



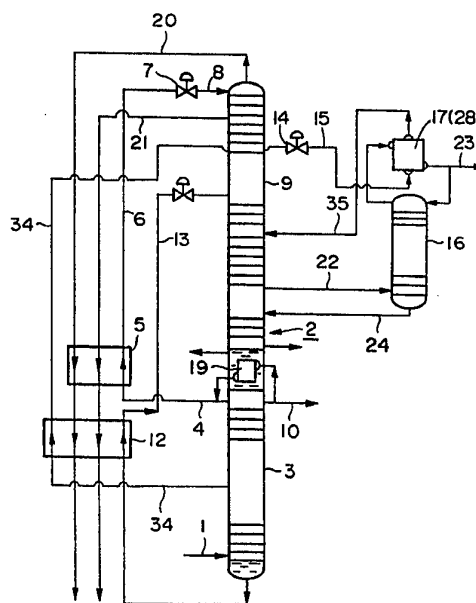
<p>(51) 国際特許分類6 F25J 3/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/01068</p> <p>(43) 国際公開日 1997年1月9日(09.01.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01683</p> <p>(22) 国際出願日 1996年6月19日(19.06.96)</p> <p>(30)優先権データ 特願平7/153701 1995年6月20日(20.06.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本酸素株式会社(NIPPON SANSO CORPORATION)[JP/JP] 〒105 東京都港区西新橋1丁目16番7号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 野島俊幸(NOJIMA, Toshiyuki)[JP/JP] 倉登美男(KURA, Tomio)[JP/JP] 本田秀幸(HONDA, Hideyuki)[JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区小島町6-2 日本酸素株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: METHOD AND APPARATUS FOR SEPARATING ARGON

(54)発明の名称 アルゴンの分離方法およびその装置

(57) Abstract

A dry condenser which permits heat exchange even in a small temperature difference is used in each condenser for a crude argon column, a deoxidation column, and a high-purity argon column in an argon separator utilizing air liquefaction and rectification. An oxygen-enriched liquefied air withdrawn from the plate located above the bottom of a lower column in a multi-rectifying column is used as a coolant for each condenser. Thus it is possible to widen the temperature difference between the condensation side and the evaporation side in the condensers for respective columns, to dispense with a blower for pressurizing crude argon even when the total number of theoretical plates of the crude argon column and the deoxidation column exceeds 100 and, consequently, to reduce apparatus and operation costs. Further, it is possible to render the condenser in each column small and compact, thus shortening the time taken for starting. Furthermore, the adoption of the liquefied air withdrawn from plates located above the bottom can eliminate a fear of hydrocarbon precipitation.



(57) 要約

空気液化精留によるアルゴン分離装置の粗アルゴン塔、脱酸塔、高純アルゴン塔の凝縮器に小温度差でも熱交換が可能なドライ式凝縮器を用い、これの寒冷源として複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した酸素富化液化空気を用いる。

これによりこれら各塔の凝縮器において、凝縮側と蒸発側との温度差を大きくとることが出来、粗アルゴン塔と脱酸塔との合計理論段数を100段以上にした場合でも粗アルゴンを加圧するブロアーが不要となり、装置コスト、運転コストを低減することが出来る。

また各塔の凝縮器を小型化、コンパクト化することが出来、起動時間の短縮が可能になった。更に塔底より上方よりの液化空気を寒冷源とすることで炭化水素の析出の恐れもなくなった。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ ヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン			VN	ヴェトナム

明 細 書

アルゴンの分離方法およびその装置

技術分野

この発明は、空気液化分離法によってアルゴンを分離、採取するアルゴンの分離方法およびこれに用いられる分離装置に関する。

背景技術

図 4 は、従来の空気液化分離法によるアルゴンの分離装置の例を示すものである。

約 $6 \text{ kg} / \text{cm}^2$ に加圧され、水分、二酸化炭素が除去された原料空気は、その露点まで冷却されて、管 1 から複精留塔 2 の下部塔 3 の下部に送り込まれ精留され、液化窒素、窒素ガス、酸素に富む液化空気に分離される。

液化窒素は、下部塔 3 の上部から抜き出され、管 4、過冷器 5、管 6、膨張弁 7、管 8 を経て上部塔 9 の上部に還流液として導入される。

窒素ガスは、下部塔 3 の上部から管 10 により導出される。酸素に富む液化空気は下部塔 3 の塔底に溜まり、ここから管 11 によって抜き出され、過冷器 12、管 13、膨張弁 14、管 15 を経て、粗アルゴン塔 16 の塔頂部の粗アルゴン凝縮器 17 に送られ、その一部がここで気化することで寒冷を与えたのち、管 18 から上部塔 9 の中間部に導入される。

上部塔 9 では、管 8 および管 18 から導入された液留分が上部塔 9 内を還流液として降下し、凝縮蒸発器 19 で気化して上部塔 9 内を上昇し、流下液と上昇ガスとの気液接触により精留が進み、この結果上部塔 9 の上部から窒素ガスが管 20 により導出され、廃ガスが管 21 により導出され、中央部からは、酸素を主成分とし、アルゴンが 5 ~ 15 %、微量の窒素を含む組成のアルゴン原料ガス（アルゴン含有酸素ガス）が管 22 により抜き出され、粗アルゴン塔 16 の下部に導入される。

粗アルゴン塔 16 に導入されたアルゴン原料ガスは塔 16 内を上昇し、粗アル

ゴン凝縮器 17 で液化され、その一部は液化粗アルゴンとして管 23 より取り出され、図示しない脱酸工程を経て高純アルゴン塔に送られ、高純アルゴンとされる。

残部の液化粗アルゴンは塔 16 内を下降し、上昇ガスと接触して塔底にアルゴン濃度の低い液化酸素として溜まり、管 24 を経て上部塔 9 に送り返される。

そして、上記粗アルゴン塔 16 の粗アルゴン凝縮器 17 には、図 5 に示すような浸漬式凝縮器 25 が用いられている。このものは、粗アルゴン塔 16 の頂部に形成された液化空気の液溜部 26 内にその熱交換部 27 が配され、この熱交換部 27 が液化空気中にほぼ完全に浸漬された状態となっている。この熱交換部 27 には、直管式、プレートフィン式などが用いられている。

しかしながら、このような浸漬式凝縮器 25 においては、次のような欠点がある。まず、液溜部 26 に蓄積する液化空気は管 15 内の液化空気よりも高沸点成分が多く、管 15 内の液化空気よりも温度が高く、また凝縮器 25 の下部では液化空気の液柱圧によって蒸発側の温度が高くなるため、凝縮側と蒸発側との温度差が小さくなる。さらに、構造上、熱交換部 27 と液溜部 26 が必要であり、コンパクト化が困難である。また、起動時に液溜部 26 に液が溜まるまでに時間を要するなどの不都合がある。

