



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 006 326 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.⁷: **F25J 3/04**

(21) Anmeldenummer: **99102628.7**

(22) Anmeldetag: **11.02.1999**

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

(30) Priorität: **01.12.1998 DE 19855487**

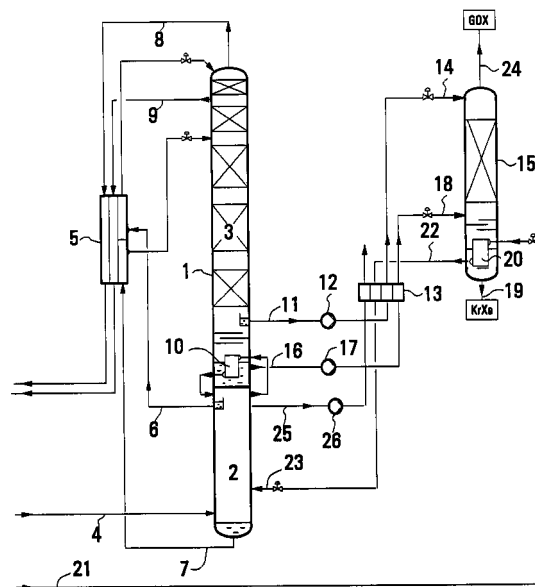
(71) Anmelder:
**Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:
**Lochner, Stefan, Dipl.-Ing.
85567 Grafing (DE)**

(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar et al
Linde AG
Zentrale Patentabteilung
Dr.-Carl-von-Linde-Strasse 6-14
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Drucksauerstoff und Krypton/Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung von Drucksauerstoff und Krypton/Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Das Rektifiziersystem weist eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) auf. Verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft (4) wird in das Rektifiziersystem eingeleitet. Eine erste Sauerstofffraktion (11) wird der Niederdrucksäule (3) entnommen, flüssig auf einen erhöhten Druck gebracht (12), verdampft und als gasförmiges Drucksauerstoffprodukt (24) abgeführt. Ferner wird eine zweite Sauerstofffraktion (16) der Niederdrucksäule (3) entnommen und in den unteren oder mittleren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) geleitet (18). Die erste Sauerstofffraktion (11) wird mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule (3) entnommen und nach der Druckerhöhung (12) im flüssigen Zustand in den oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) eingeführt (14). Dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) wird eine krypton- und/oder xenonangereicherte Fraktion (19) entnommen. Das Drucksauerstoffprodukt (24) wird gasförmig aus dem oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) abgezogen.



EP 1 006 326 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht von einem Verfahren zur Gewinnung von Drucksauerstoff aus, bei dem verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft in das Rektifiziersystem eingeleitet und eine erste Sauerstofffraktion der Niederdrucksäule entnommen, flüssig auf einen erhöhten Druck gebracht, verdampft und als gasförmiges Drucksauerstoffprodukt abgeführt wird.

[0002] Derartige Verfahren zur Erzeugung von gasförmigem Drucksauerstoff sind seit langem bekannt (siehe beispielsweise DE 880893). Die Druckerhöhung im Flüssigprodukt mit anschließender Verdampfung wird häufig als "Innenverdichtung" bezeichnet. DE 19529681 A und EP 716280 A zeigen neuere Beispiele für derartige Prozesse.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem derartigen Verfahren und in einer entsprechenden Vorrichtung neben dem Drucksauerstoffprodukt ein an Krypton und Xenon angereichertes Produkt auf wirtschaftlich günstige Weise zu gewinnen.

[0004] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0005] Bei den bisher bekannten Methoden zur Krypton-/Xenon-Gewinnung wird die Sumpffraktion der Niederdrucksäule (die zweite Sauerstofffraktion) in eine Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (Methan-Ausschleussäule) eingeleitet, auf deren Kopf Krypton-/Xenon-arter Flüssigsauerstoff aufgegeben wird. Damit kann das Methan, das sich im Sumpf der Niederdrucksäule ansammelt über das gasförmige Kopfprodukt der Methan-Ausschleussäule aus dem Verfahren entfernt werden. Das Sumpfprodukt der Methan-Ausschleussäule enthält nur noch äußerst geringe Mengen an Methan und ist an Krypton und Xenon angereichert. Es kann entweder direkt aus der Methan-Ausschleussäule als Krypton-/Xenon-Vorkonzentrat abgezogen oder in die Niederdrucksäule zurückgeleitet und von dort als Vorkonzentrat abgezogen werden. Diese Verfahrensweise ist an sich bekannt und beispielsweise in Hausen/Linde, Tieftemperaturtechnik, 2. Auflage, 1985, Seiten 337 ff. und in DE 4332870 A1 beschrieben.

