



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.05.2022 Patentblatt 2022/18

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
F25J 3/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21020277.6**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**F25J 3/04812; F25J 3/04412; F25J 3/04678;
F25J 3/04703; F25J 3/04727; F25J 2200/94;
F25J 2245/58**

(22) Anmeldetag: **27.05.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

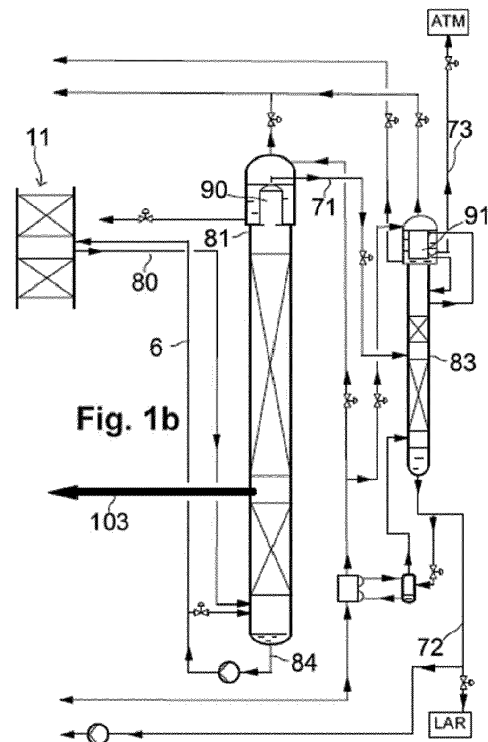
(72) Erfinder: **Golubev, Dimitri
Geretsried (DE)**

(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar
Linde GmbH
Intellectual Property EMEA
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)**

(71) Anmelder: **Linde GmbH
82049 Pullach (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUM AUSLEGEN EINER TIEFTEMPATURZERLEGUNGSANLAGE MIT ARGONPRODUKTION**

(57) Das Verfahren dient zum Herstellen einer Tieftemperaturzerlegungsanlage mit Argonproduktion. Diese Anlage umfasst ein Destilliersäulensystem, das eine Hochdrucksäule und eine Niederdrucksäule (11) und eine Rohargonsäule. Bei dem Verfahren die Hochdrucksäule und die Niederdrucksäule (11) für eine Design-Einsatzluftmenge ausgelegt, die in einem Normalbetriebsfall in das Destilliersäulensystem eingeleitet wird. Die Rohargonsäule (81) wird für die Gewinnung von höchstens 70 % der in der Design-Einsatzluftmenge enthaltenen Argonmenge am Kopf der Rohargonsäule ausgelegt wird. Der Normalbetriebsfall umfasst das Abziehen eines Teils des in der Rohargonsäule (81) aufsteigenden Gases als Abfallargon (103) an einer Zwischenstelle über einen Argonabfallabzug.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zum Auslegen einer Tieftemperaturzerlegungsanlage mit Argonproduktion gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1.

[0002] Solche Anlagen werden üblicherweise so ausgelegt, dass das gesamte in der Luft enthaltene Argon, jedenfalls mindestens 80 % davon, am Kopf der Rohargonsäule als praktisch sauerstofffreies Rohargon mit einem Sauerstoffgehalt von etwa 1 ppm gewonnen wird. Dieses sauerstofffreie Rohargon muss dann nur noch einer Reinargonsäule zugeführt werden, in der verbleibender Stickstoff entfernt wird. Aus der Reinargonsäule kann dann hochreines Argonprodukt gewonnen werden.

[0003] Wird das Argonprodukt nicht benötigt, soll aber das Sauerstoffprodukt einen sehr niedrigen Argongehalt aufweisen, wird häufig eine unechte Rohargonsäule (auch Dummy-Rohargonsäule genannt) eingesetzt, die kein verwertbares Argonprodukt erzeugt, sondern ein Abfallargonprodukt mit etwa 1 bis 25 % Sauerstoffgehalt. Dieses wird dann tatsächlich als Abfall behandelt und aus der Anlage entfernt, ohne stofflich genutzt zu werden. Es geht nur darum, das Argon aus dem Sauerstoffprodukt herauszuhalten.