このような浸漬式凝縮器 25 に伴う欠点を解決するものとして、日本国実用新案登録第 1687518 号に示されるドライ式凝縮器を用いる試みがある。

このドライ式凝縮器 28 は、図 6 に示すように熱交換部 27 が粗アルゴン塔 16 の上方に配され、液化空気中に浸漬されておらず、熱交換部 27 の冷媒流路に流入する液化空気が、アルゴン流路に流入するアルゴン含有ガスと熱交換し、ここで完全に気化して導出するようにしたものである。

このドライ式凝縮器 28 では、浸漬式のように浸漬液の液柱圧による蒸発側の冷却部の温度上昇がないため、液化空気とアルゴン含有ガスとの温度差を大きくすることができることおよびコンパクト化が容易であるという利点があるものの、条件によっては液化空気側の伝熱面に液化空気に同伴されて含まれるメタン、エチレンなどの炭化水素が濃縮して析出する可能性、爆発の可能性がある。

一方、アルゴンの分離方法として粗アルゴン中の酸素の除去を水素との反応に

よって行わず、精留塔（脱酸塔）で行う方法がある（日本国特開平6-109361号公報参照）。

この方法は、図7に示すように、粗アルゴン塔16から導出した粗アルゴンを粗アルゴン熱交換器29に送り、加温して常温とし、ブロアー30で加圧したのち粗アルゴン熱交換器29で冷却し、70段以上の理論段数を有する脱酸塔31に導入し、精留を行いその上部から酸素含有量1ppm以下の脱酸アルゴンを導出し、これを高純アルゴン塔32に送って高純アルゴンを得るものである。

この分離方法では水素ガスを用いることなく粗アルゴン中の酸素を除去でき、操業上の安全性が高められる利点がある。

しかしながら、脱酸塔31では、酸素とアルゴンとの沸点の差が小さいため、理論段数を70段以上とせねば、両者を十分に分離することができず、粗アルゴン塔16と脱酸塔31の内部での圧力損失が大きくなる不都合がある。このため、脱酸塔31の上部の凝縮器33において温度差を大きくとれなくなって精留効率が低下する。したがって、図示したようにブロアー30を設けて粗アルゴンを加圧する必要が生じ、これに伴って粗アルゴン熱交換器29も必要となり、装置コストおよび運転コストが増大する要因となっている。

よって、本発明は、空気の液化精留によってアルゴンを分離するプロセスにおいて、粗アルゴン塔、高純アルゴン塔の凝縮器にドライ式凝縮器を十分な安全性を確保しつつ採用できるようにすることおよび脱酸塔を用いて粗アルゴン中の酸素を除去するプロセスにおいて、脱酸塔にドライ式凝縮器を採用して粗アルゴン塔と脱酸塔との合計段数を充分確保できるとともに凝縮に必要な温度差が得られ、かつ装置コスト、運転コストの増大を抑えることができるようにすることにある。さらに、上記粗アルゴン塔と脱酸塔を一体化したアルゴン塔の凝縮器にドライ式凝縮器を用いて同様の効果を得ることにある。

発明の開示

本発明は、空気液化精留によってアルゴンを分離する方法および装置において、粗アルゴン塔、高純アルゴン塔、脱酸塔、アルゴン塔の凝縮器として、小温度差でも熱交換が可能なドライ式凝縮器を用い、これの寒冷源として複精留塔の下部

塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した塔底液よりも低温の酸素富化液化空気をを用いるものである。

この酸素富化液化空気の抜出位置を塔底よりも3段ないし5段上方の棚段とするものであり、これによってプロセス全体の酸素、窒素の採取量およびその純度の点、さらには炭化水素の析出の危険防止の点から好ましい。

さらに、これら精留塔を充填塔とすることによって塔内における圧力損失を減少させ、凝縮器での温度差をより大きくすることができる。

本発明の実施態様は、以下の通りである。

(1) 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを粗アルゴン塔に導き、精留して粗アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

粗アルゴン塔の粗アルゴン凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法である。

(2) 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを粗アルゴン塔に導き精留して粗アルゴンを得、この粗アルゴンを脱酸塔に送って精留し、脱酸アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

脱酸塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法である。

(3) 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを粗アルゴン塔に導いて精留し粗アルゴンを得、この粗アルゴンを脱酸塔に送って精留し、脱酸アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

粗アルゴン塔と脱酸塔とを一体とし、この塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法である。

(4) 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よ

りアルゴン含有酸素を抜き出し、これを一塔または二塔の精留塔に送って精留して、脱酸アルゴンを得、この脱酸アルゴンを高純アルゴン塔に送って精留し、高純アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

高純アルゴン塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法である。

(5) 前記下部塔の塔底よりも3段ないし5段上方の棚段から液化空気を抜き出すことを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のアルゴンの分離方法である。

(6) 前記複精留塔の上部塔、粗アルゴン塔、脱酸塔のいずれか1以上を充填塔としたことを特徴とする上記(2)ないし(4)のいずれかに記載のアルゴンの分離方法である。

また本発明の実施態様における装置構成は下記の通りである。

(7) 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複式精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンを採取する粗アルゴン塔を有し、粗アルゴン塔の粗アルゴン凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これをドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置である。

(8) 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンとする粗アルゴン塔と、この粗アルゴン塔で得られた粗アルゴンを導入し、精留して酸素を除去し脱酸アルゴンとする脱酸塔を有し、脱酸塔の凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置である。

(9) 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留するとともに酸素を除去して脱酸アルゴンとするアルゴン塔を有し、アルゴン塔の凝縮器がドライ式凝縮器で

あり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置である。

(10) 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンとする粗アルゴン塔と、この粗アルゴン塔で得られた粗アルゴンを導入し精留して酸素を除去し脱酸アルゴンとする脱酸塔と、この脱酸塔で得られた脱酸アルゴンを導入して精留して高純アルゴンとする高純アルゴン塔を有し、高純アルゴン塔の凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置である。

(11) 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して脱酸素アルゴンとするアルゴン塔と、このアルゴン塔で得られた脱酸素アルゴンを導入し精留して高純度アルゴンとする高純アルゴン塔を有し、高純アルゴン塔の凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置である。

(12) 前記管路の液化空気の抜き出し位置が下部塔の塔底よりも3段ないし5段上方の棚段であることを特徴とする上記(7)ないし(10)のいずれかに記載のアルゴンの分離装置である。

(13) 前記複精留塔の上部塔、粗アルゴン塔、脱酸塔、アルゴン塔、高純アルゴン塔のいずれか1以上が充填塔であることを特徴とする上記(8)ないし(10)のいずれかに記載のアルゴンの分離装置である。