[0006] Bei der Erfindung wird die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (die gegebenenfalls als Methan-Ausschleussäule wirkt) unter einem erhöhten Druck betrieben, der vorzugsweise etwa dem gewünschten Produktdruck im Drucksauerstoff entspricht. Der Betriebsdruck der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule liegt beispielsweise bei 1,5 bis 10 bar, vorzugsweise bei 2,5 bis 7 bar. Der Flüssigsauerstoff, aus dem das Drucksauerstoffprodukt gebildet wird, (die erste Sauerstofffraktion) wird nicht wie üblich an deren Sumpf abgezogen, sondern oberhalb eines Stoffaustauschabschnitts, der Krypton und Xenon im Sumpf der Niederdrucksäule zurückhält. Er bildet die Krypton-/Xenon-arme Rücklaufflüssigkeit für die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule. Aus Sicht der Drucksauerstoffgewinnung wird er - anstelle der bei

Innenverdichtungsverfahren üblichen indirekten Verdampfung - durch direkten Wärmeaustausch mit dem in der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule aufsteigenden Dampf verdampft. Die verdampfte erste Sauerstofffraktion wird als Kopfdampf der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule abgezogen, auf Umgebungstemperatur angewärmt und als Drucksauerstoffprodukt abgeführt. Der Stoffaustauschabschnitt unterhalb des Abzugs der ersten Sauerstofffraktion wird durch mindestens einen, vorzugsweise einen bis fünf, höchst vorzugsweise einen bis drei Rektifizierböden gebildet, die unmittelbar über dem Niederdrucksäulensumpf angeordnet sind.

[0007] Vorzugsweise wird bei der Erfindung ein Zwei- oder Mehssäulensystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingesetzt, das außer der Niederdrucksäule auch eine Hochdrucksäule aufweist, die unter höherem Druck als die Niederdrucksäule betrieben wird. Vorzugsweise sind Hochdrucksäule und Niederdrucksäule über einen gemeinsamen Kondensator-Verdampfer (Hauptkondensator) thermisch gekoppelt, in dem stickstoffreicher Dampf der Hochdrucksäule gegen eine verdampfende sauerstoffreiche Flüssigkeit aus der Niederdrucksäule kondensiert. Die Erfindung ist jedoch auch bei einem Einsäulensystem realisierbar, bei dem die Niederdrucksäule durch eine Einzelsäule gebildet wird. Die Verwendung des Begriffs Niederdrucksäule bedeutet nicht unbedingt, daß diese Kolonne unter etwa Atmosphärendruck betrieben wird. Sowohl bei Ein- als auch bei Zwei- und Mehssäulenverfahren kann die Niederdrucksäule auch unter erhöhtem Druck betrieben werden. Der Betriebsdruck der Niederdrucksäule liegt beispielsweise bei 1,1 bis 4 bar, vorzugsweise bei 1,1 bis 2,0 bar. Die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule wird unterhalb des kritischen Drucks von Sauerstoff betrieben, je nach Produktdruck beispielsweise bei 2 bis 10 bar, vorzugsweise bei 5 bis 6 bar.

[0008] Die erste Sauerstofffraktion wird nicht unmittelbar am Sumpf der Niederdrucksäule, sondern mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs beziehungsweise oberhalb der Entnahme der zweiten Sauerstofffraktion entnommen. (Für den Fall, daß in dem betreffenden Abschnitt ausschließlich praktische Böden als Stoffaustauschelemente verwendet werden, gelten die Angaben in praktischen Bodenzahlen; falls Packung, Füllkörper oder Kombinationen verschiedener Typen von Stoffaustauschelementen eingesetzt werden, sind die Angaben in theoretischen Bodenzahlen anzuwenden.) Zur Druckerhöhung im flüssigen Zustand kann jedes bekannte Mittel oder auch eine Kombination verschiedener bekannter Mittel eingesetzt werden.

[0009] Gegenüber einer einfachen Kombination von bekannten Innenverdichtungsverfahren, bei denen die erste Sauerstofffraktion aus dem Sumpf der Niederdrucksäule abgezogen wird, mit bekannten Verfahren zur Krypton-/Xenon-Gewinnung mit Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (Methan-Ausschleussäule) ergibt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Erhö-

hung der Ausbeute an Krypton und/oder Xenon um 20 bis 25 %.

[0010] Die zweite Sauerstofffraktion muß vor ihrer Einleitung in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule auf deren Betriebsdruck gebracht werden. Vorzugsweise wird die zweite Sauerstofffraktion vor ihrer Einleitung in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule jedoch in flüssigem Zustand auf einen erhöhten Druck gebracht und danach flüssig in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule eingeleitet.

