



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: F25J 3/04

(21) Anmeldenummer: 01113971.4

(22) Anmeldetag: 08.06.2001

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

- Krey, Joachim
47829 Krefeld (DE)
- Möller, Thorsten
41464 Neuss (DE)
- Juckel, Jens
47799 Krefeld (DE)

(30) Priorität: 10.06.2000 DE 10028871

(71) Anmelder: Messer AGS GmbH
63457 Hanau (DE)

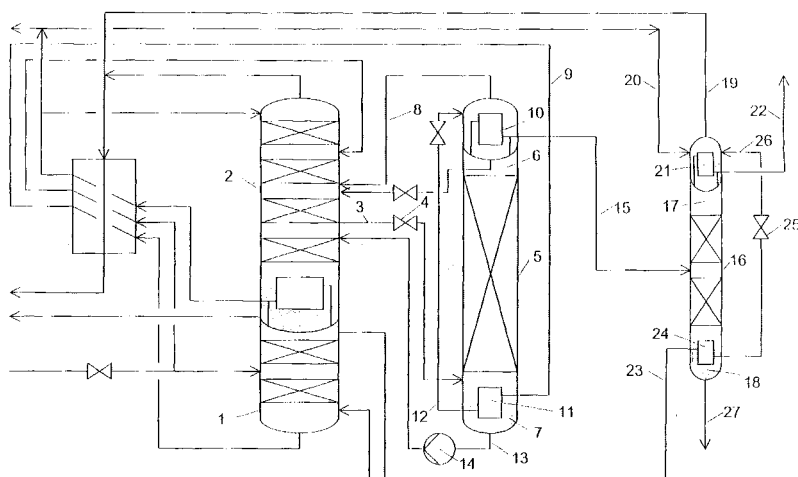
(74) Vertreter: Berdux, Klaus, Dipl.-Ing.
Messer Griesheim GmbH
Patentabteilung
60270 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Sentis, Theo
47804 Krefeld (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Argon

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Argon, bei dem verdichtete, vorgereinigte und abgekühlte Luft in einem Rektifiziersystem mit mindestens einer Rektifiziersäule und einer Rohargonsäule zerlegt wird, wobei ein aus der Niederdrucksäule der Rektifiziersäule abgezogener argonhaltiger Sauerstoff-strom in einer Rohargonsäule in Rohargon und in eine erste schwerersiedende flüssige Restfraktion und das aus dem Kopf der Rohargonsäule in eine Reinargon-säule eingeleitete Rohargon in Ar-

gon-Stickstoff-Gemisch und in Reinargon zerlegt wird. Erfindungsgemäß kann dadurch, dass die Rohargon-Rektifikation in der Rohargonsäule (5) unter einem Druck von etwa 0,9 bis 1,1 bar erfolgt, die Anzahl der Rektifikationseinrichtungen in Form von konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern in der Rohargonsäule (5) wesentlich verringert werden, wodurch eine kostengünstige Gewinnung von Argon mit 0,1 bis 10 ppm Restsauerstoffgehalt in allen bekannten Luftzerlegungsanlagen möglich ist.



FIGUR

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Argon, bei dem verdichtete, vorgereinigte und abgekühlte Luft in einem Rektifikationssystem mit mindestens einer Rektifiziersäule und einer Rohargonsäule zerlegt wird, nach den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 und 6.

[0002] Ein derartiges Verfahren mit Vorrichtung zur Gewinnung von Argon mit bis zu 10 ppm Verunreinigungsanteil ist durch EP 0 377 117 B2 bekannt, bei welchen eine aus dem sogenannten Argonbauch-Bereich einer Niederdrucksäule einer zweistufigen Rektifikation abgezogene argonreiche Sauerstofffraktion einer mit einem Rohargonkondensator ausgerüsteten Rohargonsäule zugeführt und in dieser bei gleichen Druckverhältnissen wie in der Niederdrucksäule mittels von mindestens 150 theoretischen Böden (Stufen) sowie strukturierten Packungen oder Füllkörpern in gasförmiges Rohargon und in eine schwerersiedende erste flüssige Restfraktion zerlegt, wobei das Rohargon einer weiteren Feinreinigung in einer auf konventionelle Weise mit Böden und mit einem Kopfkondensator sowie mit einem Sumpfverdampfer ausgerüsteten Reinargonsäule zur Gewinnung von Reinargon unterzogen wird.