[0004] WO 2016058666 A1 befasst sich mit variierendem Argonbedarf bei gleich bleibenden Sauerstoff- oder Stickstoffbedarf. Hier wird zeitweise ein Abfallargonstrom vom Kopf der Rohargonsäule oder von einem Zwischenabzug entnommen, um bei relativ niedrigem Argonbedarf die Argonabtrennung trotzdem durchzuführen, da das nicht abgetrennte Argon sonst zurück in die Niederdruckkolonne stauen und zu höherem Energieverbrauch führen würde. Dieses zusätzliche Argon muss in diesem Fall in der Niederdrucksäule abgetrennt werden.

[0005] Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, für einen dauerhaft erniedrigten Argonbedarf eine besonders kostengünstige Lösung zu finden.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0007] Dabei wird zwar im Betrieb die vollständige (bzw. die gleiche im Vergleich zur üblichen Auslegung) Argonmenge aus der Rohargonsäule abgezogen. Die Kapazität der Rohargonsäule wird aber nur für eine kleinere Argonmenge dimensioniert. Dies ergibt im Vergleich zu WO 2016058666 A1 eine Rohargonsäule mit spürbar geringerem Durchmesser oder mit einer spürbar geringeren Anzahl an theoretischen Böden oder mit sowohl geringerem Durchmesser als auch reduzierter Bodenzahl. Im schematischen Verfahrensdiagramm erscheint die Luftzerlegungsanlage, die durch das erfindungsgemäße Verfahren ausgelegt wurde zwar ähnlich der in WO 2016058666 A1; bei gleicher Design-Einsatzluftmenge ergibt sich aber bei der Erfindung eine wesentlich verkleinerte Rohargonrektifikation, die zu entsprechenden Einsparungen bei der Errichtung und beim Betrieb der Anlage führt.

[0008] Im Rahmen der Erfindung hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Rektifikation im ober-

ten Teil der Rohargonsäule bei der Erfindung mit höherem Rücklaufverhältnis als die Gewinnung des sauerstoffarmen Rohargonprodukts erfolgen kann. Damit wird der Umsatz in der Rohargonsäule reduziert und der Kopfkondensator der Rohargonsäule kann für einen entsprechend niedrigeren Umsatz ausgelegt und damit kleiner gebaut werden.

[0009] Die theoretische Bodenzahl in der Rohargonsäule (einteilig oder mehrteilig) beträgt bei der Erfindung 140 bis 200 theoretische Böden, vorzugsweise 150 bis 180 theoretische Böden, beispielsweise 160 bis 175 theoretische Böden. Weitere Details der Wirkung der Erfindung werden nach den Ausführungsbeispielen anhand eines Diagramms erläutert.

Die Erfindung bewirkt auch Vorteile beim apparativen Aufwand. So können der Kopfkondensator und die Rohargonsäule kleiner gebaut werden.

[0010] Die Zwischenstelle, an welcher der Argonabfallabzug angeordnet ist, liegt vorzugsweise zwischen dem 20. und dem 90. theoretischen Boden (vom Sumpf der Rohargonsäule her gezählt).

[0011] Bei der Erfindung ist die Rohargonsäule beispielsweise einteilig ausgebildet, das heißt alle theoretischen Böden sind in einem durchgängigen Behälter angeordnet. Alternativ kann die Rohargonsäule mehrteilig ausgebildet sein und einen ersten und einen zweiten Teil aufweisen, die in verschiedenen Behältern angeordnet sind. Der Argonabfallabzug ist dann am ersten Teil angeordnet, der beispielsweise 60 bis 90 theoretische Böden aufweist. Die zwei oder mehr Teile der Rohargonsäule sind destillationstechnisch seriell verbunden, können aber mechanisch nebeneinander angeordnet werden.

[0012] Außerdem ist es günstig, wenn gemäß der erfindungsgemäßen Auslegung der Sauerstoffgehalt im Abfallargon zwischen 0,1 und 10 mol% liegt.