[0011] Insbesondere bei flüssiger Einleitung der zweiten Sauerstofffraktion in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule benötigt diese einen Sumpfordampfer. Es ist günstig, wenn dieser durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Teilstrom der Einsatzluft betrieben wird. Vorzugsweise kondensiert die Einsatzluft in dem Sumpfordampfer mindestens teilweise. Das bei dem indirekten Wärmeaustausch erzeugte Kondensat wird beispielsweise in eine der Säulen des Rektifiziersystems eingeleitet, vorzugsweise in die Niederdrucksäule.

[0012] Vorzugsweise wird die als Heizmittel verwendete Einsatzluft stromaufwärts des Sumpfordampfers auf einen Druck gebracht wird, der höher als der höchste Betriebsdruck der Säulen des Rektifiziersystems ist. Dieser Druck wird so gewählt, daß die Kondensationstemperatur der Einsatzluft im Sumpfordampfer beispielsweise etwa 1 bis 2 K über der Verdampfungstemperatur der Sumpfflüssigkeit der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule liegt. Dies kann beispielsweise dadurch realisiert werden, daß die gesamte Einsatzluft auf einen sehr hohen Druck verdichtet wird (beispielsweise auf über Hochdrucksäulendruck im Falle eines Zweisäulensystems) oder daß der als Heizmittel verwendete Teilstrom von einem niedrigeren Niveau (beispielsweise Hochdrucksäulendruck) auf diesen hohen Druck nachverdichtet wird.

[0013] Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Gewinnung von Drucksauerstoff und Krypton/Xenon gemäß den Patentansprüchen 5 bis 7.

[0014] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0015] Ein erster Einsatzluftstrom, der auf 6 bar verdichtet und anschließend gereinigt und auf etwa Taupunkt abgekühlt wurde, tritt über Leitung 4 in die Hochdrucksäule 2 einer Doppelsäule 1 ein. Stickstoff 6 und Rohsauerstoff 7 werden nach Unterkühlung in einem ersten Gegenströmer 5 mindestens zum Teil in die Niederdrucksäule 3 (Betriebsdruck 1,2 bis 1,7 bar, vorzugsweise 1,2 bis 1,4 bar) eingespeist. Hochdruck- und Niederdrucksäule stehen über einen Kondensator-Verdampfer 10 in Wärmeaustauschbeziehung. Aus dem oberen Bereich der Niederdrucksäule 3 werden reiner und unreiner Stickstoff 8, 9 als Produkte entnommen und im Gegenströmer 5 sowie im nicht dargestellten Hauptwärmetauscher angewärmt. (Andere

mögliche Anstiche, beispielsweise zur Direkteinspeisung von Luft in die Niederdrucksäule oder zum Anschluß einer Rohargonsäule sind in der Zeichnung nicht dargestellt.) Die Betriebsdrücke von Hochdrucksäule und Niederdrucksäule betragen in dem Beispiel 5,5 bar beziehungsweise 1,3 bar am Kopf.

[0016] Eine erste Sauerstofffraktion 11 wird drei Böden oberhalb des Niederdrucksäulensumpfs flüssig entnommen, mittels einer Pumpe 12 auf einen Druck von 9 bar gebracht, in einem zweiten Gegenströmer unterkühlt und über Leitung 14 auf den Kopf einer Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15 aufgegeben. Über Leitung 16 wird Sumpfflüssigkeit der Niederdrucksäule (zweite Sauerstofffraktion) entnommen, in einer weiteren Pumpe 17 auf 9 bar gebracht, ebenfalls im zweiten Gegenströmer 13 abgekühlt und der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15 an einer Zwischenstelle zuge speist (Leitung 18). Die Einspeisestelle liegt in dem Beispiel drei Böden oberhalb des Sumpfs der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15.

[0017] Vom Sumpf der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15 wird ein Krypton-Xenon-Vorkonzentrat 19 als krypton- und/oder xenonangereicherte Fraktion abgezogen. Es kann in einem Tank gesammelt oder direkt weiteren Verfahrensschritten zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon zugeführt werden. Das Kopfgas 24 der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15 bildet das Drucksauerstoffprodukt und wird im Hauptwärmetauscher gegen Einsatzluft angewärmt (nicht dargestellt).

[0018] Die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule 15 wird durch indirekten Wärmeaustausch 20 mit einem zweiten gereinigten und abgekühlten Einsatzluftstrom 21 beheizt, der unter einem Druck von 22 bar steht. Das dabei entstehende Kondensat 22 wird im zweiten Gegenströmer 13 angewärmt und der Hochdrucksäule 2 einige Böden oberhalb der Einspeisung des ersten Einsatzluftstroms 4 zugeleitet (23).

