



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 32 430 A1** 2004.01.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 32 430.1**
(22) Anmeldetag: **17.07.2002**
(43) Offenlegungstag: **29.01.2004**

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

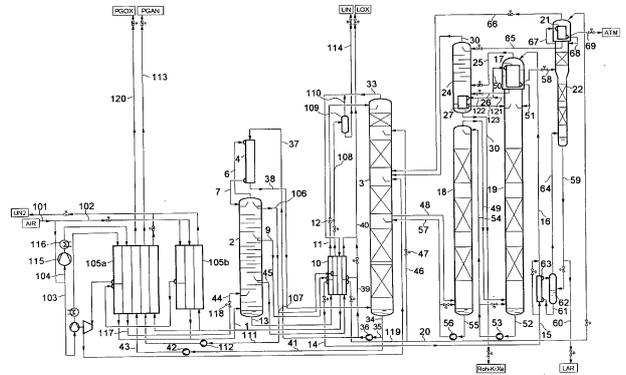
(71) Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:
**Kunz, Christian, 81479 München, DE; Rottmann,
Dietrich, 81737 München, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

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

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Verdichtete und gereinigte Einsatzluft (1) in ein Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingeleitet, das mindestens eine Hochdrucksäule (2) und eine Niederdrucksäule (3) aufweist. Der Hochdrucksäule (2) wird eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (13, 14, 15, 16) entnommen. Die krypton- und xenonhaltige Fraktion (13, 14, 15, 16) wird in den Verdampfungsraum eines Kondensator-Verdampfers (17) eingeleitet und dort partiell verdampft. Eine Spülflüssigkeit (26) wird aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (17) abgezogen und einer Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (24) zugeleitet. Der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (24) wird ein Krypton-Xenon-Konzentrat (30) entnommen. Eine argonhaltige Fraktion (48) aus der Niederdrucksäule (2) wird in eine Rohargonrektifikation (18, 19) eingeleitet. Ein erster argonangereicherter Dampf (50) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) tritt in dem ersten Kondensator-Verdampfer (17) in indirekten Wärmeaustausch mit der verdampfenden krypton- und xenonhaltigen Fraktion (16). Eine Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (24) wird in einen zweiten Kondensator-Verdampfer (27) eingeleitet, der vom ersten Kondensator-Verdampfer (17) getrennt ist. Ein zweiter argonangereicherter Dampf (112) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) tritt in dem zweiten Kondensator-Verdampfer ...



Beschreibung**Aufgabenstellung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, das zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft dient.

[0002] Die Grundlagen der Tieftemperaturzerlegung von Luft im Allgemeinen sowie der Aufbau von Rektifiziersystemen zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung im Speziellen sind in der Monografie "Tieftemperaturtechnik" von Hausen/Linde (2. Auflage, 1985) und in einem Aufsatz von Latimer in Chemical Engineering Progress (Vol. 63, No.2, 1967, Seite 35) beschrieben. Die Hochdrucksäule wird unter einem höheren Druck als die Niederdrucksäule betrieben; die beiden Säulen stehen vorzugsweise in Wärmeaustauschbeziehung zueinander, beispielsweise über einen Hauptkondensator, in dem Kopfgas der Hochdrucksäule gegen verdampfende Sumpfflüssigkeit der Niederdrucksäule verflüssigt wird. Das Rektifiziersystem der Erfindung kann als klassisches Doppelsäulensystem ausgebildet sein, aber auch als Drei- oder Mehrsäulensystem. Zusätzlich zu den Kolonnen zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung können weitere Vorrichtungen zur Gewinnung anderer Luftkomponenten, insbesondere von Edelgasen, vorgesehen sein, beispielsweise eine Argongewinnung.

Stand der Technik

[0003] Ein Verfahren zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft und eine entsprechende Vorrichtung sind aus DE 10000017 A1 bekannt. Hier wird eine krypton- und xenonhaltige Fraktion, nämlich die Sumpfflüssigkeit, aus der Hochdrucksäule der Doppelsäule zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung ohne Konzentrationsverändernde Maßnahmen in eine weitere Säule geführt, die zur Krypton-Xenon-Gewinnung dient.

[0004] DE 2605305 A zeigt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft der eingangs genannten Art. Hier wird der erste Kondensator-Verdampfer mit kondensierendem Kopfgas einer Rohargonsäule beheizt und stellt gleichzeitig die Sumpfheizung der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule dar. Sämtlicher Dampf, der in der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule aufsteigt, wird in dem ersten Kondensator-Verdampfer erzeugt.

[0005] Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 10153252 und die dazu korrespondierenden Anmeldungen in weiteren Ländern (zum Beispiel die europäische Patentanmeldung Nr. 02001356) zeigen ebenfalls ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff, bei dem außerdem eine Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule in einen zweiten Kondensator-Verdampfer eingeleitet wird, der vom ersten Kondensator-Verdampfer getrennt ist und mit Druckstickstoff betrieben wird.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Krypton- und Xenon-Gewinnung weiter zu verbessern und insbesondere auf besonders wirtschaftliche Weise durchzuführen.

[0007] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule in einen zweiten Kondensator-Verdampfer eingeleitet wird, der vom ersten Kondensator-Verdampfer getrennt ist.

[0008] Bei der Erfindung ist also ein separater Wärmetauscher, der "zweite Kondensator-Verdampfer", vorgesehen, in dem unabhängig vom ersten Kondensator-Verdampfer aufsteigender Dampf für die Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule erzeugt und damit eine weitere Aufkonzentrierung an schwererflüchtigen Komponenten vorgenommen wird. Der zweite Kondensator-Verdampfer ist vorzugsweise als Sumpfheizung der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule ausgebildet. Er kann innerhalb dieser Säule oder in einem separaten Behälter angeordnet sein und wird mit einem zweiten argonangereicherten Dampf aus der Rohargonrektifikation betrieben, typischerweise mit Dampf vom Kopf der Rohargonrektifikation (vom Kopf einer allein stehenden Rohargonsäule oder – im Falle einer geteilten Rohargonrektifikation – vom Kopf der letzten der Rohargonsäulen, von der auch das Rohargonprodukt abgezogen wird).

[0009] Durch den zweiten Kondensator-Verdampfer stellt sich im ersten Kondensator-Verdampfer eine weniger hohe Sauerstoffkonzentration ein, sodass durch die entsprechend verringerte Temperaturdifferenz die Baugröße des ersten Kondensator-Verdampfers verkleinert werden kann. Außerdem tritt eine weniger starke Aufkonzentrierung von Schwereflüchtigen im ersten Kondensator-Verdampfer auf, die an dieser Stelle aus betriebstechnischen Gründen unerwünscht ist.