(14) 前記複精留塔の上部塔、粗アルゴン塔、脱酸塔、アルゴン塔、高純アルゴン塔のいずれか1以上が部分的に充填材を充填して構成された塔であることを特徴とする上記記載のアルゴンの分離装置である。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、本発明の第 1 の例を示すアルゴンの分離装置の系統図である。
- 図 2 は、本発明の第 2 の例を示すアルゴンの分離装置の系統図である。
- 図 3 は、本発明の第 3 の例を示すアルゴンの分離装置の系統図である。
- 図 4 は、従来のアルゴンの分離装置の系統図である。
- 図 5 は、浸漬式凝縮器の例を示す概略構成図である。
- 図 6 は、ドライ式凝縮器の例を示す概略構成図である。
- 図 7 は、従来のアルゴンの分離装置の他の例の系統図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

図 1 は、本発明の第 1 の例を示すもので、請求項 1 および請求項 6 に記載の発明に対応するものである。ここで、図 4 に示した従来の装置と同一部分には同一符号を付してその説明を省略する。

この例にあつては、粗アルゴン塔 16 の粗アルゴン凝縮器 17 に図 6 に示したようなドライ式凝縮器 28 が用いられ、粗アルゴン塔 16 から分離されている。このドライ式凝縮器 28 には、複精留塔 2 の下部塔 3 の塔底より上方の棚段から抜き出された液化空気が管 34、過冷器 12、管 34、膨張弁 14、管 15 から気液混相状態でその冷媒流路（蒸発側）に送られ、ここでその全量が気化して寒冷を与え、管 35 を経て上部塔 9 に導入される。

液化空気の抜液位置は、下部塔 3 の塔底より数段上方の棚段から下部塔 3 の最上段の棚段までの間の棚段とされるが、上部の棚段から抜き出す場合には上部塔 9 への還流液が不足して上部塔 9 での精留に影響が生じる。また、上部に近い棚段から抜き出すほど、抜出段より下方の棚段における還流液が不足して下部塔 3 での精留が不十分となって製品窒素ガスの純度が低下することになる。

このため、凝縮器 17 での温度差を確保し、凝縮器 17 での炭化水素の析出を少なくするためには、下部塔 3 の最下段（塔底）から上方の数段ないし十数段までの間で液化空気を抜き出すのが好ましく、最も好ましくは最下段から 3 段目ないし 5 段目の棚段から抜き出すのが良い。

粗アルゴン塔 16 の凝縮器 17 における温度差は、該粗アルゴン塔の塔内圧と

寒冷源である酸素富化液化空気の露点によってほぼ定められ、その露点は該液化空気の組成と圧力とによって決まる。

表1は、下部塔3の液化空気の抜き出し位置を最下段および最下段より上の各段、10段目までの棚段とした時のその抜出段における液化空気中の窒素の割合（モル比）と粗アルゴン塔凝縮器運転圧力における露点との関係およびその抜出液中の炭化水素濃度を最下段（塔底）よりの抜出液中の炭化水素濃度との比によって示したものである。

なお、表1のデータは、段数59段の通常の下部塔の塔底液を導出して粗アルゴン塔凝縮器の寒冷液とする場合、全塔の段数を59段と一定とし、塔底より1ないし10段上から液化空気を抜き出し粗アルゴン塔凝縮器に供給するものについてのものである。

表1

液化空気 抜出段	液化空気中 の窒素濃度 (比)	液化空気 の露点 (K)	メタン濃度 (比) (最下部=1)	エチレン濃度 (比) (最下部=1)	全段数
塔底	0.5949	87.88	1.000	1.000	59
1	0.6002	87.11	0.230	0.004	59
2	0.6014	87.09	0.113	4×10^{-5}	59
3	0.6016	87.08	0.068	trace	59
4	0.6017	87.08	0.044	trace	59
5	0.6017	87.08	0.030	trace	59
6	0.6017	87.08	0.021	trace	59
7	0.6017	87.08	0.015	trace	59
8	0.6017	87.08	0.011	trace	59
9	0.6017	87.08	0.008	trace	59
10	0.6017	87.08	0.008	trace	59

表1から明らかなように、4段目と最下段とでは、露点が約0.8K低くなり、粗アルゴン凝縮器17での温度差を大きくすることができる。このため、粗アルゴン塔16を上昇してくるアルゴンを凝縮しやすくなり、還流液量が増え、精留効率が向上し、また凝縮器17を小型化できる。

また、下部塔3に管1から送り込まれる原料空気には数ppm程度の炭化水素、二酸化炭素が同伴されており、これら同伴物はその沸点が酸素のそれよりも高いため、その大部分が下部塔3の最下部に溜まる液化空気中に濃縮する。

この表1より、液化空気の抜き出し位置を塔底より上方にするにつれて炭化水素濃度が急激に減少することがわかる。

例えば、最下段から5段目の棚段から抜き出した場合には、メタン濃度は最下段からのものに比べて100分の3に減少している。また、エチレンは 10^{-5} 以下に減少している。

このため、本発明では粗アルゴン凝縮器17にドライ式凝縮器28を用いても、これに炭化水素が析出する量が著しく低下し、炭化水素の析出による危険性は極めて低くなることがわかる。

表2は、段数59段の通常の下部塔の塔底液を導出して寒冷液とする場合に対して、塔底より1乃至6段上から凝縮器寒冷源用液化空気を抜き出して粗アルゴン塔凝縮器に供給する場合に、抜出段より上の段数は常に59段一定とした時と、全段数を59段に固定して抜出段を塔底より上方6段目とした時を比較した計算値である。

表2より明らかなように液化空気の抜き出しを塔底より順次上から抜き出すとともに抜出段より上の精留段は常に59段に維持したことにより、下部塔頂部の窒素中の酸素はほぼ一定となるが、一方全段数を一定(59段)として抜き出し段を塔底より6段上とした場合は酸素濃度が約6倍になっている。

拔出液中の窒素濃度(拔出液の沸点)及び炭化水素濃度の傾向は表1の場合とほぼ同様である。

従って、製品窒素ガス純度を維持しつつ、粗アルゴン塔凝縮器における温度差の確保、炭化水素の危険性の低減を図るためには、寒冷用液化空気の抜き出し段を塔底より上方に設定するとともに、抜き出し段より上方の下部塔段数を所定数