[0019] Falls Stickstoff als Hochdruckprodukt gewonnen werden soll, kann ein Teil 25 des Kopfstickstoffs der Hochdrucksäule 2 in einer Pumpe 26 flüssig auf Druck gebracht und durch den zweiten Gegenströmer 13 geführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Drucksauerstoff und Krypton/Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) aufweist, wobei bei dem Verfahren

- verdichtete und vorgereinigte Einsatzluft (4, 21, 22, 23) in das Rektifiziersystem eingeleitet wird und
- eine erste Sauerstofffraktion (11) der Niederdrucksäule (3) entnommen, flüssig auf einen

erhöhten Druck gebracht (12), verdampft und als gasförmiges Drucksauerstoffprodukt (24) abgeführt wird,

wobei bei dem Verfahren ferner

- eine zweite Sauerstofffraktion (16) der Niederdrucksäule (3) entnommen und in den unteren oder mittleren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) geleitet (18) wird, 5
- die erste Sauerstofffraktion (11) mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden oberhalb des Sumpfs der Niederdrucksäule (3) entnommen und nach der Druckerhöhung (12) im flüssigen Zustand in den oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) eingeführt (14) wird, 10
- dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) eine krypton- und/oder xenonangereicherte Fraktion (19) entnommen wird und 15
- das Drucksauerstoffprodukt (24) gasförmig aus dem oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) abgezogen wird. 20

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die zweite Sauerstofffraktion (11) vor ihrer Einleitung (18) in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) in flüssigem Zustand auf einen erhöhten Druck gebracht (17) wird. 25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) einen Sumpfverdampfer (20) aufweist, wobei insbesondere Einsatzluft (21) als Heizmittel für den Sumpfverdampfer (20) verwendet wird. 30

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die als Heizmittel verwendete Einsatzluft (21) stromaufwärts des Sumpfverdampfers (20) auf einen Druck gebracht wird, der höher als der höchste Betriebsdruck der Säulen (2, 3, 15) des Rektifiziersystems ist. 35 40

5. Vorrichtung zur Gewinnung von Drucksauerstoff und Krypton/Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft mit einem Rektifiziersystem, das eine Niederdrucksäule (3) zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung und eine Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) aufweist, und mit 45