[0010] Die "Spülflüssigkeit" des ersten Kondensator-Verdampfers dient als eine Einsatzfraktion der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule. Unter "Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule" wird hier eine Gegenstrom-Stoffaustausch-Säule verstanden, in der eine Fraktion erzeugt wird, die eine höhere Konzentration an Krypton und/oder Xenon als jede der Einsatzfraktionen dieser Säule aufweist. Zum Beispiel weist das Krypton-Xenon-Konzentrat einen höheren molaren Gehalt an Krypton und/oder Xenon auf als die "Spülflüssigkeit", die in die Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule eingespeist wird. Diese Säule kann beispielsweise als Austausch-säule realisiert sein wie in DE 10000017 A1 und/oder gleichzeitig zur Methan-Ausschleusung dienen.

[0011] Vorzugsweise wird die Spülflüssigkeit im unteren Bereich eingeführt, etwa unmittelbar über dem Sumpf. Auf den Kopf der Krypton-Xenon-Anreicherungs-säule wird in diesem Fall eine Flüssigkeit aufgegeben, um das im aufsteigenden Dampf vorhandene Krypton nach unten und Methan nach oben zu trei-

ben. Diese Flüssigkeit kann zum Beispiel aus der Hochdrucksäule entnommen werden, etwa aus deren Sumpf oder einige Böden oberhalb. Mögliche alternative oder zusätzliche Quellen sind der Verdampfungsraum des Kopfkondensators einer Reinargonsäule. Im Sumpf der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule kann die herabströmende Flüssigkeit mittels eines Sumpfordampfers (insbesondere des "zweiten Kondensator-Verdampfers") aufgekocht werden. Dadurch kann der Krypton- und Xenon-Gehalt des Krypton-Xenon-Konzentrats weiter erhöht werden.

[0012] Bei der Erfindung wird zwischen dem Abzug der krypton- und xenonhaltigen Fraktion aus der Hochdrucksäule und der Einspeisung in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule ein Zwischenschritt in Form einer partiellen Verdampfung in dem ersten Kondensator-Verdampfer vorgenommen. Dieser Schritt dient zu einer Konzentrierung an Krypton und/oder Xenon bereits vor der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule. Als weiteren Effekt werden auch alle anderen schwerer als Sauerstoff flüchtigen Komponenten mit der Spülflüssigkeit aus der partiellen Verdampfung in die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule geführt und damit von anderen Anlagenteilen, insbesondere der Niederdrucksäule ferngehalten.

[0013] Das Krypton-Xenon-Konzentrat, das in der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule erzeugt wird, weist einen Kryptongehalt von beispielsweise 600 bis 5000 ppm, vorzugsweise 1200 bis 4000 ppm, einen Xenongehalt von beispielsweise 60 bis 500 ppm, vorzugsweise 120 bis 400 ppm. Im Übrigen besteht es hauptsächlich aus Sauerstoff und typischerweise zu etwa 10 mol% aus Stickstoff.

[0014] Die Rohargonrektifikation dient insbesondere zur Argon-Sauerstoff-Trennung und kann in einer oder mehreren Säulen durchgeführt werden (siehe zum Beispiel EP 377117 B2 oder EP 628777 B1).

[0015] Die Erfindung wird im Rahmen einer Luftzerlegungsanlage mit Argongewinnung realisiert, bei der eine argonhaltige Fraktion aus der Niederdrucksäule in eine Rohargonrektifikation eingeleitet wird. Die ohnehin notwendige Kühlung der Rohargonrektifikation wird im Rahmen der Erfindung zum einen Teil durch die krypton- und xenonhaltige Fraktion betrieben, wobei gemäß dem Oberbegriff ein argonangereicherter Dampf aus der Rohargonrektifikation in dem ersten Kondensator-Verdampfer in indirekten Wärmeaustausch mit der verdampfenden krypton- und xenonhaltigen Fraktion tritt. Die partielle Verdampfung im Rahmen der Krypton-Xenon-Gewinnung (erster Kondensator-Verdampfer) und die Erzeugung von aufsteigendem Dampf für die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule (zweiter Kondensator-Verdampfer) dienen also gleichzeitig zur Erzeugung von Rücklauf und/oder Flüssigprodukt in der Rohargonrektifikation.

[0016] Gegenüber der Verwendung von Druckstickstoff zum Ausheizen der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule ergeben sich folgende Vorteile:

- Die Heizfläche für die Rohargonkühlung wird zwischen erstem und zweitem Kondensator-Ver-

dampfer aufgeteilt. Der erste Kondensator-Verdampfer kann dadurch kleiner und damit kostengünstiger ausgeführt werden.

- Das Rücklaufverhältnis in der Niederdrucksäule verbessert sich. Somit wird eine höhere Argonausbeute erzielt.

[0017] In vielen Fällen ist ein flüssiger Einsatzluftstrom vorhanden, beispielsweise bei der Innenverdichtung eines oder mehrerer Produkte. Häufig wird die verflüssigte Luft zwischen Hochdrucksäule und Niederdrucksäule aufgeteilt, zum Beispiel indem sie in eine Tasse eingeleitet wird, die innerhalb der Hochdrucksäule angeordnet ist und von dieser Tasse aus ein Teil der Flüssigluft wieder entnommen und zur Niederdrucksäule geführt wird. Im Rahmen der Erfindung ist es günstig, wenn stattdessen eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit aus der Hochdrucksäule abgezogen und in die Niederdrucksäule eingeführt wird, die von einer zweiten Zwischenstelle stammt, die oberhalb der ersten Zwischenstelle angeordnet ist, an der die flüssige Einsatzluft in die Hochdrucksäule eingeführt wird. Hierdurch wird sichergestellt, dass das in der flüssigen Einsatzluft enthaltene Krypton und Xenon Richtung Sumpf der Hochdrucksäule strömt und nicht in die Niederdrucksäule geleitet wird, wo es für die Krypton-Xenon-Gewinnung verloren wäre. Außerdem werden andere schwererflüchtige Verunreinigungen vom Hauptkondensator ferngehalten. Die Flüssigluft (oder eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung), die in die Niederdrucksäule fließt, wird gemäß diesem Aspekt der Erfindung durch weit gehend Krypton- und Xenon-freie Rücklaufflüssigkeit der Hochdrucksäule gebildet.

[0018] Dieser Aspekt der Erfindung ist bei jedem Verfahren mit Vorteil anzuwenden, bei dem eine Fraktion aus der Hochdrucksäule einer Krypton-Xenon-Gewinnung zugeführt wird. Seine Anwendung ist nicht auf Verfahren und Vorrichtungen mit partieller Verdampfung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion beschränkt. Dasselbe gilt für die entsprechenden weiteren Ausgestaltungen.