[0013] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand von in der Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnungen zeigen nur den Argonteil einer Luftzerlegungsanlage nach dem Stand der Technik und nach der erfindungsgemäßen Auslegung. Der warme Teil, der Hauptwärmetauscher und das Destilliersystem mit Hochdrucksäule und Niederdrucksäule ist jeweils so ausgestaltet, wie es in dem Ausführungsbeispiel zu WO 2016058666 A1 dargestellt und beschrieben ist. Hierbei zeigen

Figuren 1a, 2a, 3a eine konventionelle Argongewinnung mit Abzug von Argonabfall als Rohargon am Kopf der Rohargonsäule, Figuren 1b, 2b, 3b jeweils entsprechende Anlagen zur Argongewinnung, die nach der erfindungsgemäßen Methode ausgelegt sind, und Figur 4 ein Diagramm zur Erläuterung der Wirkungen der Erfindung.

[0014] Die folgende Beschreibung des Argonsystems

trifft auf alle Ausführungsbeispiele der Figuren 1a bis 3b zu, lediglich die Zahl der theoretischen Böden kann abweichen.

[0015] Von dem an sich konventionellen Destilliersäulensystem ist in den Zeichnungen nur ein kleiner Ausschnitt der Niederdrucksäule 11 dargestellt. Ein argonangereicherter Strom 80 aus der Niederdrucksäule 11 wird in eine Rohargonsäule 81 eingeleitet, die in dem Beispiel einteilig ausgebildet ist und 180 theoretische Böden aufweist. Im Kopfkondensator 90 wird Rücklaufkondensat erzeugt. Er ist in den hier dargestellten Ausführungsbeispielen als Rücklaufkondensator ausgebildet, kann aber auch alternativ als Badverdampfer oder Forced-Flow-Verdampfer konstruiert sein. Die Flüssigkeit 84, die sich im Sumpf der Rohargonsäule 81 sammelt, wird gepumpt und über Leitung 6 in die Niederdrucksäule 11 zurückgeleitet.

[0016] Vom Kopf der Rohargonsäule 81, genauer aus dem Verflüssigungsraum des Kopfkondensators 90, wird eine gasförmige Rohargonfraktion 71 entnommen und gasförmig in die Reinargonsäule 83 eingeleitet. Vom Sumpf der Reinargonsäule 83 wird ein flüssiger Reinargon-Produktstrom 72 (LAR) entnommen. Vom Kopfkondensator 91 (hier als Badverdampfer ausgebildet) der Reinargonsäule 83 wird ein Restgasstrom 73 abgezogen und in die Atmosphäre (ATM) abgeblasen.

[0017] In dem System von Figur 1a ein gasförmiger Argonabfallstrom 103 durch einen Teil der Rohargonfraktion 71 oder durch die gesamte Rohargonfraktion 71 gebildet und aus dem System entfernt.

[0018] Bei dem erfindungsgemäß ausgelegten Verfahren von Figur 1b wird dagegen ein Argonabfallstrom aus dem unteren Bereich entnommen, insbesondere am 20 bis 90 theoretischen Boden, beispielsweise am 50. theoretischen Boden. Dieser Abfallstrom wird außerdem kontinuierlich entnommen. Er enthält vorzugsweise 5 bis 70 %, beispielsweise 52 % des in der Einsatzluft enthaltenen Argons und weist eine Sauerstoffkonzentration von 0,1 bis 10 mol% beispielsweise 2,5 mol% auf. Der Argonabfallstrom wird vorzugsweise dem Hauptwärmetauscher zugeführt (nicht dargestellt), entweder separat oder vermischt mit einem Unreinstickstoffstrom aus der Niederdrucksäule, und anschließend in die Atmosphäre abgeblasen oder als Regeneriergas genutzt.

[0019] Hauptunterschied ist jedoch die unterschiedliche Auslegung der Rohargonsäule bei der Erfindung. Sie wird nur nach der Gasmenge ausgelegt, die nach der Entnahme des Abfallstroms in der Rohargonsäule verbleibt. Dadurch wird sie in dem Beispiel in doppeltem Sinne kleiner, nämlich

1. durch eine um ca. 8 % verminderte theoretische Bodenzahl und
2. durch einen um ca. 20 % verringerten Durchmesser.

Entsprechend kleiner wird auch der Rohargonkondensator 90.

[0020] Das Beispiel von Figur 2a unterscheidet sich nicht stark von Figur 1a. Allerdings enthält die Rohargonsäule 81 deutlich mehr theoretische Böden und ist dafür schlanker.