[0003] Des Weiteren ist durch die EP 0 628 777 B1 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Argon mit bis zu 10 ppm Sauerstoffrestanteil bekannt, bei welchen die aus der Zerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem mit mindestens einer Rektifiziersäule gewonnene argonhaltige Sauerstofffraktion in einer Rohargonsäule und einer mit einem Rohargonkondensator ausgerüsteten Halbreinsäule zu einem Argonprodukt zerlegt wird, wobei die Restfraktion der Halbreinsäule als Rücklauf Flüssigkeit für die Rohargonsäule Verwendung findet, wobei die Anzahl der zur Argonrektifikation verwendeten theoretische Böden in Form von konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern in der Rohargon-/Halbreinsäule mindestens 30 bzw. 60 beträgt, sodass kein Rohargonkondensator in der Rohargonsäule erforderlich ist, wodurch der apparative Aufwand verringert und die Betriebskosten gesenkt werden.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art mit einem geringen apparativen Aufwand und niedrigen Betriebskosten zur besonders wirtschaftlichen Gewinnung von Rohargon zur Verfügung zu stellen.

[0005] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren und eine Vorrichtung nach Anspruch 1 und 6 gelöst.

[0006] Erfindungsgemäß wird der aus der Niederdrucksäule der zweistufigen Rektifiziersäule im Bereich eines sogenannten Argonbauchs unter einem Druck von 1,2 - 1,6 bar abgezogene argonhaltige Sauerstoffstrom durch eine, in der die Niederdrucksäule mit der Rohargonsäule verbindenden Leitung angeordnete Drossel auf einen Druck von etwa 0,9 - 1,1 bar reduziert

und unter diesem Druck in der Rohargonsäule unter Verwendung einer variablen Anzahl von in unterschiedlichen Bereichen angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern zu gasförmiges Rohargon und einer ersten schwerersiedenden flüssigen Restfraktion (Sumpfprodukt) zerlegt.

[0007] Das am Kopf der Rohargonsäule vorliegende Rohargon wird durch indirekten Wärmetausch mit einer aus dem Prozess entnommenen Flüssigkeit kondensiert und zumindest teilweise als Rücklauf Flüssigkeit wieder in die Kolonnen eingespeist. Ein Teil der kondensierten Rohargonfraktion wird als Produkt abgezogen und zur weiteren Behandlung der Reinargonsäule zugeführt.

[0008] Wie vorab bereits beschrieben, ist die Verwendung der aus der Hochdrucksäule entnommenen sauerstoffreichen Flüssigkeit als Kühlmedium für den Rohargonkondensator von Vorteil.

[0009] Im Zusammenhang mit der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die gesamte zur Verfügung stehende Sumpfflüssigkeit der Drucksäule zum Rohargonkondensator (Kopfkondensator Rohargonsäule) gefahren wird, da in diesem Fall die Sauerstoffkonzentration des Flüssigbades, in dem der Rohargonkondensator aufgehängt ist, sinkt und somit die Kondensation des Rohargons bei tieferen Temperaturen und damit bei einem niedrigeren Druck in der Rohargonsäule ermöglicht.

[0010] Zudem ist es besonders vorteilhaft, wenn eventuell vorhandene Flüssigluffraktion zumindest teilweise in die Drucksäule eingespeist wird, da auch diese Maßnahme die Sauerstoffkonzentration im Bad des Kopfkondensators der Rohargonsäule absenkt.

[0011] In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird zur Verbesserung der Rücklaufverhältnisse in der Rohargonsäule die im unteren Säulenbereich vorliegende flüssige Restfraktion (Sumpfprodukt) mindestens teilweise verdampft.

[0012] Zum erfindungsgemäßen Verdampfen des Sumpfprodukts der Rohargonsäule findet bevorzugt die aus dem Sumpf der Hochdrucksäule abgezogene, eventuell noch durch indirekten Wärmeaustausch vorgekühlte sauerstoffreiche Flüssigkeit Verwendung, die nach dem Passieren der Sumpfheizung entspannt und als Kühlmedium dem Rohargonkondensator zugeführt wird.

[0013] Als zusätzliches oder alternatives Heizmedium für die vorab beschriebene Sumpfheizung kann besonders vorteilhaft auch ein in der Luftzerlegungsanlage vorhandener Hochdruckluftstrom von 10 bis 100 bar vor seiner Entspannung und Aufteilung auf weitere Rektifiziersäulen verwendet werden.