[0019] Die sauerstoffhaltige Flüssigkeit kann stromaufwärts ihrer Aufgabe auf die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule in einem weiteren Kondensator-Verdampfer, insbesondere in einem Kopfkondensator einer Reinargonsäule, partiell verdampft werden.

[0020] In der Drucksäule können Sperrböden angeordnet sein, wobei die krypton- und xenonhaltige Fraktion unterhalb der Sperrböden abgezogen wird und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit oberhalb der Sperrböden entnommen wird. Die sauerstoffhaltige Flüssigkeit ist damit wesentlich ärmer an Krypton und Xenon als die krypton- und xenonhaltige Fraktion und kann beispielsweise direkt in die Niederdrucksäule geleitet werden und/oder zur Kühlung des Kopfkondensators einer Reinargonsäule verwendet werden, ohne dass dadurch nennenswerte Mengen an Krypton und Xenon verloren gehen. Die Anzahl der Sperr-

böden beträgt beispielsweise ein bis neun, vorzugsweise zwei bis sechs (theoretische Böden).

[0021] Zusätzlich zu der Spülflüssigkeit kann ein gasförmiger Strom aus dem Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers abgezogen und ebenfalls der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule zugeleitet werden, beispielsweise an derselben Stelle wie die Spülflüssigkeit. Damit wird auch das in dem verdampften Teil der krypton- und xenonhaltigen Fraktion noch enthaltene Krypton der Krypton-Xenon-Gewinnung zugeführt.

[0022] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß Patentanspruch 5.

Ausführungsbeispiel

[0023] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand von in den Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei zeigen:

[0024] **Fig. 1** ein erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung und

[0025] **Fig. 2** ein Ausführungsbeispiel mit Integration von Krypton-Xenon-Anreicherungs säule und Rohargonsäule und

[0026] **Fig. 3** und **4** weitere Anlagen mit abweichender Anordnung der Reinargonsäule.

[0027] Über Leitung **101** von **Fig. 1** strömt komprimierte Luft (AIR) ein. Sie wird in einen ersten Luftstrom (Direktluft) **102**, einen zweiten Luftstrom (Turbinenluft) **103** und einen dritten Luftstrom (Innenverdichtungs luft) **104** aufgeteilt. Der Hauptwärmetauscher weist in dem Ausführungsbeispiel zwei parallele Blöcke **105a**, **105b** auf. Der erste Luftstrom **102** wird in beiden Blöcken **105a** und **105b** des Hauptwärmetauschers auf etwa Taupunkt abgekühlt und ohne weitere druckverändernde Maßnahmen über Leitung **1** gasförmig in die Hochdrucksäule **2** eines Rektifiziersystems zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingeleitet. Das Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung weist außerdem eine Niederdrucksäule **3** und einen Hauptkondensator **4** auf, der in dem Beispiel als Fallfilmverdampfer ausgebildet ist. Gasförmiger Stickstoff **6** vom Kopf der Hochdrucksäule wird dem Kondensationsraum des Hauptkondensators **4** zugeleitet. Das dort gebildete Kondensat **7** wird in die Hochdrucksäule eingeleitet und zum Teil dort als Rücklauf verwendet. Ein anderer Teil **106** wird flüssig aus der Hochdrucksäule **2** entnommen und verzweigt bei **107** nochmals. Ein erster Zweigstrom flüssigen Stickstoffs wird in einem Unterkühlungs-Gegenströmer **10** unterkühlt, über Leitung **108** in einen Abscheider (Phasentrenner) **109** eingeleitet und schließlich über Leitung **114** als flüssiges Stickstoffprodukt (LIN) gewonnen. Ein anderer Zweigstrom **111** des flüssigen Stickstoffs vom Kopf der Hochdrucksäule **2** (beziehungsweise vom Hauptkondensator **4**) wird in einer Pumpe **112** in flüssigem Zustand

auf einen gewünschten Produktdruck gebracht, im Hauptwärmetauscher-Block **105a** verdampft (beziehungsweise im Falle eines überkritischen Drucks pseudo-verdampft) und auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt und über Leitung **113** als gasförmiges Druckprodukt (PGAN) abgeführt. Zur Verdampfung des flüssig auf Druck gebrachten Stickstoffs dient der dritte Luftstrom **104**, der in einem Nachverdichter **115** mit Nachkühler **116** auf einen entsprechend hohen Druck gebracht wurde.

[0028] Über Leitung **9** wird unreiner flüssiger Stickstoff einige theoretische Böden unterhalb des Kopfs aus der Hochdrucksäule **2** entnommen, im Unterkühlungs-Gegenströmer **10** unterkühlt und über Leitung **11** und Drosselventil **12** der Niederdrucksäule **3** am Kopf zugeführt.

[0029] Die im Rahmen der Innenverdichtung verflüssigte oder überkritische kalte Hochdruckluft **117** wird über Ventil **118** und Leitung **44** mindestens zum Teil in flüssiger Form in die Hochdrucksäule **2** eingedrosselt, und zwar an einer "ersten Zwischenstelle" einige theoretische Böden oberhalb des Hochdrucksäulen-Sumpfs. Von einer "zweiten Zwischenstelle", die wiederum einige theoretische Böden oberhalb dieser ersten Zwischenstelle angeordnet ist, wird eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit **45** aus der Hochdrucksäule abgezogen, die kaum noch schwererflüchtige Komponenten wie insbesondere Krypton und Xenon aufweist. Die im Unterkühlungs-Gegenströmer **10** abgekühlte Flüssigkeit **119** wird zum Teil über Leitung **46** und Drosselventil **47** in die Niederdrucksäule **3** eingespeist. Ein anderer Teil **20** der unterkühlten sauerstoffhaltigen Flüssigkeit **119** wird in den Verdampfungsraum eines Kopfkondensators **21** einer Reinargonsäule **22** eingespeist.

[0030] Die sauerstoffangereicherte Sumpfflüssigkeit **13** der Hochdrucksäule **2** wird ebenfalls im Unterkühlungs-Gegenströmer **10** abgekühlt. Die unterkühlte sauerstoffangereicherte Flüssigkeit **14-15** wird in einem Reinargon-Verdampfer **63** weiter abgekühlt und wird schließlich über Leitung **16** als "krypton- und xenonhaltige Fraktion" in den Verdampfungsraum eines "ersten Kondensator-Verdampfers" **17** eingeleitet, der den Kopfkondensator einer Rohargonrektifikation **18/19** darstellt.