5 **[0021]** Die Rohargonsäule von Fig. 2b unterscheidet sich nicht von Fig. 1b. Die Kolonne weist einen Durchmesser auf, der kaum kleiner als derjenige der Figur 2a ist, dafür erheblich weniger Einbauten in Form von Packungsabschnitten, nämlich eine um ca. 29 % verminderte theoretische Bodenzahl. Hier wird sinngemäß ebenfalls ca. 52 % des in der Einsatzluft enthaltenen Argons über den Argonabfallstrom 103 entnommen.

[0022] Das Beispiel von Figur 3a unterscheidet sich nicht von Figur 1a.

15 **[0023]** Die Rohargonsäule von Figur 3b weist bei diesem Ausführungsbeispiel den gleichen Durchmesser auf, wie derjenige der Figur 3a, hat aber dafür noch weniger Einbauten in Form von Packungsabschnitten im Vergleich zur Fig. 1b.

20 **[0024]** Es gilt hier:

1. Um ca. 17 % verminderte theoretische Bodenzahl. Hier wird ca. 51 % des in der Einsatzluft enthaltenen Argons über den Argonabfallstrom 103 entnommen.

25 **[0025]** Anhand der Ausführungsbeispiele wurde die Ausführung mit dem Rohargon-Zwischenabzug am 50. Boden dargestellt. Es sind jedoch Ausführungen vorstellbar, bei denen der Argonabfallstrom gleich nach dem 20. oder 30. Boden mit etwas höherem Sauerstoffgehalt oder nach dem 70. oder 90. Boden mit etwas niedrigerem Sauerstoffgehalt abgezogen wird. Die genannten Bodenzahlen sind als theoretische Böden zu verstehen.

30 **[0026]** Das Ableiten vom Abfallargon via Zwischenabzug kann auch mit dem Abblasen einer Teilmenge an sauerstofffreiem Argon am Kopf der Rohargonsäule kombiniert werden. Bei einer solchen Auslegung kann der Vorteil der Erfindung zwar nur zum Teil genutzt werden; dafür kann die Argonproduktion in Zukunft erhöht oder auch flexibel betrieben werden bei einem trotzdem energieeffizientem Anlagenbetrieb.

35 **[0027]** Figur 4 ist Ergebnis einer spezifischen Fallstudie, die mit Simulationswerkzeugen erstellt wurde. Das Diagramm ist jedoch auch allgemein nützlich für die Beschreibung der Wirkung der Erfindung. Es zeigt den generellen Zusammenhang zwischen der zu entnehmenden Menge von unreinem Argon (Argonabfallstrom), Umsatz in der Rohargonsäule (Y-Achse) und Bodenzahl in der Rohargonsäule (X-Achse). Die Kurve oben rechts beschreibt einen Abfallabzug am Kopf der Rohargonsäule (mit 1 ppm Sauerstoff), die Kurve unten links den Fall des Abblasens von unreinem Argon (72 Massen-% des in der Rohargonsäule aufsteigenden Gases bei der Entnahme von 28 Massen-% als sauerstofffreies Rohargon vom Kopf der Rohargonsäule. Die Kurve dazwischen beschreibt den Fall der Zwischenentnahme von unreinem Argon (55 Massen-% des in der Rohargonsäule aufsteigenden Gases bei der Entnahme von Massen-45 % als sauerstofffreies Rohargon. Hieran ist zu erkennen, dass durch das Abblasen von unreinem Argon (und die erfin-

dungsgemäße Anpassung der Säulenauslegung, eine beindruckend starke Verminderung sowohl der Bodenzahl als auch des Umsatzes am Eintritt in der Rohargonsäule erzielbar ist dieser bestimmt den Kolonnendurchmesser.