[0014] Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen zusätzlichen Sumpfverdampfung in der Rohargonsäule unter Verwendung von aus der Drucksäule eingespeisten Sauerstoff besteht insbesondere darin, dass die Rektifikationsverhältnisse in der Rohargonsäule ohne nega-

tive Beeinflussung des Rektifikationsprozesses in der Niederdrucksäule wesentlich verbessert werden.

[0015] Dabei wird die Auftriebsgasmenge und damit das Rücklaufverhältnis in der Rohargonsäule erhöht, ohne dass der aus der Niederdrucksäule abgezogene argonhaltige Sauerstoffstrom zur Beschickung der Rohargonsäule vergrößert werden muss.

[0016] Folglich wird auch der aus der Niederdrucksäule im abgezogenen Seitengas enthaltene Stickstoffanteil nicht zusätzlich erhöht, wodurch die bisher am Kopf der Rohargonsäule zu verzeichnende Stickstoffanreicherung (Faktor 28-36) und damit eine den störungsfreien Betrieb des Rohargonkondensators beeinträchtigende sowie eine die Weiterbearbeitung erschwerende Stickstoffanreicherung im Rohargonprodukt vermieden wird.

[0017] Zur Gewinnung von gasförmigen und flüssigen Argon mit 0,1 bis 10 ppm Restsauerstoff wird das am Kopf der Rohargonsäule verflüssigte Rohargon einer Feinreinigung in einer mit einer variablen Anzahl von in unterschiedlichen Bereichen angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern, einem Reinargonkondensator und einem Sumpfverdampfer ausgerüsteten Reinargonsäule unterzogen, bei der das Rohargon in Reinargon und in eine zweite leichtersiedende Restfraktion zerlegt wird.

[0018] Das am Kopf der Reinargonsäule vorliegende gasförmige Stickstoff-Argon-Gemisch wird durch indirekten Wärmeaustausch im Reinargonkondensator (Kopfcondensator Reinargonsäule) verflüssigt, wobei die verflüssigte Fraktion als Rücklauf wieder in die Reinargonsäule eingespeist und der nicht verflüssigte Anteil als gasförmiger Spülstrom in die Anlagenumgebung abgeblasen wird.

[0019] Zum Kühlen des Reinargonkondensators findet ein aus der Hochdrucksäule entnommener gasförmiger Strom Verwendung, der zunächst im Verdampfer der Reinargonsäule kondensiert und anschließend in den Reinargonkondensator hinein entspannt wird.

[0020] Zur Erzeugung des für den Betrieb der Reinargonsäule benötigten Auftriebgases wird das im Säulensumpf anfallende Flüssigprodukt durch indirekten Wärmetausch im Verdampfer der Reinargonsäule teilweise verdampft. Der nicht verdampfte Anteil an Sumpf- flüssigkeit kann als flüssiges Reinargonprodukt abgezogen werden.

[0021] Zur Erzeugung des für die Feinreinigung des Rohargons in der Reinargonsäule benötigten Druckes wird das aufgrund der zwischen der Roh- und Reinargonsäule bestehenden Höhendifferenz aufgebaute hydrostatische Potential genutzt.

[0022] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Gewinnung von Argon nach den Merkmalen der Patentansprüche 6 bis 9.

[0023] Die erfindungsgemäß druckreduzierte Argon-Gewinnung kann mit einer wesentlich verringerten Anzahl von theoretischen Böden in Form von in einer variablen Anzahl in unterschiedlichen Bereichen der

Rohargonsäule angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörper erfolgen, wodurch die Bauhöhe der Rohargonsäule wesentlich verringert und damit der apparative und verfahrenstechnische Aufwand gesenkt wird, sodass eine kostengünstige Gewinnung von Argon mit 0,1 bis 10 ppm Restsauerstoffanteil gewährleistet wird.

[0024] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0025] Die Figur der Zeichnung zeigt ein Verfahrensschema einer erfindungsgemäßen Argon-Gewinnung.