確保するよう全段数を増やすことが望ましい。

表 2

液化空気 拔出段	液化空気中 の窒素濃度 (比)	液化空気 の露点 (K)	メタン濃度 (比) (最下部=1)	エチレン 濃度 (比) (最下部=1)	全段数	下部塔頂部 の窒素ガス 中の酸素 (ppm)
塔底	0.5459	87.88	1.000	1.00000	59	1.67×10^{-8}
1	0.6002	87.11	0.230	0.00120	60	1.53×10^{-8}
2	0.6014	87.09	0.113	0.00004	61	1.50×10^{-8}
3	0.6016	87.08	0.063	trace	62	1.50×10^{-8}
4	0.6017	87.08	0.044	trace	63	1.49×10^{-8}
5	0.6017	87.08	0.030	trace	64	1.49×10^{-8}
6	0.6017	87.08	0.021	trace	65	1.49×10^{-8}
6	0.6017	87.08	0.021	trace	59	9.7×10^{-8}

以上のように、液化空気の抜き出し位置を最下段（塔底）より上方の位置とすることで、粗アルゴン凝縮器 17 における温度差を大きくすることができ、かつ炭化水素の析出量を大幅に低下せしめることができる。

しかし、粗アルゴン凝縮器 17 に寒冷源として供給する液化空気量は、下部塔 3 に導入される原料空気量の 30～40% 程度となるため、抜き出し段よりも下方の棚段では還流液量が減少し、窒素の組成変化量が減少することになり、精留効率が低下し、製品窒素の純度に影響を与えることになる。

よって、液化空気の抜き出し位置は、塔底より 3～5 段目の棚段とすることが最も実用的であって最も好ましい。

図 2 は、この発明の第 2 の例を示すもので、請求項 2 および請求項 7 に対応す

るものである。この例でも、先の図4に示した従来装置と同一部分には同一符号を付してその説明を省略する。

この例は、粗アルゴン中の酸素の除去を脱酸塔31での精留によって行うもので、脱酸塔31の凝縮器33にドライ式凝縮器28を用い、これの寒冷源として下部塔3の塔底より上方の棚段から抜き出した液化空気を用いるものである。

下部塔3の塔底より上方の棚段から抜き出された液化空気は、管36から過冷却器12、管37を経て、脱酸塔31の塔底のリボイラー38に送られ、ここで粗アルゴンを加熱し、管39、膨張弁40を経て脱酸塔31上部に設けられたドライ式凝縮器28に送られる。液化空気は、寒冷を与え、自らは気化して管41から上部塔9に導入される。

この例では、凝縮器28での温度差を大きくとれるため、脱酸塔31塔頂部でのアルゴンガスの圧力低下がある程度許容されることになり、粗アルゴン塔16と脱酸塔31との合計理論段数が100段を越えても、粗アルゴンを加圧するブローアおよびこれに伴う粗アルゴン熱交換器が不要となる。

しかしながら、この場合でも粗アルゴン塔16と脱酸塔31の合計理論段数があまり大きくなると、圧力損失が過大となり、凝縮器28での必要な温度差が確保できなくなる。このため、合計理論段数は百数十段以下と言う制限がある。

通常、凝縮蒸発器における凝縮側と蒸発側との温度差はおおよそ2℃程度である。粗アルゴン塔16と脱酸塔31との合計理論段数が増加し、この温度差の確保が困難になると合計段数を制限するかあるいは粗アルゴンを加圧するブローアを設置することが必要となる。しかし、表1に示したように下部塔3の最下段から4段目の位置で液化空気を抜き出した場合には約0.8K沸点が低くなり、合計段数をこれに相当する分多くすることができる。

本発明では、また粗アルゴン塔と脱酸塔とを一体としたアルゴン塔を設け、このアルゴン塔の上方にドライ式凝縮器を配し、これに下部塔の塔底より上方の棚段から抜き出した液化空気を寒冷源として供給してもよい。

この場合、上部塔の中間から抜き出されたアルゴン原料ガスは、導管によってアルゴン塔の下部に導入され、精留される。下部塔の塔底の上方の棚段から抜き出された液化空気は、導管によってアルゴン塔の上方のドライ式凝縮器に送られ、

ここに寒冷を与えたのち、気化し、導管によって上部塔に導入される。

ドライ式凝縮器で液化した脱酸アルゴンの一部はアルゴン塔を流下し、導入されたアルゴン原料ガスと気液接触して、アルゴン原料ガスが精留され、塔底にはアルゴン含有液化酸素が溜まり、ポンプにより上部塔に送られる。

ドライ式凝縮器で液化した脱酸アルゴンの残部は抜き出され、高純アルゴン塔に送られ、ここでさらに精留され、高純アルゴンとされる。

この例でも、アルゴン塔の理論段数が100段を越えても凝縮器での温度差を大きくとれることになる。

また、この例の応用例として粗アルゴン塔と脱酸塔と高純アルゴン塔とを一体とし、この精留塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、この寒冷源として下部塔の塔底よりも上方の棚段が抜き出した液化空気を用いることにより、高純度アルゴンを得るようにすることもできる。

図3は、この発明の第3の例を示すもので、請求項3および請求項8に対応するもので、図2に示した第2の例に高純アルゴン塔32を設け、この高純アルゴン塔32に脱酸塔31からの脱酸アルゴンを管54から送り込むもので、この高純アルゴン塔32の凝縮器52にドライ式凝縮器28を用い、これの寒冷源として下部塔3の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気を用いるものである。

下部塔3の塔底よりも上方の棚段から抜き出された液化空気は、管48を経て高純アルゴン塔32の塔底のリボイラー49に送られ、ここで冷却されたのち管50、膨張弁51を経て、上記ドライ式凝縮器52に送られる。液化空気は、ここでその全量が気化して寒冷を与え、管53を経て、上部塔9に戻される。

また、本発明では複式精留塔の上部塔、粗アルゴン塔および脱酸塔を、規則充填材あるいは不規則充填材を充填した充填塔で構成し、かつ脱酸塔の凝縮器にドライ式凝縮器を用い、これの寒冷源として下部塔の底塔より上方の棚段から抜き出した液化空気を用いるようにしてもよい。

このような充填塔を採用することにより、各塔での圧力損失が減少し、凝縮器における温度差が棚段塔のものに比べて大きくでき、粗アルゴン塔と脱酸塔の合計理論段数を200段前後にまで設定できる。この場合、脱酸塔の頂部から導出される脱酸素アルゴン中の酸素濃度は0.1ppm以下とすることも出来る。

また、この例の応用例として上部塔、粗アルゴン塔および脱酸塔を充填塔と棚段塔との任意の組み合わせで構成することも可能である。さらに、前記アルゴン塔と高純アルゴン塔の一方または両方を充填塔とすることも可能である。さらに上記それぞれの塔の一部を充填材を充填し、他部を棚段（シーブトレイ）で構成することも可能である。