[0031] Der erste Kondensator-Verdampfer **17** ist als Umlaufverdampfer ausgebildet, das heißt der Verdampfungsraum enthält ein Flüssigkeitsbad, in das ein Wärmetauscherblock mindestens teilweise, vorzugsweise (in Abweichung von der schematischen Darstellung in der Zeichnung) vollständig eingetaucht ist. Flüssigkeit wird durch den Thermosiphon-Effekt am unteren Ende der Verdampfungspassagen angesaugt. An deren oberem Ende tritt ein Gemisch aus Dampf und unverdampfter Flüssigkeit aus, wobei letztere in das Flüssigkeitsbad zurückströmt. Im ersten Kondensator-Verdampfer **17** wird die krypton- und xenonhaltige Fraktion **16** partiell verdampft; beispielsweise 0,5 bis 10 mol-%, vorzugsweise 1 bis 5 mol-% der eingeführten Flüssigkeit **16** werden flüssig

als Spülflüssigkeit **26** aus dem Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers **17** abgezogen. Durch diese partielle Verdampfung wird die Konzentration von schwererflüchtigen Komponenten, insbesondere von Krypton und Xenon, in der Flüssigkeit erhöht und im Dampf vermindert (jeweils im Vergleich zur Zusammensetzung der krypton- und xenonhaltigen Fraktion **16**). Der bei der partiellen Verdampfung erzeugte Dampf wird als gasförmiger Strom **25** aus dem Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers **17** abgezogen. Verbleibende Flüssigkeit wird als "Spülflüssigkeit" **26** aus dem Flüssigkeitsbad abgeführt und der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule **24** unmittelbar oberhalb des Sumpfs zugeleitet.

[0032] Von der Niederdrucksäule **3** werden Unreinstickstoff **33** in Gasform sowie Sauerstoff **34** in flüssiger Form mindestens teilweise als Produkte beziehungsweise Restgas abgezogen. Der gasförmige Unreinstickstoff **33** wird gemeinsam mit Flashgas **110** aus dem Abscheider **109** im Unterkühlungs-Gegenströmer **10** und im Hauptwärmetauscher **105a/105b** angewärmt. Der flüssige Sauerstoff **34** wird in insgesamt drei Teile aufgeteilt. Ein erster und ein zweiter Teil werden zunächst gemeinsam über Leitung **35** und Pumpe **36** gefördert. Der erste Teil **37** strömt zum Verdampfungsraum des Hauptkondensators **4** und wird dort teilweise verdampft. Das dabei gebildete Dampf-Flüssigkeitsgemisch **38** fließt zum Sumpf der Niederdrucksäule **3** zurück. Über die Leitungen **39** und **40** wird der zweite Teil als Flüssigprodukt (LOX) abgezogen, nach teilweiser Unterkühlung im Unterkühlungs-Gegenströmer **10**.

[0033] Der dritte Teil **41** des flüssigen Sauerstoffs **34** vom Sumpf der Niederdrucksäule **3** wird – ähnlich dem flüssigen Stickstoff **111** aus der Hochdrucksäule – einer Innenverdichtung (internal compression) unterzogen, indem er in einer Pumpe **42** auf den gewünschten Produktdruck gebracht und über Leitung **43** dem Hauptwärmetauscher (Block **105a**) zuströmt, wo er verdampft (beziehungsweise – bei überkritischem Produktdruck – pseudo-verdampft) und auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt wird. Schließlich wird er über Leitung **120** als gasförmiges Sauerstoff-Druckprodukt gewonnen. Verdampfung und Anwärmung werden in indirektem Wärmeaustausch mit dem Hochdruckluftstrom **104–117** durchgeführt.

[0034] Über eine Argonübergangs-Leitung **48** wird eine argonhaltige Fraktion aus der Niederdrucksäule **3** in eine Rohargonrektifikation geleitet, die in dem Beispiel in zwei seriell verbundenen Rohargonsäulen **18** und **19** durchgeführt wird (so genannte geteilte Rohargonsäule). Die argonhaltige Fraktion **48** wird der ersten Rohargonsäule **18** unmittelbar über dem Sumpf gasförmig zugeleitet. Der aufsteigende Dampf reichert sich an Argon an. Das Kopfgas der ersten Rohargonsäule **18** strömt über Leitung **49** weiter zum Sumpf der zweiten Rohargonsäule **19**.

[0035] Am Kopf der zweiten Rohargonsäule **19** wird

gasförmiges Rohargon **121** abgezogen. Ein erster Teil davon, etwa 90%, wird als "erster argonangereicherter Dampf" **50** in den Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers **17** eingeleitet und dort zum großen Teil kondensiert. Die dabei erzeugte Flüssigkeit **51** wird als Rücklaufflüssigkeit auf die zweite Rohargonsäule **19** aufgegeben. Ein anderer Teil, etwa 10%, des Rohargons **121** bildet den "zweiten argonangereicherter Dampf" **122** und dient als Heizmittel für den Sumpfvverdampfer **27** der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule **24** ("zweiter Kondensator Verdampfer"). Im zweiten Kondensator-Verdampfer **27** gebildete Flüssigkeit strömt über Leitung **123** zurück zum Kopf der zweiten Rohargonsäule **19**. [0036] Die im Sumpf der zweiten Rohargonsäule **19** anfallende Flüssigkeit **52** wird mittels einer Pumpe **53** über Leitung **54** zum Kopf der ersten Rohargonsäule **18** gefördert. Sumpfflüssigkeit **55** der ersten Rohargonsäule **18** strömt über eine weitere Pumpe **56** und Leitung **57** in die Niederdrucksäule **3** zurück.

[0037] Gasförmig verbliebenes Rohargon **58** aus dem Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers **17** wird in der Reinargonsäule **22** weiter zerlegt, insbesondere von leichterflüchtigen Bestandteilen wie Stickstoff befreit.

[0038] Reinargonprodukt (LAR) wird über die Leitungen **59** und **60** in flüssiger Form abgezogen. Ein anderer Teil **61** der Sumpfflüssigkeit der Reinargonsäule **22** wird in dem oben erwähnten Reinargon-Verdampfer **63** mit angeschlossenem Abscheiden **62** verdampft und über Leitung **64** als aufsteigender Dampf in die Reinargonsäule **22** zurückgeleitet.

[0039] Der Kopfkondensator **21** der Reinargonsäule wird wie bereits beschrieben durch eine unterkühlte Flüssigkeit **20** gekühlt. Aus dem Verdampfungsraum des Kopfkondensators **21** werden Dampf **66** und verbliebene Flüssigkeit **65** abgezogen. Der Dampf **66** wird an geeigneter Zwischenstelle in die Niederdrucksäule **3** eingespeist. Die – praktisch Krypton- und Xenon-freie – Flüssigkeit **65** wird auf die Krypton-Xenon-Anreicherungssäule **24** aufgegeben. Im Verflüssigungsraum des Kopfkondensators **21** kondensiert Kopfgas **67** der Reinargonsäule **22** partiell. Dabei erzeugte Rücklaufflüssigkeit **68** wird auf die Reinargonsäule aufgegeben. Restdampf **69** wird in die Atmosphäre abgeblasen.