[0026] Ein aus einer, in einem Rektifiziersystem mit einer Drucksäule 1 durch einen Kondensator thermisch gekoppelten Niederdrucksäule 2 im Bereich des sogenannten Argonbauches unter einen Druck von etwa 1,2 bis 1,6 bar und einem Argongehalt von 8-14 % über eine Leitung 3 abzogener Sauerstoffstrom wird durch eine in der Leitung 3 angeordnete, beispielsweise als Ventil oder Klappe ausgebildete Drossel 4 auf einen Druck von etwa 0,9 bis 1,1 bar reduziert und unter diesem Druck in eine Rohargonsäule 5 eingespeist und in dieser unter Verwendung einer variablen Anzahl von unterschiedlich angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern in gasförmiges Rohargon 6 (Kopffraktion) und in eine erste flüssige Restfraktion 7 (Sumpfprodukt) rektifiziert.

[0027] Das am Kopf der Rohargonsäule 5 vorliegende Rohargon 6 mit 0,1 bis 10 ppm Restsauerstoffgehalt wird durch indirekten Wärmetausch mit einer aus dem Prozess entnommenen Flüssigkeit kondensiert und zumindest teilweise als Rücklauf flüssigkeit wieder in die Rohargonsäule 5 eingespeist.

[0028] In der Regel wird zur Kondensation des Rohargons 6 aus dem Sumpf der Drucksäule 1 über Leitung 9 zugeführte Flüssigkeit verwendet, die dazu über ein Ventil in den Raum eines Rohargonkondensators 10 hinein entspannt wird. Ein Teil der kondensierten Rohargonfraktion wird über Leitung 15 als sauerstoffarmes Rohargonvorprodukt abgezogen und zur weiteren Behandlung einer Reinargonsäule 16 zugeführt.

[0029] Zur Optimierung der Rücklaufverhältnisse in der Rohargonsäule 5 wird die im unteren Bereich der Rohargonsäule 5 vorliegende flüssige Restfraktion 7 zumindest teilweise in einem Verdampfer durch einen Prozeßstrom verdampft. Vorteilhaft findet als Verdampfungsmittel aus dem Sumpf der Drucksäule 1 abgezogene sauerstoffreiche Flüssigkeit Verwendung, welche erst nach dem Passieren des Verdampfers und vor dem Eintritt in den Rohargonkondensator 10 entspannt wird.

[0030] Besonders vorteilhaft kann auch ein in der Luftzerlegungsanlage vorhandener, unter einem Druck von 10 bis 100 bar stehender Luftstrom zum Betrieb des Sumpfverdampfers 11 in der Rohargonsäule 5 Verwendung finden. Dieser Hochdruckluftstrom wird erst nach dem Passieren des Verdampfers entspannt und auf die Druck- und Niederdrucksäule 1, 2 aufgeteilt. Der in der Rohargonsäule 5 nicht verdampfte Anteil an flüssiger

Restfraktion 7 wird als Rücklauf mittels einer Fördereinrichtung 14 über eine Leitung 13 wieder in die Niederdrucksäule 2 eingespeist.

[0031] Ein Teil des im Rohargonkondensator 10 verflüssigten Rohargons 6 wird als sauerstoffarmes Argon-
 vorprodukt mit einem Restsauerstoffgehalt von 0,1 bis
 10 ppm über die Leitung 15 in die Reinargonsäule 16
 eingespeist. Die Reinargonsäule 16 ist dabei so weit unterhalb
 des Rohargonkondensators 10 angeordnet, dass die geodätische Höhe der Flüssigkeitssäule von
 Reinargon den Druckunterschied zwischen der Rohargon- und Reinargonsäule 5, 16 sowie die beim Transport
 der Flüssigkeit entstehenden Druckverluste ausgleicht. Die Reinargonsäule 16 ist mit einer variablen
 Anzahl von unterschiedlich angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder
 Füllkörpern ausgerüstet und trennt das eintretende sauerstoffarme Rohargonprodukt in ein Argon-Stickstoff-
 Gemisch 17 und in ein sauerstoff- und stickstoffarmes
 Reinargonprodukt, das als flüssiges Reinargonprodukt
 27 aus dem Sumpf der Reinargonsäule 16 abgezogen
 wird.

[0032] Das am Kopf der Reinargonsäule 16 vorliegende gasförmige Argon-Stickstoff-Gemisch 17 wird
 durch indirekten Wärmetausch in einem Reinargonkondensator 21 teilweise verflüssigt, wobei die verflüssigte
 Fraktion als Rücklauf wieder in die Reinargonsäule 16
 eingespeist wird und der nicht verflüssigte Anteil als
 gasförmiger Stickstoff-Spülstrom über eine Leitung 22
 in die Anlagenumgebung abgeblasen wird. Zum Kühlen
 des Reinargonkondensators 21 findet eine aus der
 Drucksäule 1 über eine Leitung 23 zugeführte gasförmige
 Fraktion Verwendung, welche zunächst in einem
 Reinargonverdampfer 24 kondensiert, bevor diese über
 eine mit ein an einem Entspannungsventil 25 versehene
 Leitung 26 in den Reinargonkondensator 21 hinein
 entspannt wird.