[0028] Physikalischer Hintergrund ist die überraschende Tatsache, dass die Entnahme von Abfallargon an einer Zwischenstelle der Rohargonsäule eine deutlich effizientere Gewinnung eines sauerstoffarmen Rohargonprodukts durch ein erhöhtes Rücklaufverhältnis F/D im oberen Teil der Rohargonrektifikation erlauben kann. Es kann dabei ein Rohargonprodukt bis zu einem Sauerstoffgehalt von ca. 1 ppm oder auch weniger verwirklicht werden. Diesen bisher unbekannten Zusammenhang nutzt die Erfindung und ist damit in der Lage, gleich viel Argon abzutrennen mit einer wesentlich verkleinerten Rohargonsäule.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Tieftemperaturzerlegungsanlage mit Argonproduktion, wobei diese Anlage umfasst:

- ein Destilliersäulensystem, das eine Hochdrucksäule und eine Niederdrucksäule (11) aufweist,
- Mittel zum Einspeisen einer Einsatzluftmenge von Luft in das Destilliersäulensystem,
- eine Rohargonsäule (81), die über einen Argonübergang (80, 6) mit der Niederdrucksäule (11) verbunden ist, und über einen Rohargonproduktabzug (71) ab Kopf verfügt,

wobei bei dem Verfahren die Hochdrucksäule und die Niederdrucksäule (11) für eine Design-Einsatzluftmenge ausgelegt werden, die in einem Normalbetriebsfall in das Destilliersäulensystem eingeleitet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

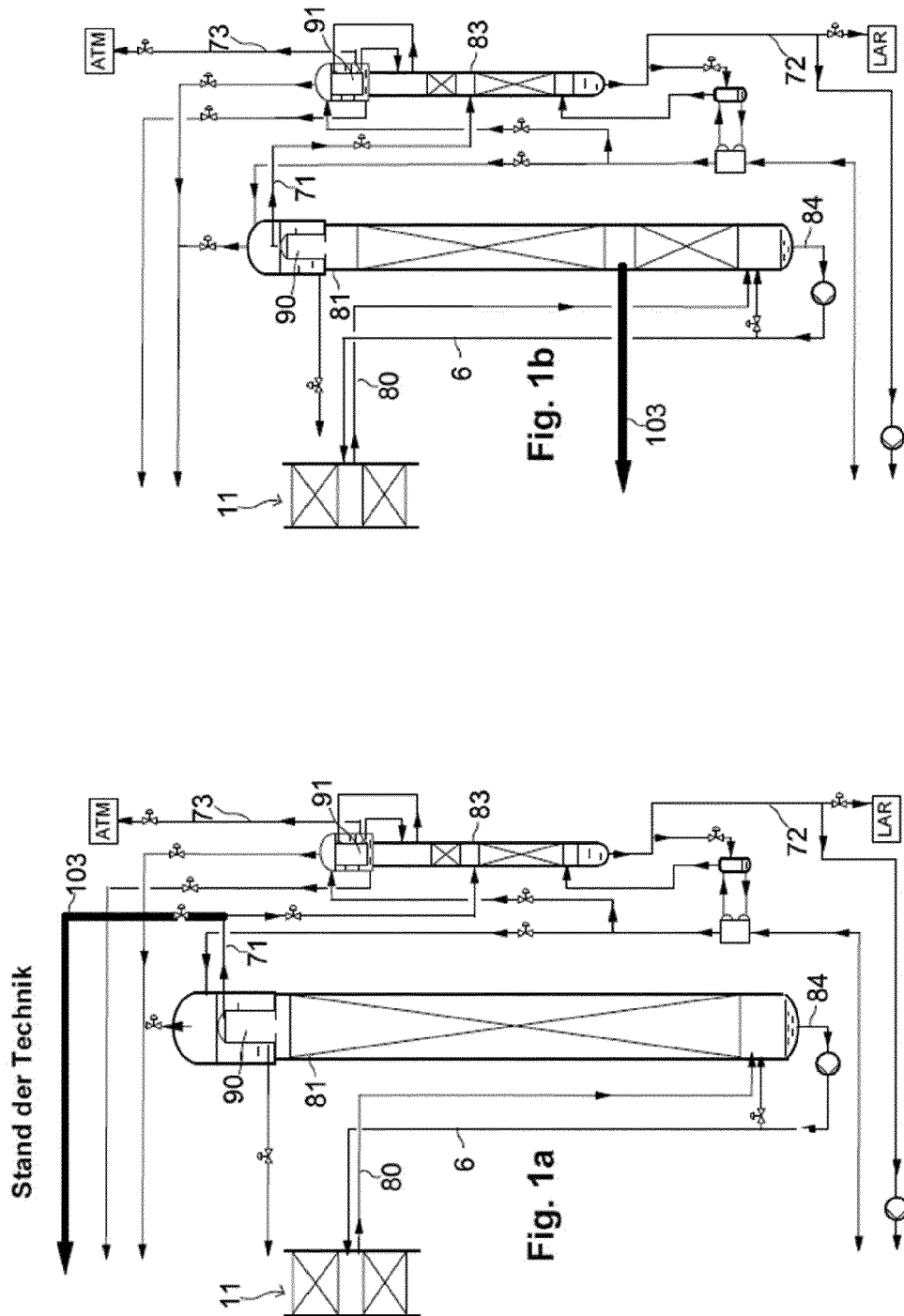
- die Rohargonsäule (81) für die Gewinnung von höchstens 70 % der in der Design-Einsatzluftmenge enthaltenen Argonmenge am Rohargonproduktabzug (71) im Normalbetriebsfall ausgelegt wird und
- der Normalbetriebsfall das Abziehen eines Teils des in der Rohargonsäule (81) aufsteigenden Gases als Abfallargon (103) an einer Zwischenstelle über einen Argonabfallabzug umfasst.

