdunstungskühler 48 vorgekühlt. Nach der Abtrennung 6 von auskondensiertem Wasser wird die Luft in einer Molsiebstation 7 von gasförmigen Verunreinigungen, insbesondere von Wasserdampf und Kohlendioxid, befreit. Die gereinigte Luft 8 wird in einem Hauptwärmetauscher 9 zunächst angewärmt und strömt dann (Leitung 10) zu einem Nachverdichter 11 und nach Nachkühlung 12 weiter zum warmen Ende des Hauptwärmetauschers. Alternativ dazu kann die Luft 8 direkt zum Eintritt des Nachverdichters 11 oder - unter Weglassung eines Nachverdichters sofort zum warmen Ende des Hauptwärmetauschers 9 geleitet werden.

Im Hauptwärmetauscher 9 auf etwa Taupunkt abgekühlte Luft 14 wird der Rektifikation (Drucksäule

18) zugeführt. Ein Teil 15 der Luft wird bei einer Zwischentemperatur aus dem Hauptwärmetauscher 9 abgezogen und in einer Turbine 16 arbeitsleistend entspannt. Die dabei erzeugte Arbeit kann zum Antrieb des Nachverdichters 11 verwendet werden. Die arbeitsleistend entspannte Luft kann entweder wie in der Zeichnung dargestellt mit Restgas vermischt und angewärmt oder ganz oder teilweise in die Niederdrucksäule 19 eingespeist werden.

Stickstoffdampf 20 vom Kopf der Drucksäule 18 wird mindestens zum Teil 21 in einem Kondensator-Verdampfer 22 verflüssigt. Ein Teil 24 des verflüssigten Stickstoffs 23 wird der Drucksäule 18 als Rücklauf zugeleitet. Nicht verflüssigter gasförmiger Stickstoff 46 vom Kopf der Drucksäule 18 kann nach Anwärmung im Hauptwärmetauscher 9 als Druckprodukt 35 gewonnen werden.

Am Sumpf der Drucksäule wird eine sauerstoffangereicherte Fraktion 26 flüssig entnommen, nach Unterkühlung (27) und teilweiser Verdampfung (28) in eine Niederdrucksäule 19 eingeleitet (29, 30). Derjenige Teil 25 des im Kondensator-Verdampfer 22 verflüssigten Stickstoffs 23, der nicht als Rücklauf 24 in der Drucksäule benötigt wird, fließt durch den Unterkühler 27 und weiter über Leitung 31 und wird in einen Abscheider 32 eingedrosselt. Flüssigkeit aus diesem Abscheider 32 strömt über ein Überlaufrohr 33 als Rücklauf auf den Kopf der Niederdrucksäule 19. Ein anderer Flüssigstrom 34 aus dem Abscheider 32 kann als Flüssigprodukt gewonnen werden.

Das Kopfprodukt 36 der Niederdrucksäule 19 wird in dem Ausführungsbeispiel als unreines Restgas abgezogen und kann nach Anwärmung im Unterkühler 27 und im Hauptwärmetauscher 9 als Regeneriergas 37a für die Molsiebstation 7 und/oder als trockenes Gas 37b für die Abkühlung von Wasser im Verdunstungskühler 48 eingesetzt werden. Vom Sumpf der Niederdrucksäule 19 wird eine sauerstoff- und argonhaltige Flüssigkeit 38 einer Argonsäule 39 an einer Zwischenstelle als Einsatz zugeführt.

Die Sumpflüssigkeit der Argonsäule wird mindestens teilweise im Kondensator-Verdampfer 22 gegen kondensierenden Stickstoff 21 vom Kopf der Drucksäule verdampft. Dadurch wird in der Argonsäule aufsteigender Dampf gebildet; ein Teil dieses aufsteigenden Dampfes wird an der Einspeisestelle der flüssigen Einsatzfraktion 38 abgezogen und über Leitung 47 dem unteren Bereich der Niederdrucksäule 19 zugeführt. Ein Teil der Sumpffraktion der Argonsäule 39 kann gasförmig oder, wie in der Zeichnung gezeigt, flüssig als Sauerstoffprodukt 40 abgezogen werden. Der Kopfkondensator 28 wird durch teilweise Verdampfung der Sumpflüssigkeit 26 aus der Drucksäule 18 betrieben und erzeugt den Rücklauf für die Argonsäule. Im Kopfkondensator 28 nicht kondensiertes Kopfgas 41 wird als stickstoffhaltiges Restgas abgeführt. Seine Menge beträgt beispielsweise 0,3 mol% der Rücklauf- flüssigkeit. Das stickstoffhaltige Restgas kann wie dar-

gestellt in die Atmosphäre abgelassen werden.