[0040] in dem oben beschriebenen Rohargon-beheizten Sumpfvverdampfer ("zweiter Kondensator Verdampfer") **27** wird Dampf erzeugt, der zusätzlich zu dem Gas **25** in der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule **24** aufsteigt. Als Rücklaufflüssigkeit wird wie ebenfalls bereits erwähnt die Spülflüssigkeit **65** aus dem Verdampfer des Kopfkondensators **21** der Reinargonsäule **22** auf den Kopf der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule **24** aufgegeben. Der aus dem Sumpfvverdampfer **27** aufsteigende Dampf und das über Leitung **25** eingeführte Gas treten in der Krypton-Xenon-Anreicherungssäule in Gegenstrom-Stoffaustausch mit der Flüssigkeit **65**, die ärmer an Krypton und Xenon ist. Dadurch werden diese Kompo-

nenen in den Sumpf gewaschen, wogegen Methan teilweise mit dem Kopfgas **30** ausgeschleust werden kann. Letzteres wird in dem Ausführungsbeispiel der Niederdrucksäule **3** an einer geeigneten Zwischenstelle zugespeist. Vom Sumpf der Krypton-Xenon-Anreicherungsäule **24** wird ein Krypton-Xenon-Konzentrat **30** in flüssiger Form entnommen (Roh-KrXe), das beispielsweise einen Krypton-Gehalt von etwa 2400 ppm und einen Xenon-Gehalt von etwa 200 ppm enthält: Im Übrigen besteht das Konzentrat **30** hauptsächlich aus Sauerstoff und enthält noch etwa 10 mol-% Stickstoff sowie Kohlenwasserstoffe. Das Konzentrat **30** kann in einem Flüssigtank gespeichert oder direkt einer Weiterverarbeitung zur Gewinnung von reinem Krypton und/oder Xenon zugeführt werden.

[0041] **Fig. 2** unterscheidet sich hinsichtlich der Abfolge der Verfahrensschritte nicht von **Fig. 1**. Allerdings ist die Anordnung der Krypton-Xenon-Anreicherungsäule **24** verschieden. Während sie in **Fig. 1** als separater Behälter oberhalb der ersten Rohargonsäule **18** angebracht ist, befindet sie sich in **Fig. 2** zwischen dem ersten Kondensator-Verdampfer **17** und dem Stoffaustauschbereich der zweiten Rohargonsäule **19**. Krypton-Xenon-Anreicherungsäule **24** und zweite Rohargonsäule **19** bilden damit gewissermaßen eine Doppelsäule mit dem zweiten Kondensator-Verdampfer als "Hauptkondensator". Da die Krypton-Xenon-Anreicherungsäule und die Rohargonsäulen **18**, **19** einen ähnlichen Durchmesser aufweisen, kann eine derartige Anordnung apparativ besonders günstig sein.

[0042] In den Ausführungsbeispielen der **Fig. 1** und **2** sind die Krypton-Xenon-Anreicherungsäule **24**, die zweite Rohargonsäule **19** und die Reinargonsäule **22** sowie deren Kondensatoren **27**, **17**, **21** so angeordnet, dass die Flüssigkeiten **26**, **51**, **65**, **68** und **123** allein aufgrund des geodätischen Gefälles ihrem Ziel zuströmen. Diese Anordnung ist jedoch aus räumlichen Gründen nicht immer optimal.

[0043] Bei **Fig. 3** ist die Reinargonsäule **22** niedriger angeordnet als in **Fig. 1**, sodass die Flüssigkeit **65** nach oben fließen muss. Dazu wird der Verdampfungsraum des Kopfkondensators **21** der Reinargonsäule **22** unter etwas höherem Druck als in **Fig. 1** betrieben, sodass die Spülflüssigkeit **65** aufgrund des entsprechenden Druckgefälles in die Krypton-Xenon-Anreicherungsäule gedrückt wird. Eine entsprechende Druckdifferenz wird in der Gasleitung **66** durch die Regelklappe **294** aufrecht erhalten.

[0044] Die Reinargonsäule der **Fig. 4** steht ebenfalls niedriger als in **Fig. 1**. Allerdings wird hier kein erhöhter Druck im Verdampfungsraum des Kopfkondensators **21** benötigt, da die Spülflüssigkeit **465** aus dem Kopfkondensator **21** der Reinargonsäule **22** direkt bei einer Zwischenstelle **492** in die Niederdrucksäule **3** eingeleitet wird, die tiefer als der Kondensator **21** liegt. Die Einsatzflüssigkeit **493** für die Krypton-Xenon-Anreicherungsäule wird hier bereits stromaufwärts des Kopfkondensators **21** aus der

Flüssigkeit **20** abgezweigt, die über die Leitungen **45** und **119** von der zweiten Zwischenstelle der Hochdrucksäule **2** abgezogen wurde. Ein anderer Teil dieser Flüssigkeit **20** strömt in den Verdampfungsraum des Kopfkondensators **21** der Reinargonsäule **22**.

[0045] Auch die Ausführungsbeispiele der nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 10153252 und der dazu korrespondierenden Anmeldungen in weiteren Ländern (zum Beispiel der europäischen Patentanmeldung Nr. 02001356) werden hier einbezogen. Sie stellen – modifiziert durch die Verwendung eines Teils des Rohargons vom Kopf der Rohargonrektifikation als Heizmittel für den Sumpfverdampfer der Krypton-Xenon-Anreicherungsäule – Ausführungsformen der Erfindung dar. [0046] Bei allen Ausführungsformen der Erfindung kann als Hauptkondensator statt des in den Zeichnungen dargestellten Fallfilmverdampfers **4** eine Kombination aus Fallfilmverdampfer und Umlaufverdampfer eingesetzt werden, die verdampfungsseitig seriell verbunden sind. In diesem Fall kann die Erfindung einen weiteren Vorteil bewirken: Dadurch dass nur eine äußerst geringe Menge an schwererflüchtigen Bestandteilen der Luft in die Niederdrucksäule gelangt, kann die Umwälzpumpe **36** für den Fallfilmverdampfer eingespart werden.