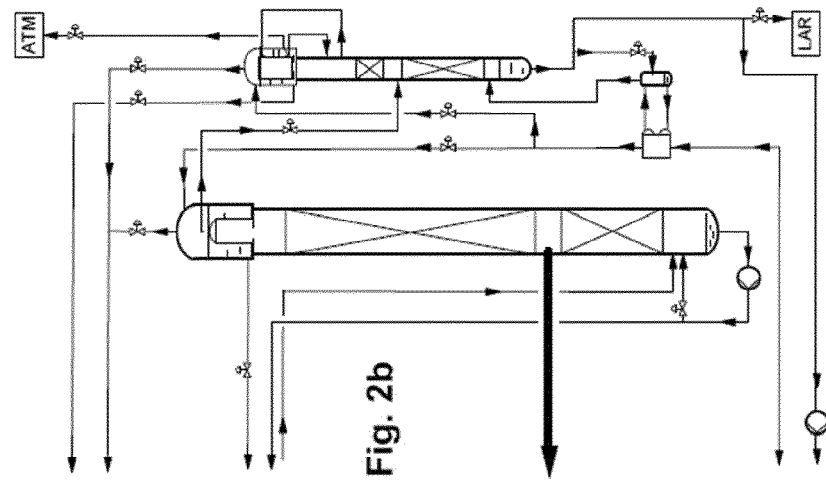
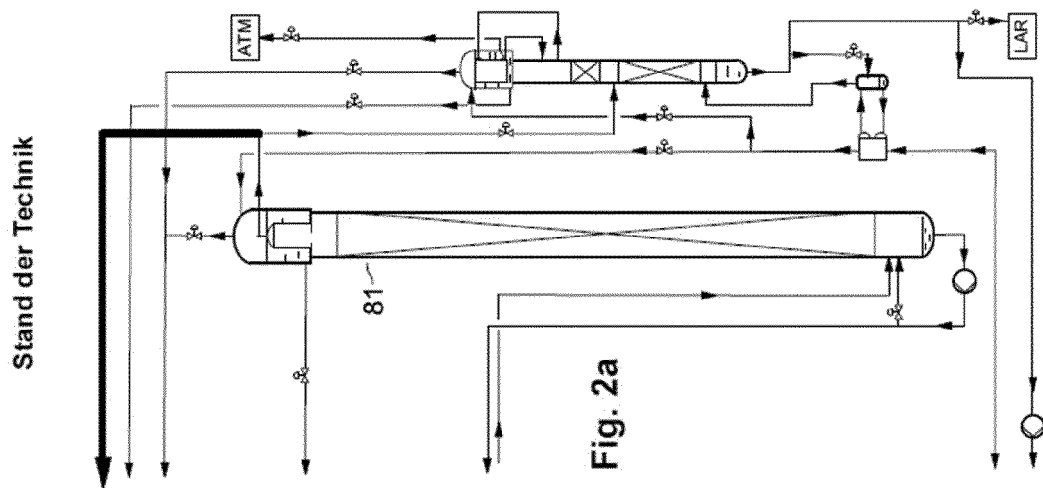
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenstelle, an welcher der Argonabfallabzug angeordnet ist, zwischen dem 20. und dem 90. theoretischen Boden liegt.