産業上の利用可能性

本発明のアルゴンの分離方法およびその装置は、粗アルゴン塔、脱酸塔、アルゴン塔、高純アルゴン塔の凝縮器として、小温度差でも熱交換が可能なドライ式凝縮器を用い、これの寒冷源として複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した、塔底液より低温の酸素富化液化空気を用いるものである。

これにより、これら各塔の凝縮器において、凝縮側と蒸発側との温度差を大きくとることができ、しかも小型化、コンパクト化が可能で、炭化水素の析出の恐れもなくなる。

また、粗アルゴン塔と脱酸塔との合計理論段数を100段以上にした場合でも、粗アルゴンを加圧するブローアが不要となり、装置コスト、運転コストを低減することができる。

さらに、各塔を充填塔とすることによって塔内における圧力損失を減少させ、凝縮器での温度差を大きくすることもできる。

請求の範囲

1. 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを粗アルゴン塔に導き、精留して粗アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

粗アルゴン塔の粗アルゴン凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法。

2. 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを粗アルゴン塔に導き精留して粗アルゴンを得、この粗アルゴンを脱酸塔に送って精留し、脱酸アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

脱酸塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法。

3. 空気を複精留塔で液化精留して酸素、窒素を採取するとともに、上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを一塔または二塔の精留塔に送って精留して、脱酸アルゴンを得、この脱酸アルゴンを高純アルゴン塔に送って精留し、高純アルゴンを得るアルゴンの分離方法において、

高純アルゴン塔の凝縮器としてドライ式凝縮器を用い、下部塔の塔底よりも上方の棚段から抜き出した液化空気をドライ式凝縮器の寒冷源として供給することを特徴とするアルゴンの分離方法。

4. 下部塔の塔底よりも3段ないし5段上方の棚段から液化空気を抜き出すことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のアルゴンの分離方法。

5. 複精留塔の上部塔、粗アルゴン塔、脱酸塔のいずれか1以上を充填塔としたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のアルゴンの分離方法。

6. 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複式精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンを採取する粗アルゴン塔を有し、粗アルゴン塔の粗アルゴン凝縮器がドライ式凝縮器であり、

複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これをドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置。

7. 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンとする粗アルゴン塔と、この粗アルゴン塔で得られた粗アルゴンを導入し、精留して酸素を除去し脱酸アルゴンとする脱酸塔を有し、脱酸塔の凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置。

8. 空気を液化精留して酸素、窒素を採取する複精留塔と、この複精留塔の上部塔よりアルゴン含有酸素を抜き出し、これを精留して粗アルゴンとする粗アルゴン塔と、この粗アルゴン塔で得られた粗アルゴンを導入し精留して酸素を除去し脱酸アルゴンとする脱酸塔と、この脱酸塔で得られた脱酸アルゴンを導入して精留して高純アルゴンとする高純アルゴン塔を有し、高純アルゴン塔の凝縮器がドライ式凝縮器であり、複精留塔の下部塔の塔底よりも上方の棚段の液化空気を抜き出し、これを上記ドライ式凝縮器の冷媒流路に送る管路を設けたことを特徴とするアルゴンの分離装置。

9. 前記管路の液化空気の抜き出し位置が下部塔の塔底よりも3段ないし5段上方の棚段であることを特徴とする請求項6ないし8のいずれかに記載のアルゴンの分離装置。

10. 前記複精留塔の上部塔、粗アルゴン塔、脱酸塔、アルゴン塔、高純アルゴン塔のいずれか1以上が充填塔であることを特徴とする請求項6ないし8のいずれかに記載のアルゴンの分離装置。