[0047] Bei einem "Fallfilmverdampfer" strömt das zu verdampfende Fluid von oben nach unten durch den Verdampfungsraum und wird dabei teilweise verdampft. Bei einem "Umlaufverdampfer" (auch Flüssigkeitsbadverdampfer) genannt steht der Wärmetauscherblock in einem Flüssigkeitsbad des zu verdampfenden Fluids. Dieses strömt mittels des Thermosiphon-Effekts von unten nach oben durch die Verdampfungspassagen und tritt oben als Zwei-Phasen-Gemisch wieder aus. Die verbleibende Flüssigkeit strömt außerhalb des Wärmetauscherblocks in das Flüssigkeitsbad zurück. (Bei einem Umlaufverdampfer kann der Verdampfungsraum sowohl die Verdampfungspassagen als auch den Außenraum um den Wärmetauscherblock umfassen.)

Patentansprüche

- Verfahren zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem
 - verdichtete und gereinigte Einsatzluft (**1**) in ein Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingeleitet wird, das mindestens eine Hochdrucksäule (**2**) und eine Niederdrucksäule (**3**) aufweist, wobei
 - der Hochdrucksäule (**2**) eine krypton- und xenonhaltige Fraktion (**13**, **14**, **15**, **16**) entnommen wird,
 - die krypton- und xenonhaltige Fraktion (**13**, **14**, **15**, **16**, **416**) in den Verdampfungsraum eines ersten Kondensator-Verdampfers (**17**) eingeleitet und dort partiell verdampft wird,
 - eine Spülflüssigkeit (**26**) aus dem Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (**17**) abgezogen und

- einer Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) zugeleitet wird,
- der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) ein Krypton-Xenon-Konzentrat (30) entnommen wird.
- eine argonhaltige Fraktion (48) aus der Niederdrucksäule (2) in eine Rohargonrektifikation (18, 19) eingeleitet wird,
- ein erster argonangereicherter Dampf (50) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) in dem ersten Kondensator-Verdampfer (17) in indirekten Wärmeaustausch mit der verdampfenden krypton- und xenonhaltigen Fraktion (16) tritt,

dadurch gekennzeichnet, dass

- eine Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) in einen zweiten Kondensator-Verdampfer (27) eingeleitet wird, der vom ersten Kondensator-Verdampfer (17) getrennt ist und
- ein zweiter argonangereicherter Dampf (122) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) in dem zweiten Kondensator-Verdampfer (27) in indirekten Wärmeaustausch mit der Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) tritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teilstrom (44) der Einsatzluft in flüssigem Zustand an einer ersten Zwischenstelle in die Hochdrucksäule (2) eingespeist wird und von einer zweiten Zwischenstelle, die oberhalb dieser ersten Zwischenstelle angeordnet ist, eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit (45, 119, 20) aus der Hochdrucksäule (2) abgezogen und mindestens teilweise (65, 493) auf die Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) aufgegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffhaltige Flüssigkeit (45, 119, 20) stromaufwärts ihrer Aufgabe (65) auf die Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) in einem weiteren Kondensator-Verdampfer, insbesondere in einem Kopfkondensator (21) einer Reinargonsäule (22), partiell verdampft wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein gasförmiger Strom (25) aus dem Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (17) abgezogen und ebenfalls der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) zugeleitet wird.

5. Vorrichtung zur Gewinnung von Krypton und/oder Xenon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, mit

- einer Einsatzluftleitung (1) zur Einleitung verdichteter und vorgereinigter Einsatzluft in ein Rektifiziersystem zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung, das mindestens eine Hochdrucksäule (2) und eine Niederdrucksäule (3) aufweist,
- mit einer Entnahmeleitung (13, 14, 15, 16) zur Ent-

- nahme einer krypton- und xenonhaltigen Fraktion aus der Hochdrucksäule (2), wobei
- die Entnahmeleitung (13, 14, 15, 16) für die krypton- und xenonhaltige Fraktion mit dem Verdampfungsraum eines ersten Kondensator-Verdampfers (17) verbunden ist,
- eine Spülflüssigkeitsleitung (26, 226) mit dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (17) und mit einer Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) verbunden ist,
- die Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) eine Produktleitung (30) für ein Krypton-Xenon-Konzentrat aufweist,
- einer Rohargonrektifikation (18, 19), die in Strömungsverbindung mit der Niederdrucksäule (2) steht,
- Mitteln zur Einleitung eines ersten argonangereicherten Dampfs (50) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) in den Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (17), gekennzeichnet durch
- einen zweiten Kondensator-Verdampfer (27), der vom ersten Kondensator-Verdampfer (17) getrennt ist und dessen Verdampfungsraum in Strömungsverbindung mit dem unteren Bereich der Krypton-Xenon-Anreicherungs säule (24) steht und
- Mitteln zur Einleitung eines zweiten argonangereicherten Dampfs (122) aus der Rohargonrektifikation (18, 19) in den Verflüssigungsraum des zweiten Kondensator-Verdampfers (27).