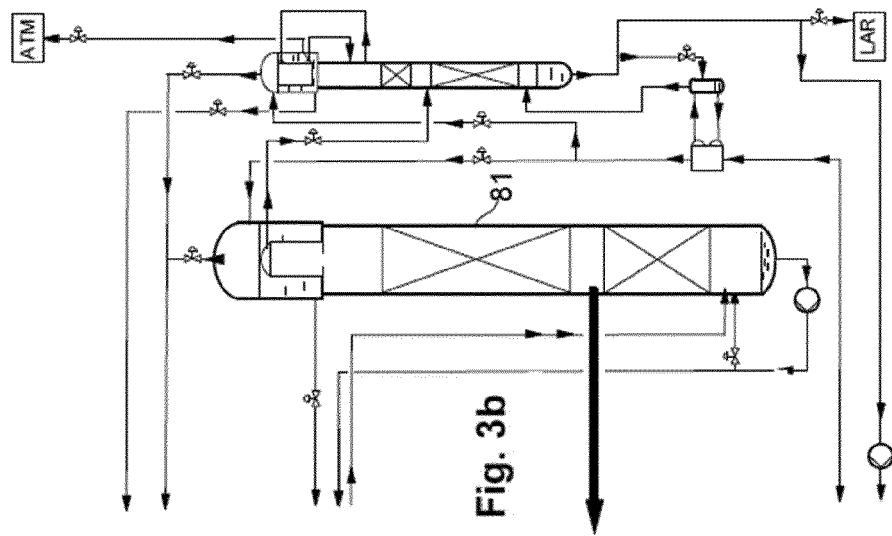
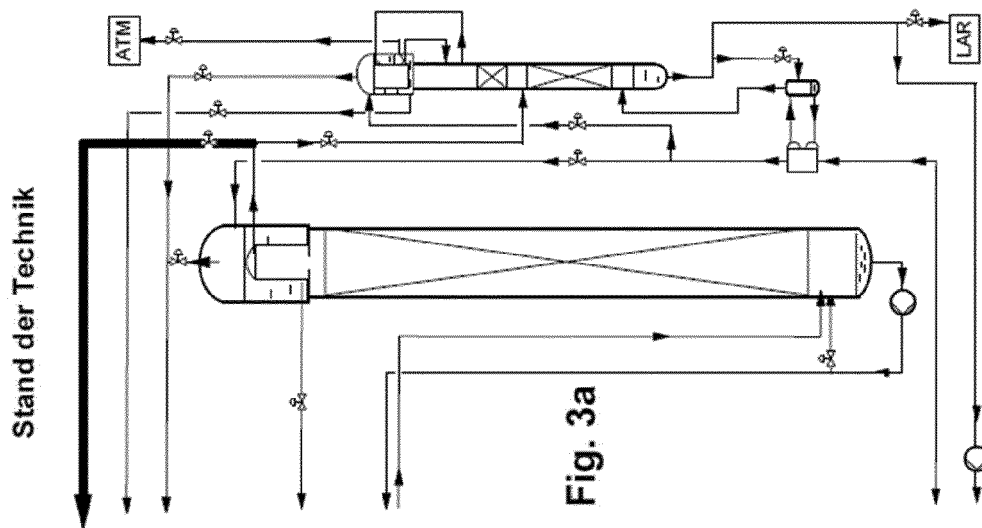
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rohargonsäule (81) einteilig ausgebildet ist.