[0033] Eine im Sumpf der Reinargonsäule 16 anfallende flüssige Restfraktion 18 wird teilweise im Reinargonverdampfer 24 verdampft und der nicht verdampfte
 Flüssigkeitsanteil als flüssiges Reinargonprodukt 27 abgezogen.

[0034] Die erfindungsgemäße Argon-Gewinnung ist mit oder ohne zusätzlicher Rohargonsäulen-Sumpfverdampfung in allen gebräuchlichen Luftzerlegungsanlagen mit einem Rektifiziersystem mit mindestens einer Rektifiziersäule und einer Rohargonsäule mit den auf-
 gezeigten Vorteilen einsetzbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Argon, bei dem verdichtete, vorgereinigte und abgekühlte Luft in einem Rektifiziersystem mit mindestens einer Rektifiziersäule und einer Rohargonsäule zerlegt wird, wobei

a) ein aus einer Niederdrucksäule der Rektifiziersäule abgezogener argonhaltiger Sauerstoffstrom in der mit Rektifizierelementen in Form von konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern ausgestatteten Rohargonsäule in Rohargon und in eine erste schwerersiedende flüssige Restfraktion zerlegt und

b) eine Kopfkühlung der Rohargonsäule durch indirekten Wärmetausch mit verdampfender, auf etwa den Druck der Niederdrucksäule entspannter Sumpfflüssigkeit einer mit der Niederdrucksäule thermisch gekoppelten Drucksäule erfolgt und

c) das vom Kopf der Rohargonsäule in eine Reinargonsäule eingeleitete Rohargon in Reinargon und in eine zweite leichtersiedende Restfraktion zerlegt wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Druck in der Rohargonsäule (5) geringer ist als der Druck in der Niederdrucksäule (2).

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

der argonhaltige Sauerstoffstrom in der Rohargonsäule (5) unter einem Druck von etwa 0,9 bis 1,1 bar rektifiziert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Druckreduzierung des aus der Niederdrucksäule (2) abgezogenen argonhaltigen Sauerstoffstroms vor dessen Einspeisung in die Rohargonsäule (5) erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, dass

die im unteren Bereich der Rohargonsäule (5) vorliegende flüssige Restfraktion (7) zumindestens teilweise durch einen aus der Drucksäule (1) zugeführten Prozeßstrom verdampft wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Prozeßstrom zum Verdampfen der flüssigen Restfraktion (7) in der Rohargonsäule (5) aus dem Sumpf der Drucksäule (1) abzogener und gekühlter sauerstoffreicher Flüssigstrom Verwendung findet.

6. Vorrichtung zur Gewinnung von Argon nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einem Rektifiziersystem mit mindestens einer Rektifiziersäule und einer Rohargonsäule, wobei eine Niederdrucksäule des Rektifiziersystems mit einer Leitung zur Einspeisung eines argonhaltigen Sauerstoffstroms in die mit einer variablen Anzahl von unterschiedlich an-

geordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern und einen Kondensator ausgestatteten Rohargonsäule, welche durch eine Leitung zur Einspeisung von Rohargon in eine mit einer variablen Anzahl von unterschiedlich angeordneten konventionellen Böden und/oder geordneten Packungen und/oder Füllkörpern, einem Kondensator und einem Sumpfverdampfer ausgerüsteten Reinargonsäule sowie die Roh- und Reinargonsäule mittels eines Leitungssystems über mindestens einem Wärmetauscher mit der Rektifiziersäule verbunden sind, 5

dadurch gekennzeichnet, dass 10

die die Niederdrucksäule (2) mit der Rohargonsäule (5) verbindende Leitung (3) ein Mittel zur Druckreduzierung des argonhaltigen Sauerstoffstroms aufweist. 15