An einer Zwischenstelle unterhalb des Kopfes des Argonsäule 39 werden bei dem Ausführungsbeispiel 3 % der Rücklaufmenge als Argonprodukt 42 flüssig abgezogen und über Leitung 43 in einen Speichertank 44 geleitet. Die Leitung 43 dient in Verbindung mit der Leitung 45 auch zur Rückleitung von aus dem Tank verdrängtem Dampf in die Argonsäule 39.

Das Argonprodukt wird im Ausführungsbeispiel acht praktische Böden unterhalb des Kopfs der Argonsäule abgezogen. Es enthält noch etwa 1 ppm Sauerstoff und 4 ppm Stickstoff.

In dem Beispiel sind alle Rektifiziersäulen mit Böden ausgestattet. Es können jedoch in einzelnen oder allen Säulen ganz oder teilweise andere Typen von Stoffaustauschelementen, beispielsweise geordnete oder ungeordnete Packungen, eingesetzt werden.

Die Niederdrucksäule 19 wird unter einem niedrigeren Druck als die Argonsäule 39 betrieben. Sie ist so angeordnet, daß der hydrostatische Druck ausreicht, die Flüssigkeit aus ihrem Sumpf über die Leitung 38 in die Argonsäule 39 zu drücken. Die Druckdifferenz wird durch ein Drosselventil in der Gasrückleitung 47 aufrechterhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem verdichtete und gereinigte Luft (13) gegen Produktströme (36, 46) abgekühlt (9) und mindestens zum Teil in eine Drucksäule (18) eingeleitet (14) wird, eine sauerstoffangereicherte Fraktion (26) aus der Drucksäule (18) in einer Niederdrucksäule (19) weiter zerlegt wird, eine sauerstoff- und argonhaltige Flüssigkeit (38) aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) in eine Argonsäule (39) eingeleitet und dort in ein argonreiches Kopfgas und in eine sauerstoffreiche Sumpfflüssigkeit zerlegt wird, wobei ein Teil (47) des in der Argonsäule (39) aufsteigenden Dampfes in den unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) zurückgeführt wird und aus der Argonsäule (39) ein Argonprodukt (42) abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Argonprodukt (42) von einer Zwischenstelle der Argonsäule (39) abgezogen wird, die mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb des Kopfes der Argonsäule (39) liegt und daß am Kopf der Argonsäule (39) ein stickstoffhaltiges Restgas (41) abgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Argonprodukt (42) mindestens teilweise, im wesentlichen vollständig oder vollständig in flüssiger Form aus der Argonsäule (39) abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

net, daß das flüssig abgezogene Argonprodukt (39) in einen Speichertank (44) eingeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenstelle, von der das Argonprodukt (42) abgezogen wird, mindestens drei theoretische Böden unterhalb des Kopfes der Argonsäule (39) liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenstelle, von der das Argonprodukt (42) abgezogen wird, höchstens 15 theoretische Böden unterhalb des Kopfes der Argonsäule (39) liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der sauerstoffangereicherten Fraktion (26) aus der Drucksäule (18) durch indirekten Wärmeaustausch (28) mit argonreichem Kopfgas mindestens teilweise verdampft und anschließend in die Niederdrucksäule (19) eingeleitet (29) wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teilstrom (15) der verdichteten und gereinigten Luft arbeitsleistend entspannt (16) und anschließend gegen einen anderen Teilstrom der verdichteten und gereinigten Luft angewärmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil der bei der arbeitsleistenden Entspannung (16) erzeugten mechanischen Energie zur Nachverdichtung (11) des arbeitsleistend zu entspannenden Teilstroms verwendet wird.
9. Vorrichtung zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, mit einem Hauptwärmetauscher (9) zur Abkühlung von verdichteter und gereinigter Luft (13) gegen Produktströme (36, 46), mit einer Einsatzleitung (14) zur Einleitung von abgekühlter Luft in eine Drucksäule (18), mit einer Leitung (26) für eine sauerstoffangereicherte Fraktion, die von der Drucksäule (18) in eine Niederdrucksäule (19) führt, mit einer Flüssigkeitsleitung (38), die aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) in eine Argonsäule (39) führt, mit einer Dampfleitung (47), die aus der Argonsäule (39) in den unteren Bereich der Niederdrucksäule (19) führt, und mit einer Argonproduktleitung (42), die mit der Argonsäule (39) verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Argonproduktleitung (42) an einer Zwischenstelle der Argonsäule (39) angeordnet ist, die mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb des Kopfes der Argonsäule (39) liegt und daß eine Restgasleitung (41) mit dem Kopf der Argonsäule (39) verbunden

ist.