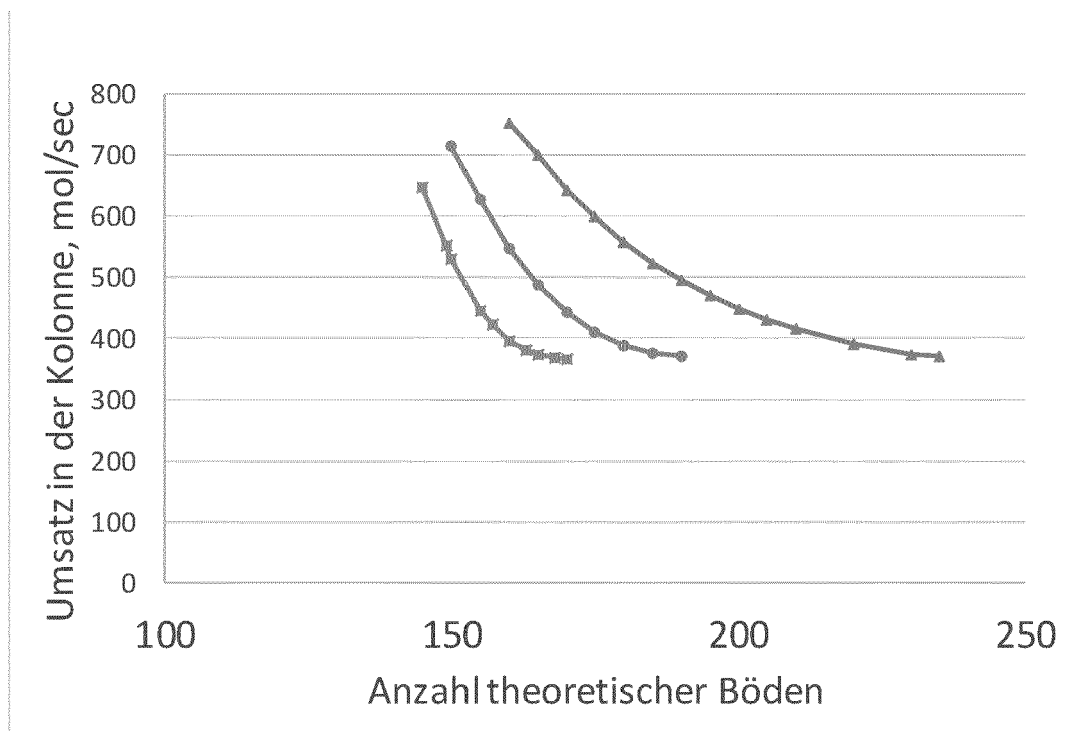
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rohargonsäule (81) mehrteilig ausgebildet ist und einen ersten und einen zweiten Teil aufweist, die in verschiedenen Behältern angeordnet sind, wobei der Argonabfallabzug am ersten Teil angeordnet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sauerstoffgehalt im Abfallargon zwischen 0, 1 und 10 mol% liegt.







**Fig. 4**



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 02 0277

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 841 525 A2 (BOC GROUP PLC [GB]) 13. Mai 1998 (1998-05-13) * Spalte 10, Zeile 5 - Zeile 35; Abbildung 1 *	1-5	INV. F25J3/04
X	DE 692 02 307 T2 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 4. Januar 1996 (1996-01-04) * Absätze [0044], [0045]; Abbildung 1 *	1,3-5	
X	US 5 878 597 A (MUELLER ERIC OWEN [US] ET AL) 9. März 1999 (1999-03-09) * Abbildung 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 3. November 2021	Prüfer Schopfer, Georg
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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 21 02 0277

5 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.

03-11-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0841525 A2	13-05-1998	AU 721948 B2	20-07-2000
		EP 0841525 A2	13-05-1998
		PL 323035 A1	25-05-1998
		US 5893276 A	13-04-1999
		ZA 979342 B	14-05-1998

DE 69202307 T2	04-01-1996	BR 9202373 A	26-01-1993
		CA 2072179 A1	25-12-1992
		CN 1069566 A	03-03-1993
		DE 69202307 T2	04-01-1996
		EP 0520382 A1	30-12-1992
		ES 2072054 T3	01-07-1995
		JP 2856985 B2	10-02-1999
		JP H05187768 A	27-07-1993
		KR 930000379 A	15-01-1993
		RU 2069825 C1	27-11-1996
		US 5133790 A	28-07-1992

US 5878597 A	09-03-1999	BR 9900541 A	08-02-2000
		CA 2260722 A1	14-10-1999
		CN 1232166 A	20-10-1999
		EP 0952416 A2	27-10-1999
		ID 22402 A	14-10-1999
		KR 19990082696 A	25-11-1999
		US 5878597 A	09-03-1999

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2016058666 A1 [0004] [0007] [0013]