図1

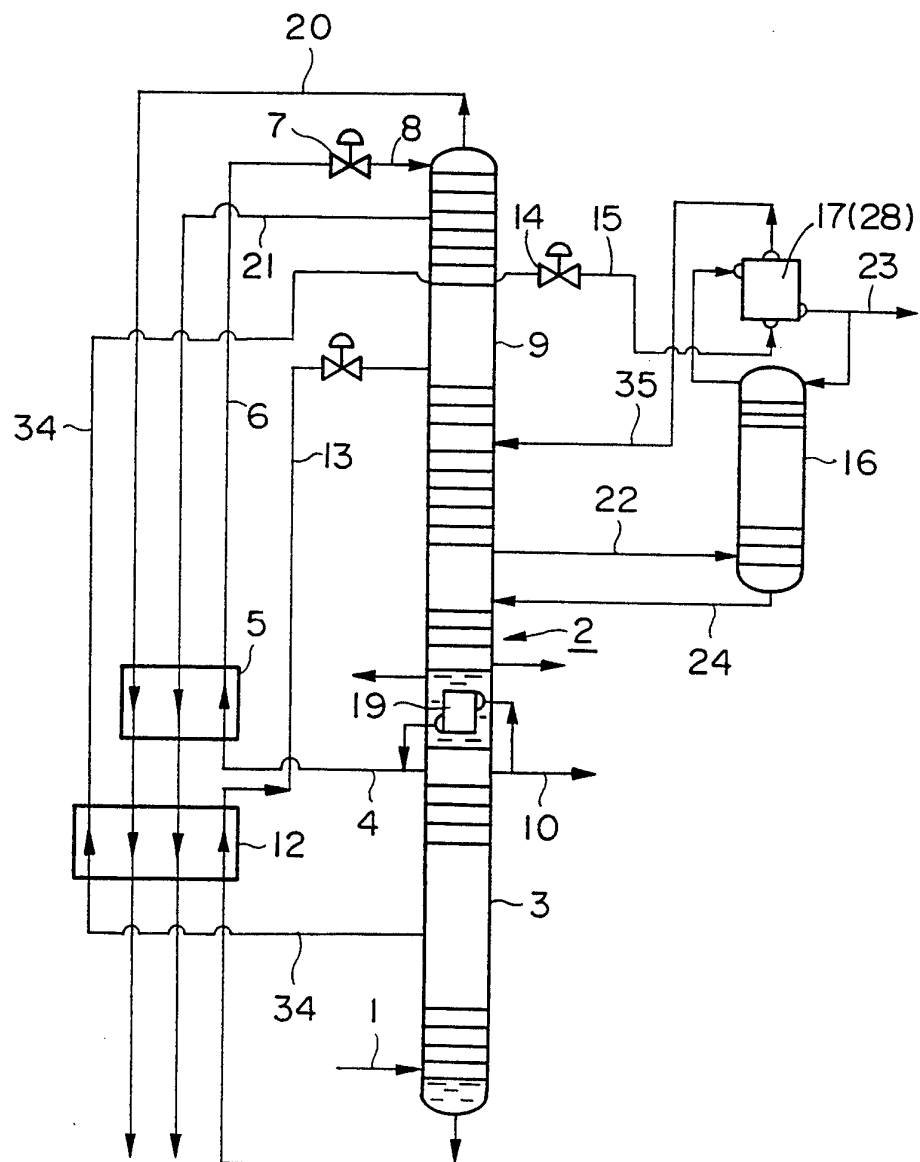


図2

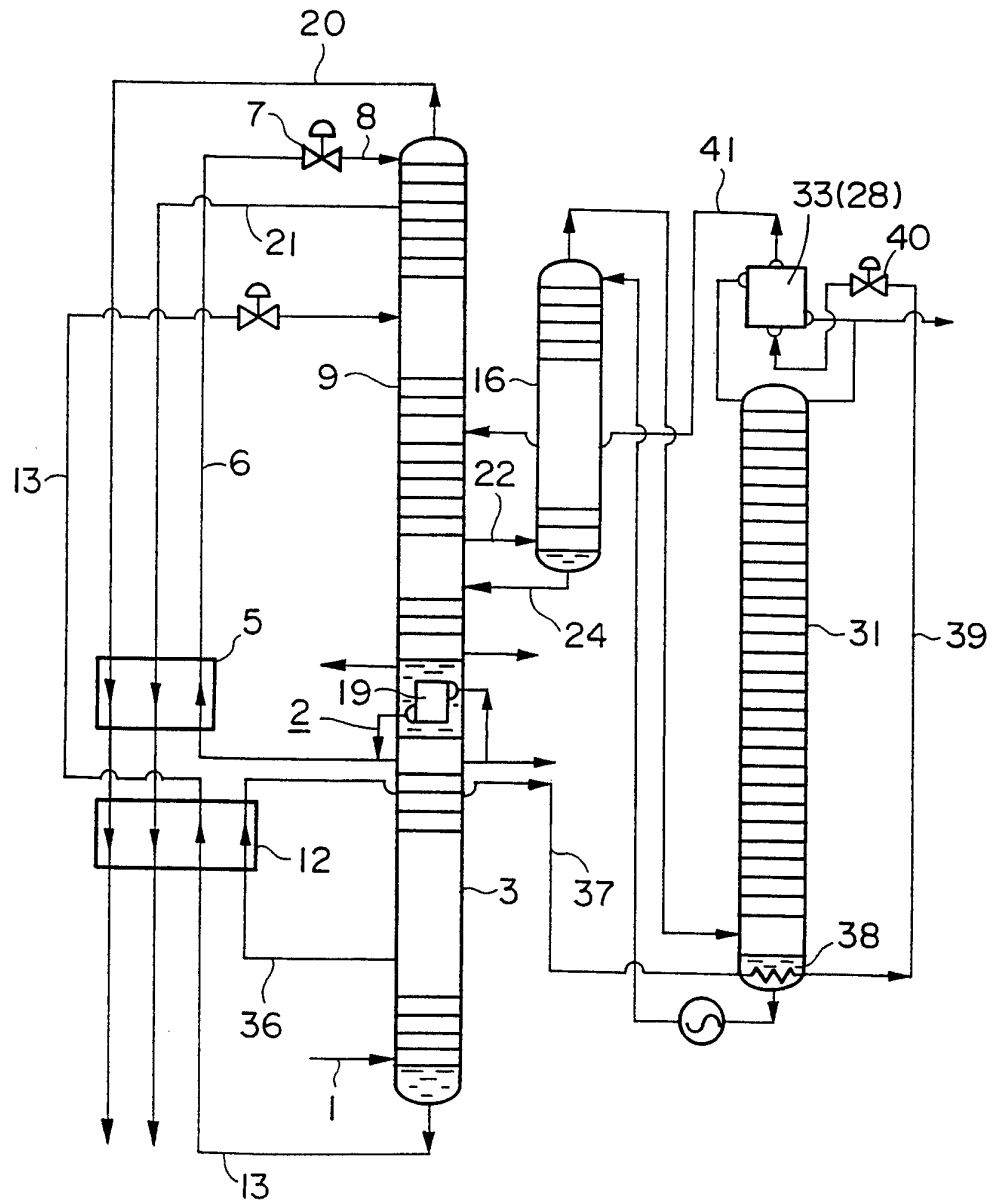


図3

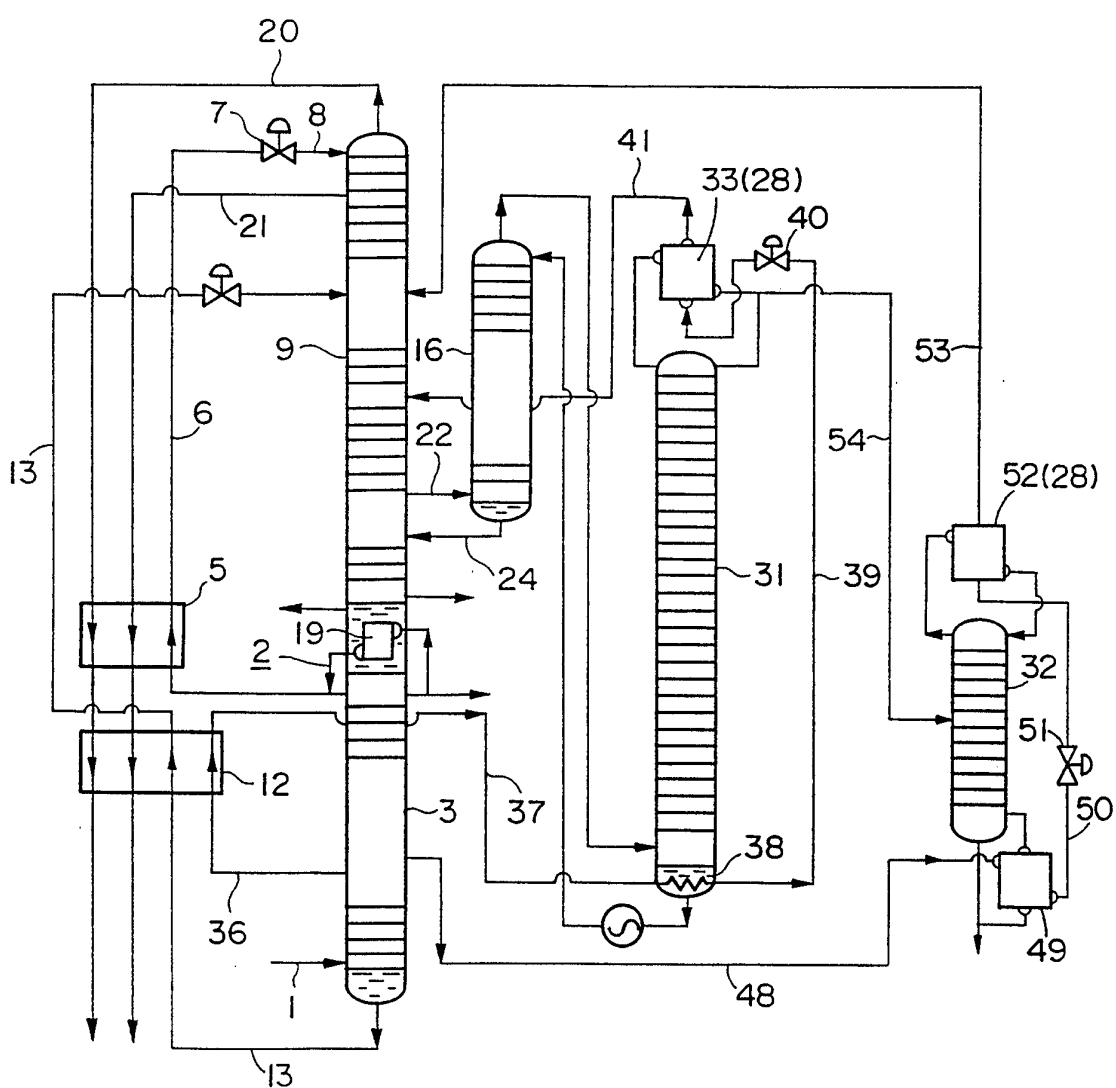


図4

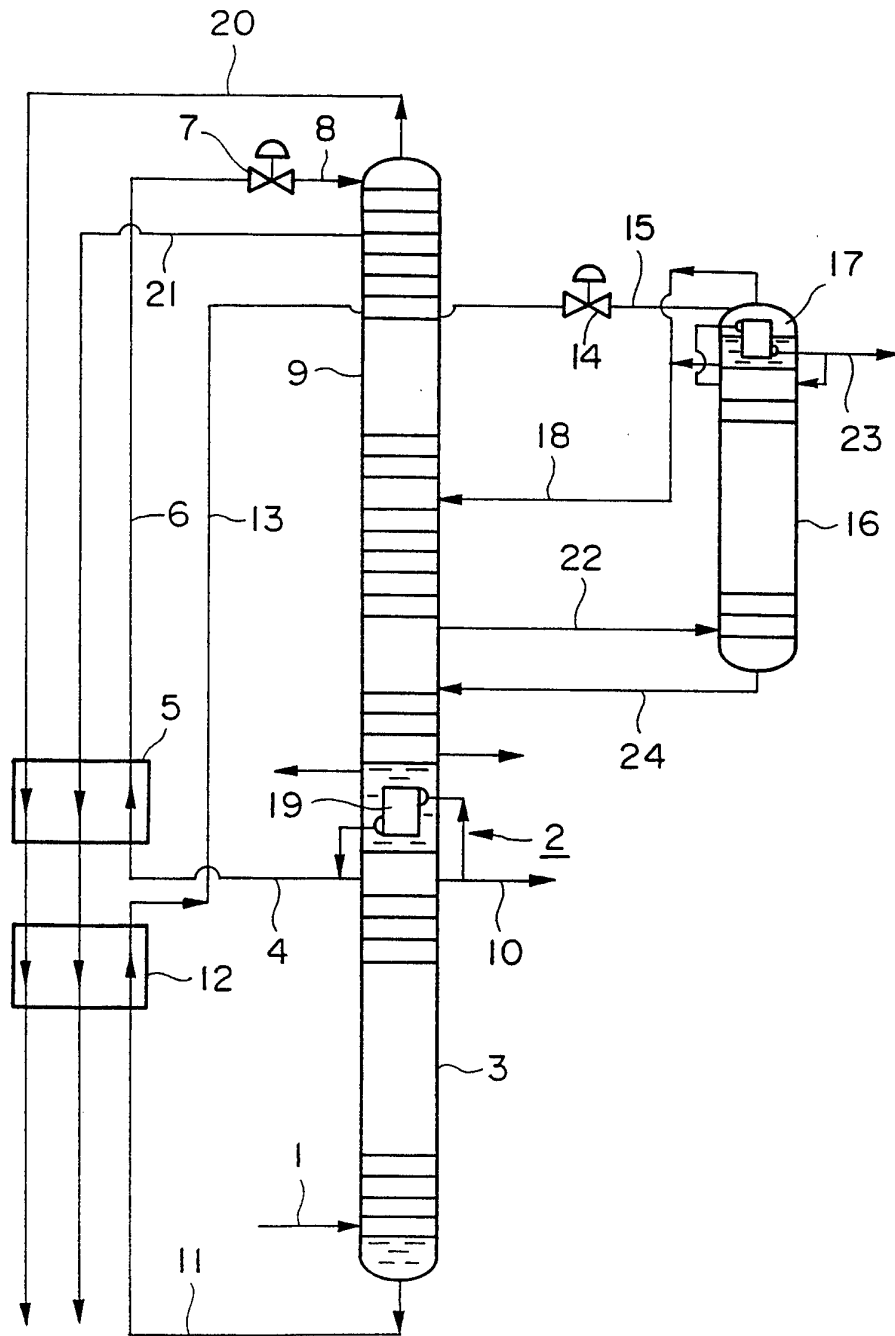


図5

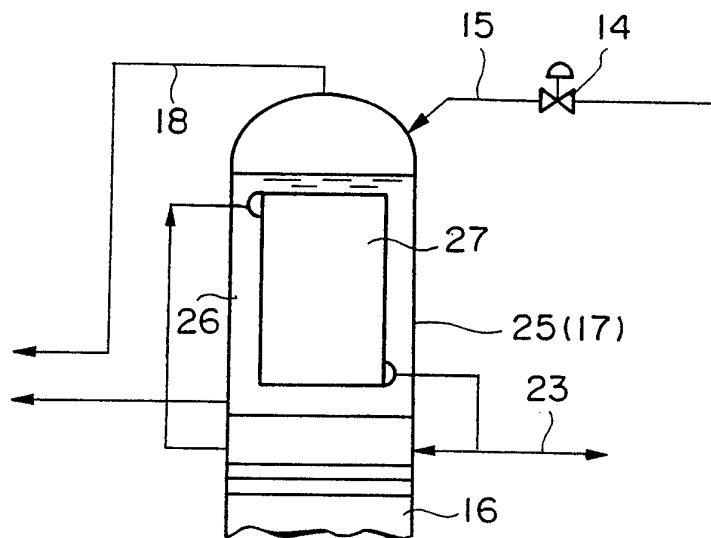


図6

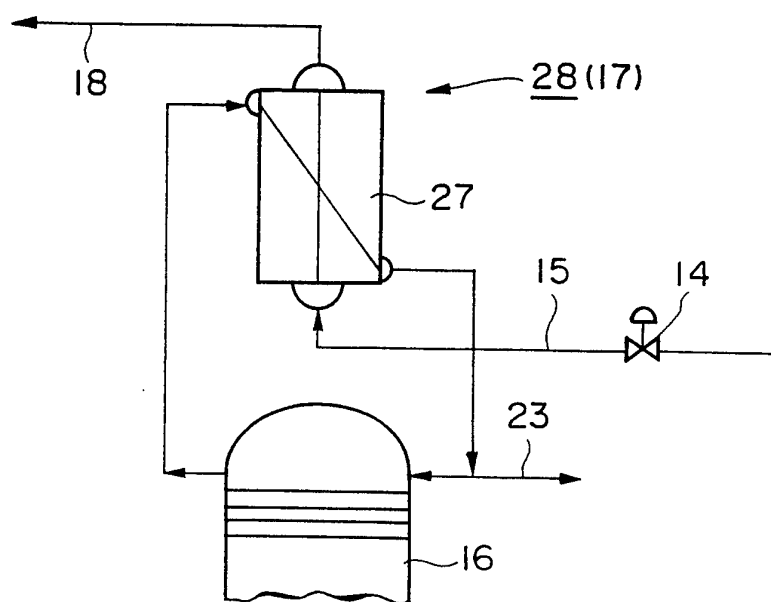
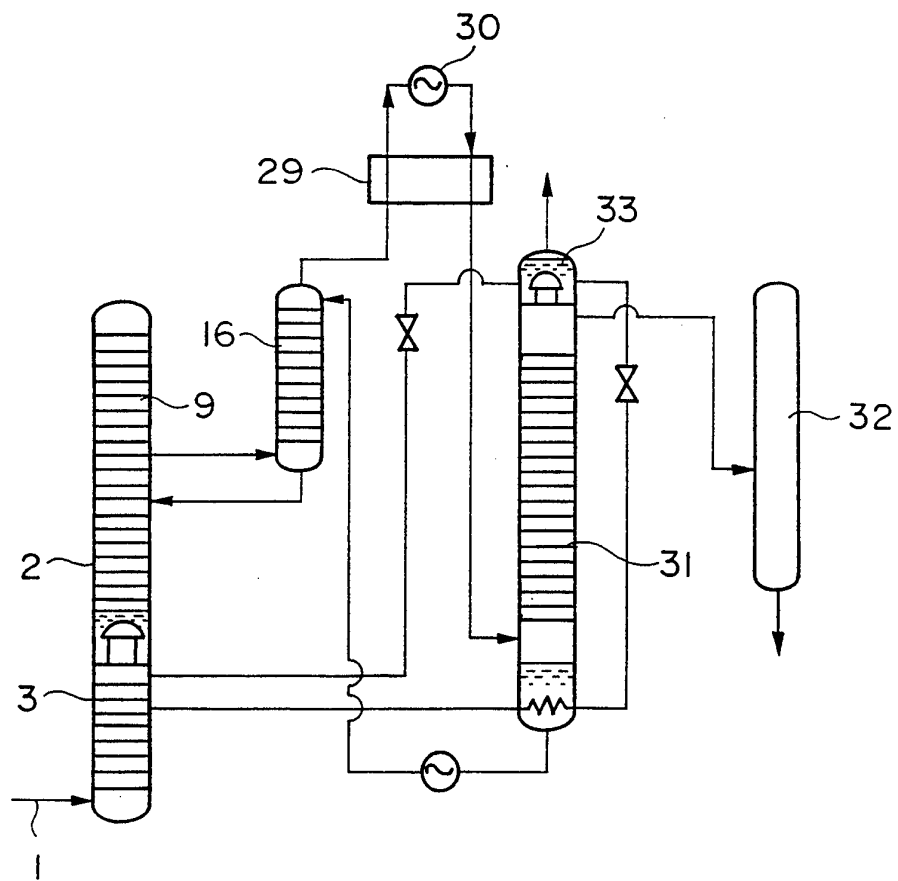


図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ F25J3/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ F25J3/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-42072, Y (Nippon Sanso K.K.), November 29, 1986 (29. 11. 86), Page 2, column 3, line 10 to column 4, line 28; Fig. 4 (Family: none)	1
X	JP, 64-90982, A (The BOC Group Inc.), April 10, 1989 (10. 04. 89), Page 4, upper right column, 6th line from the bottom to lower left column, line 5; Fig. 1 & US, 4784677, A & EP, 299751, A & DE, 3871004, G	1
A	JP, 52-41235, B (Nippon Sanso K.K.), October 17, 1977 (17. 10. 77) (Family: none)	2, 8, 9