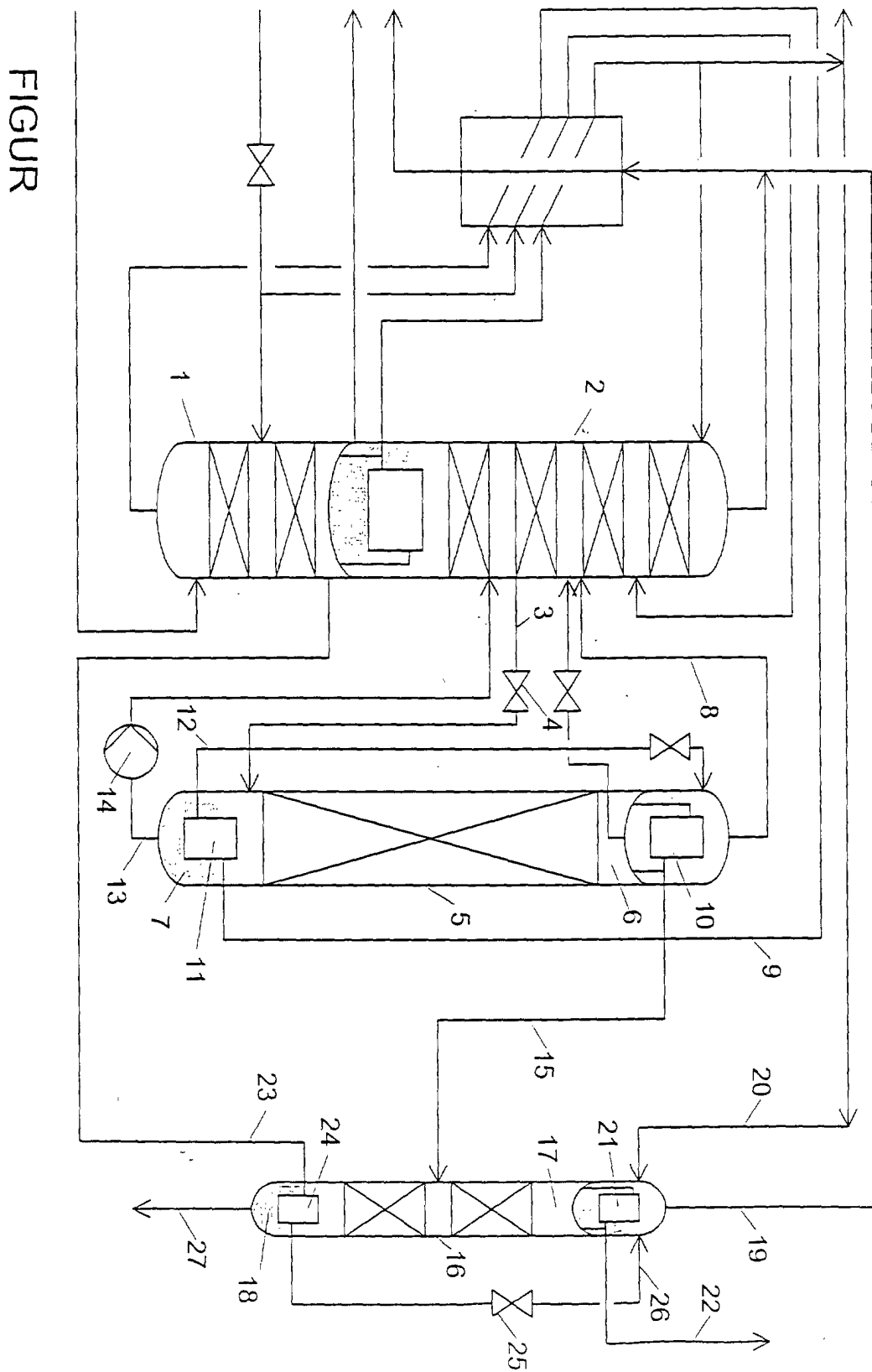
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** 20
- das in der Leitung (3) angeordnete Mittel zur Druckreduzierung eine, vorzugsweise als Ventil oder Klappe ausgebildete Drossel (4) ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, **gekennzeichnet dadurch, dass** 25
- die Rohargonsäule (5) einen im Bereich einer flüssigen Restfraktion (7) angeordneten Sumpfverdampfer (11) aufweist. 30
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **gekennzeichnet dadurch, dass**
- der durch eine Leitung (26) mit dem Reinargonkondensator (21) der Reinargonsäule (16) verbundene Reinargonverdampfer (24) über eine Leitung (23) mit einer Drucksäule (1) verbunden ist. 35

40

45

50

55



FIGUR