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

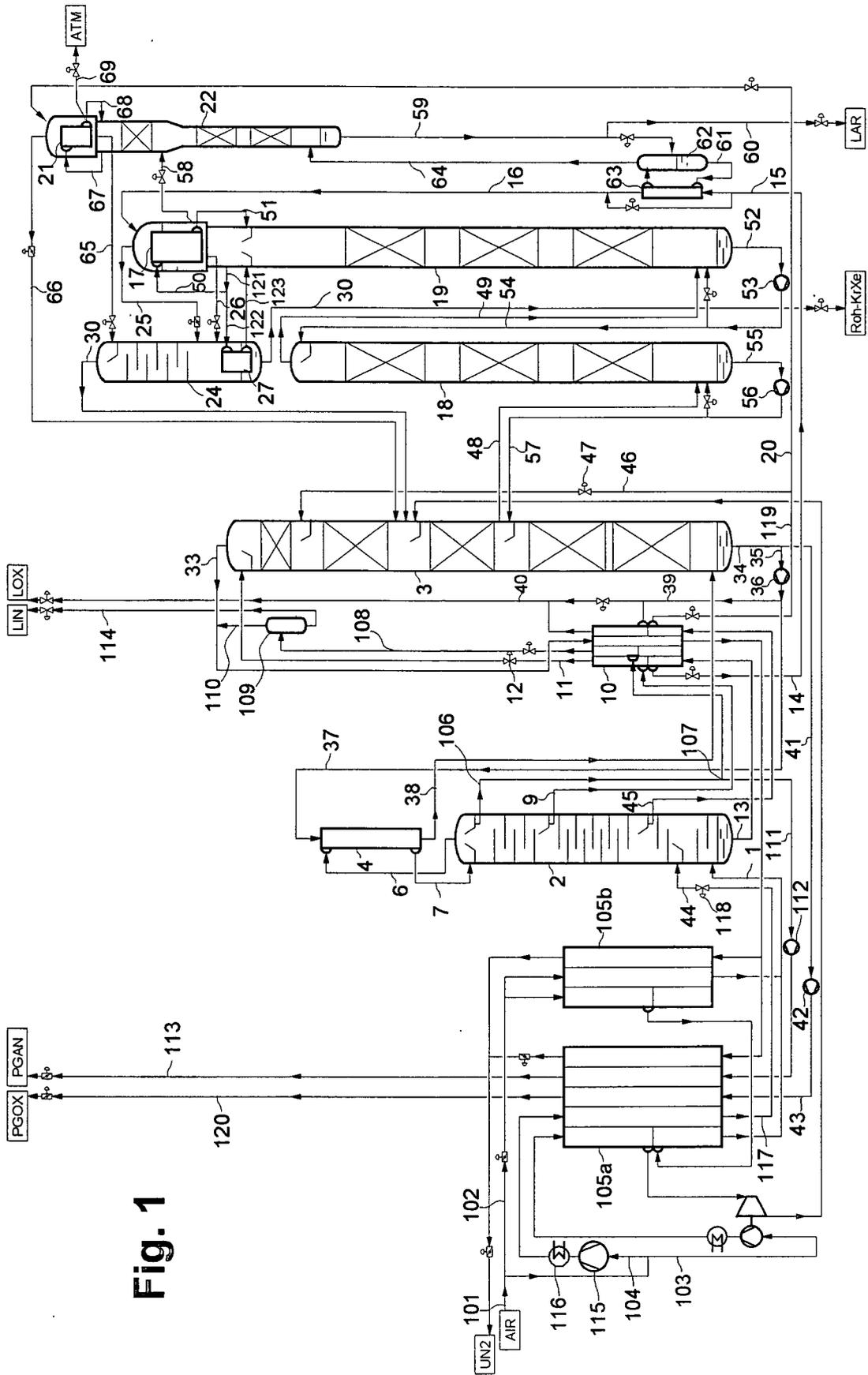


Fig. 1

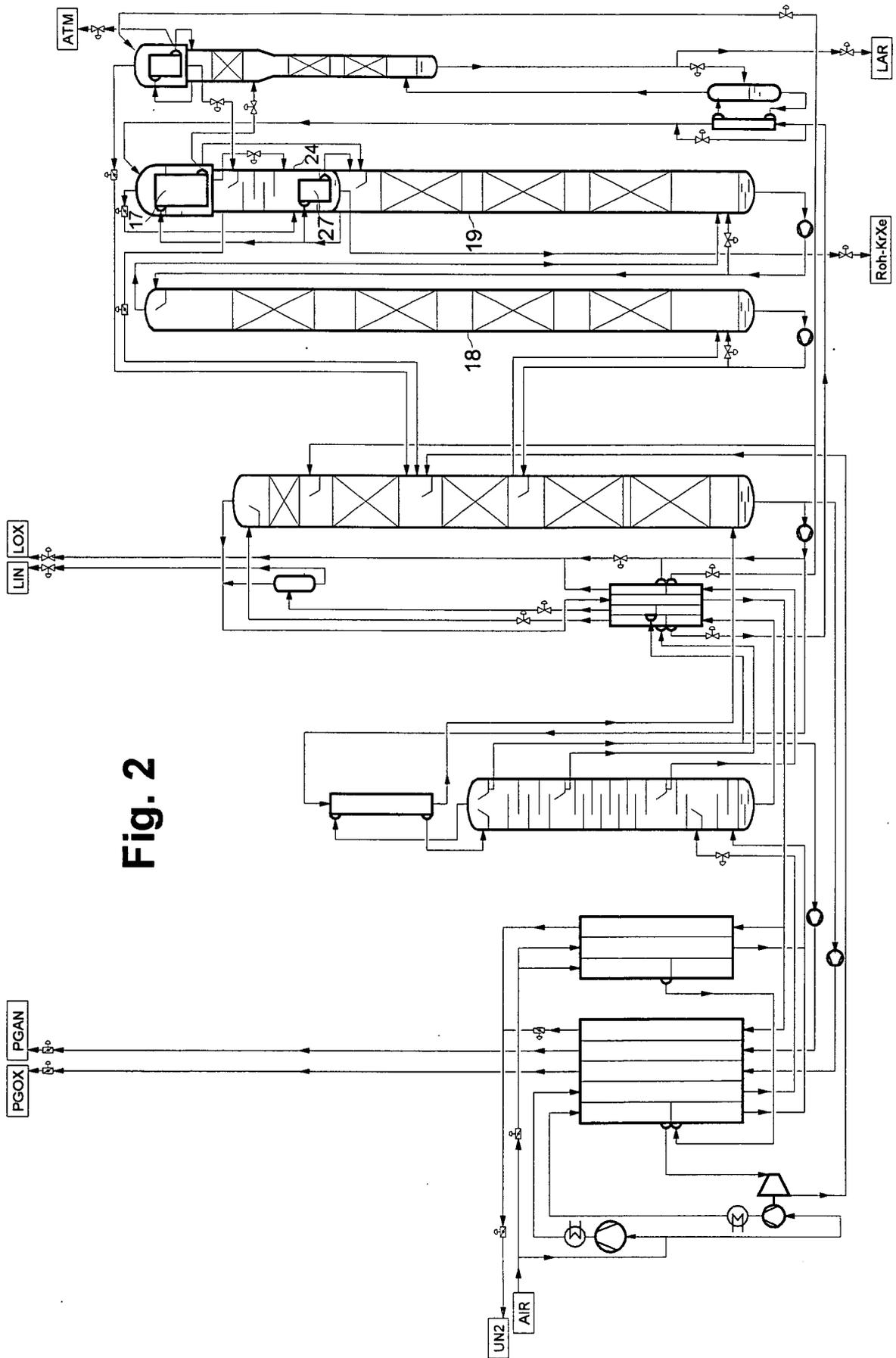