A	JP, 6-109361, A (Nippon Sanso K.K.), April 19, 1994 (19. 04. 94), Page 5, column 7, lines 35 to 40 (Family: none)	2, 5, 8-10
A	US, 5255522, A (Air Products and Chemicals Incorporated),	1 - 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search September 17, 1996 (17. 09. 96)		Date of mailing of the international search report October 1, 1996 (01. 10. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	October 22, 1993 (22. 10. 93), Page 5, column 7, lines 41 to 49 JP, 1-244269, A (Air Products and Chemicals Inc.), September 28, 1987 (28. 09. 87) & EP, 321163, A	1 - 10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁸ F 2 5 J 3 / 0 4</p>		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁸ F 2 5 J 3 / 0 4</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1 9 2 6 - 1 9 9 6 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 1 9 9 6</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 61-42072, Y(日本酸素株式会社) 29 11月 1986(29. 11. 86)第2頁第3欄10行-同頁第4欄第28行, 第4図&ファミリーなし	1
X	JP64-90982, A(ザ・ビ・オー・シー・グループ・インコーポレイテッド) 10 4月 1989(10. 04. 89)第4頁右上欄下から6行-同頁左下欄第5行, 第1図&US, 4784677, A; EP, 299751, A; DE, 3871004, G	1
A	JP, 52-41235, B(日本酸素株式会社) 17 10月 1977(17. 10. 77)&ファミリーなし	2, 8, 9
A	JP, 6-109361, A(日本酸素株式会社) 19 4月 1994(19. 04. 94)第5頁第7欄第35-40行&ファミリーなし	2, 5, 8-10
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>1 7 . 0 9 . 9 6</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.10.96</p>	
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号 1 0 0</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>中村 泰三 印</p> <p>4 D 9 0 4 0</p> <p>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 2</p>	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5255522, A(Air Products and Chemicals Incorporated)22 10月 1993(22. 10. 93) 第5頁第7欄第41-49行	1-10
A	JP, 1-244269, A(エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレイテッド)28 9月 1987(28. 09. 87)&EP, 321163, A	1-10