5

10

15

20

25

30

35

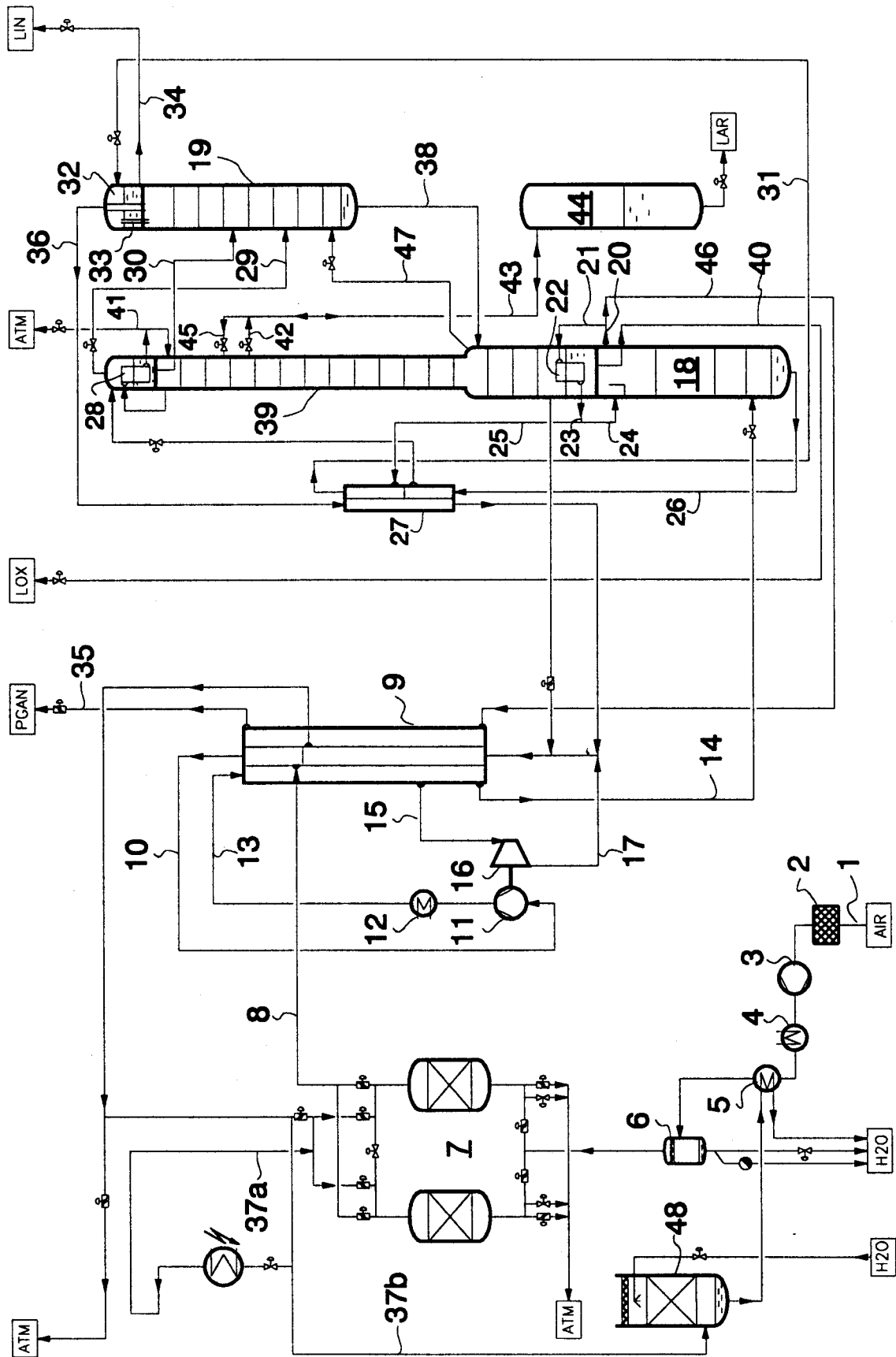
40

45

50

55

5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7423

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 005 & JP 07 133982 A (NIPPON SANSEI KK), 23.Mai 1995, * Zusammenfassung *	1-9	F25J3/04
A	US 5 133 790 A (UNION CARBIDE) * Abbildung 1 *	1-9	
X	EP 0 714 005 A (THE BOC GROUP) * Ansprüche 1-6; Abbildung 1 *	1-9	
A	US 2 700 282 A (BRITISH OXYGEN COMPANY) * das ganze Dokument *	1-9	
A	WO 86 06462 A (ERICKSON)		
D,A	EP 0 716 280 A (LINDE)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 1997	Prüfer Michiels, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)