Fig. 2

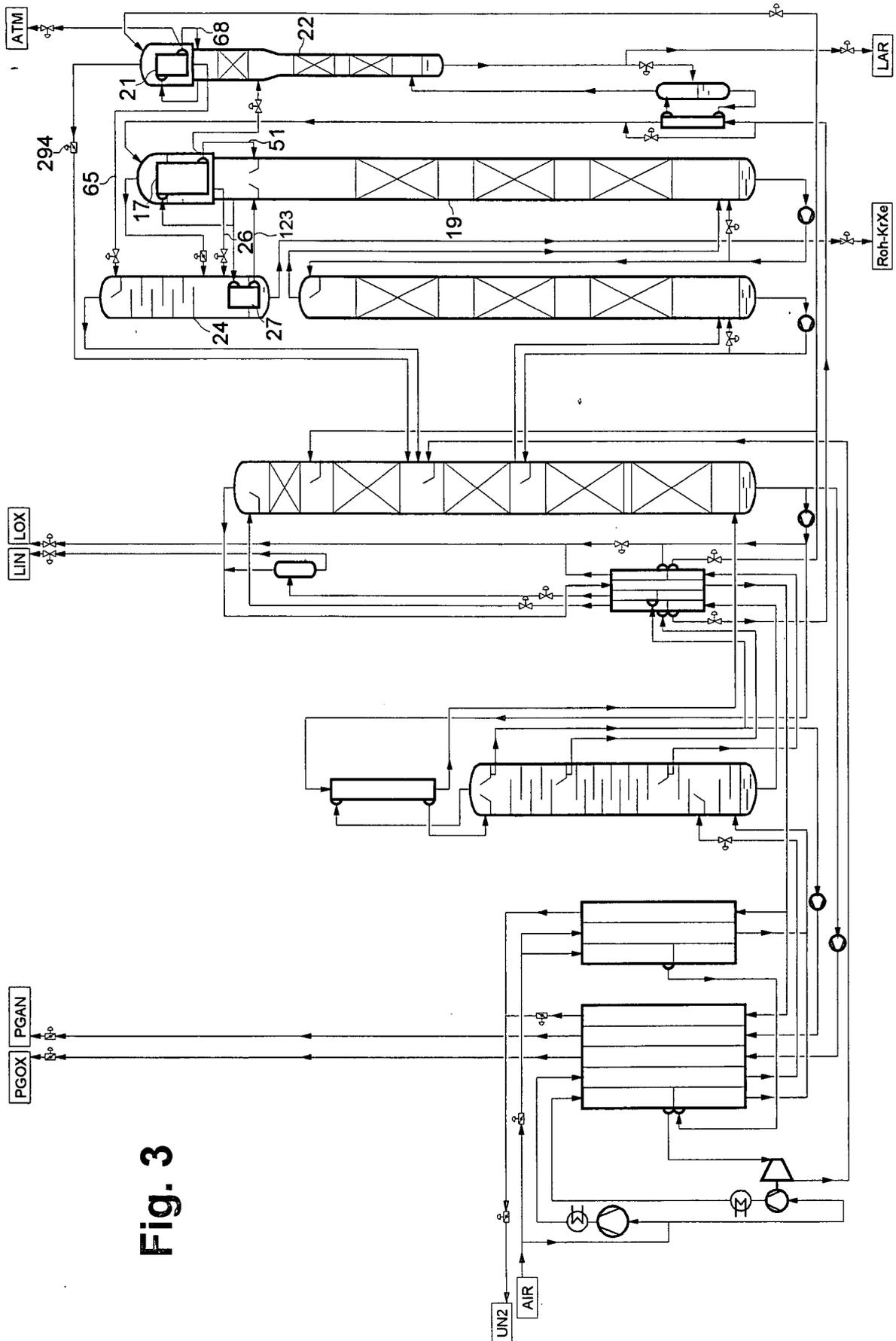


Fig. 3

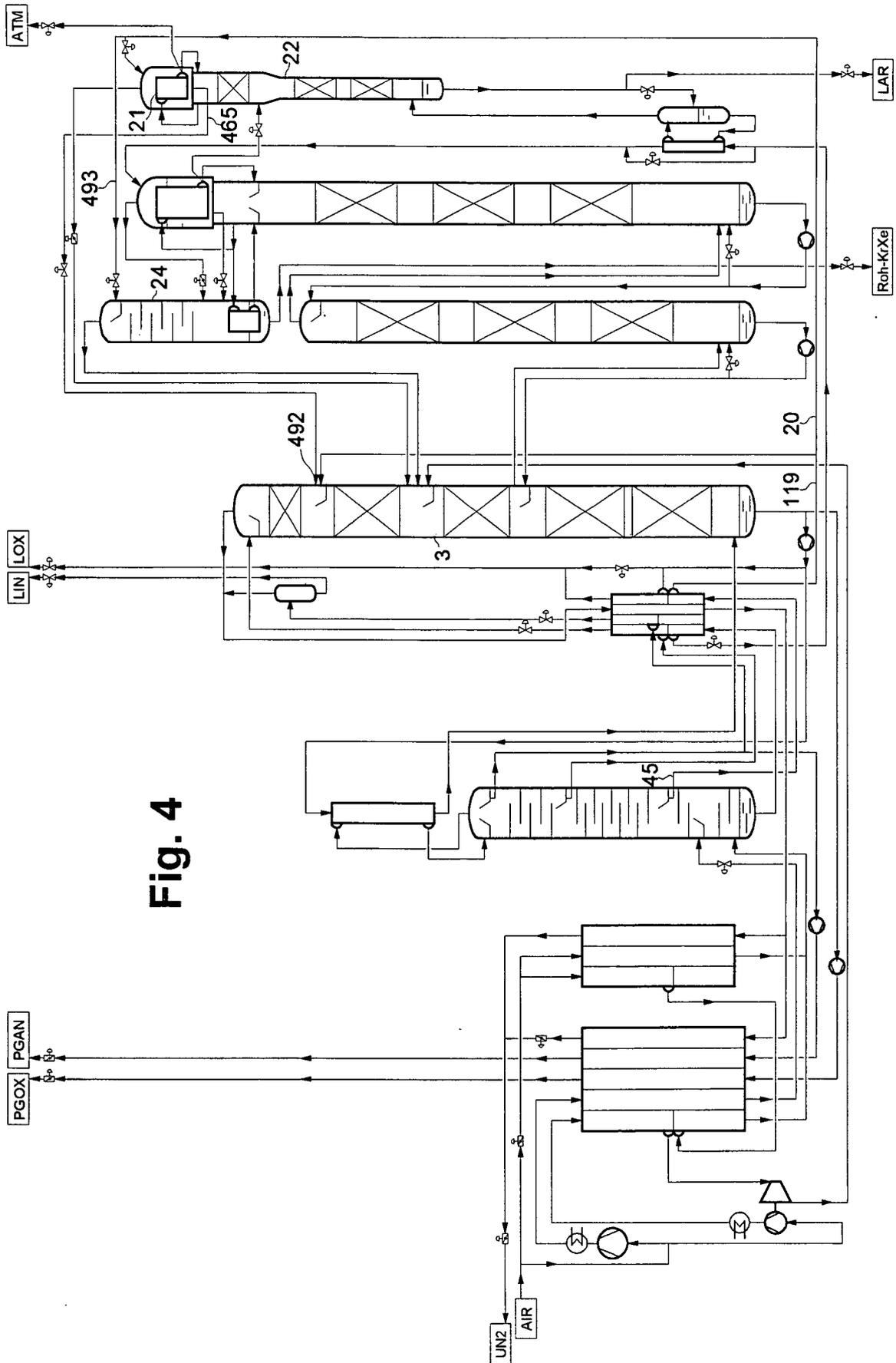


Fig. 4