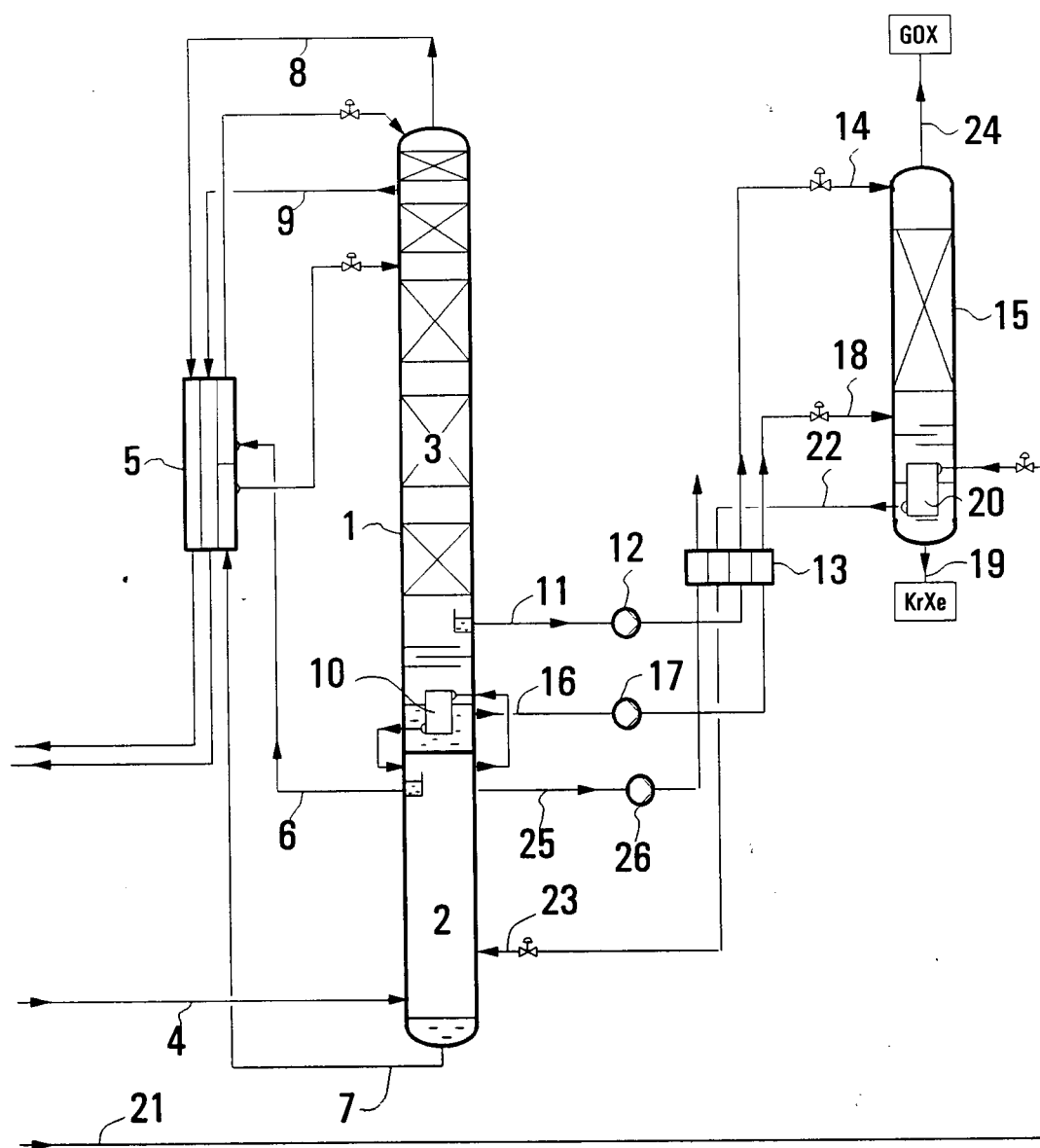
- einer Einsatzluftleitung (4) zur Einleitung von verdichteter und vorgereinigter Einsatzluft in das Rektifiziersystem, 50
- einer ersten Sauerstoffleitung (11, 14) zur Entnahme einer ersten Sauerstofffraktion als Flüssigkeit aus der Niederdrucksäule (3), die ein Mittel (12) zur Erhöhung des Drucks der ersten Sauerstofffraktion in flüssigem Zustand aufweist und stromabwärts des Mittels zur Druck- 55

erhöhung mit einem Mittel zur Verdampfung der flüssig auf Druck gebrachten ersten Sauerstofffraktion verbunden ist und

- mit einer Druckproduktleitung (24), die mit dem Mittel zur Verdampfung verbunden ist, wobei ferner
- eine zweite Sauerstoffleitung (16, 18) zur Entnahme einer zweiten Sauerstofffraktion aus der Niederdrucksäule (3) mit dem unteren oder mittleren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) verbunden ist,
- in der Niederdrucksäule (3) zwischen der ersten Sauerstoffleitung (11) und dem Sumpf ein Stoffaustauschabschnitt angeordnet ist, der mindestens einen praktischen oder theoretischen Boden umfaßt,
- das Mittel zur Verdampfung durch die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) gebildet wird, wobei die erste Sauerstoffleitung (11, 14) mit dem oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) verbunden ist,
- eine Vorkonzentratleitung (19) zur Entnahme einer krypton- und/oder xenonangereicherten Fraktion mit dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) verbunden ist und
- die Druckproduktleitung (24) mit dem oberen Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (15) verbunden ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, bei der die zweite Sauerstoffleitung stromaufwärts der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule ein Mittel zur Druckerhöhung der zweiten Sauerstofffraktion in flüssigem Zustand aufweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule einen Kondensator-Verdampfer als Sumpfverdampfer aufweist, dessen Kondensationsraum mit einer Heizmittelleitung zur Einleitung eines Heizmittels, insbesondere von Einsatzluft verbunden ist.



Nummer der Anmeldung
EP 99 10 2628

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A, D	DE 43 32 870 A (LINDE AG) 30. März 1995 (1995-03-30) ---	
A	US 3 222 879 A (STOKLOSINSKI) 14. Dezember 1965 (1965-12-14) ---	
A	WO 87 06684 A (PASSANT MURIEL ETHEL LEGAL REP ;BOC GROUP PLC (GB)) 5. November 1987 (1987-11-05) -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	29. Juli 1999	Meertens, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument 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		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 2628

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4332870 A	30-03-1995	KEINE	
US 3222879 A	14-12-1965	FR 1349661 A GB 969799 A	17-04-1964
WO 8706684 A	05-11-1987	AU 604702 B AU 7308387 A GB 2197445 A,B US 4805412 A	03-01-1991 24-11-1987 18-05-1988 21-02-1989

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82