(19) **RU** (11) **2 069 825** (13) **C1**

(51) МПК[6] **F 25 J 3/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5052175/06, 23.06.1992

(30) Приоритет: 24.06.1991 US 7-720.252

(46) Дата публикации: 27.11.1996

(56) Ссылки: Патент США N 5019144, кл. F 25 J 3/04, 1991.

(71) Заявитель:
Юнион Карбайд Индастриал Гэзиз Текнолоджи Корпорейшн (US)

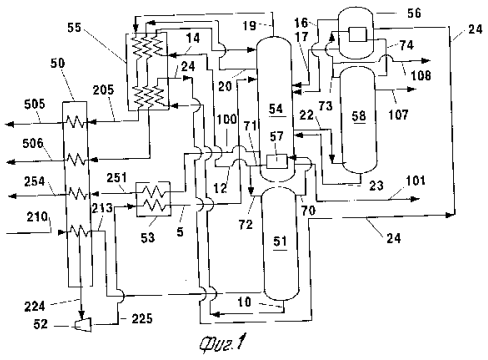
(72) Изобретатель: **Джон Ричард Бианчи[US], Дантэ Патрик Бонакуист[US], Ричард Амори Виктор[US]**

(73) Патентообладатель:
Юнион Карбайд Индастриал Гэзиз Текнолоджи Корпорейшн (US)

(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРГОНА, СВОБОДНОГО ОТ АЗОТА

(57) Реферат:

Использование: криогенная техника, в частности в установках получения аргона методом низкотемпературной ректификации. Сущность изобретения: для уменьшения концентрации азота в смеси аргона, азота и кислорода в колонне низкого давления, поддерживая при том концентрацию аргона, близкую к максимальному значению, средство для отвода жидкого потока соединено с колонной низкого давления в точке, расположенной, по крайней мере, пятью равновесными ступенями ниже ступени, на которой концентрация аргона в колонне максимальна. Набивка в колонне низкого давления расположена выше точки соединения средства для отвода жидкого потока. 6 з.п. ф-лы, 6 ил.



Фиг.1

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1

(19) **RU** (11) **2 069 825** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **F 25 J 3/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5052175/06, 23.06.1992

(30) Priority: 24.06.1991 US 7-720.252

(46) Date of publication: 27.11.1996

(71) Applicant:
Junion Karbajd Indastrial Gehziz Teknolodzhi Korporejshn (US)

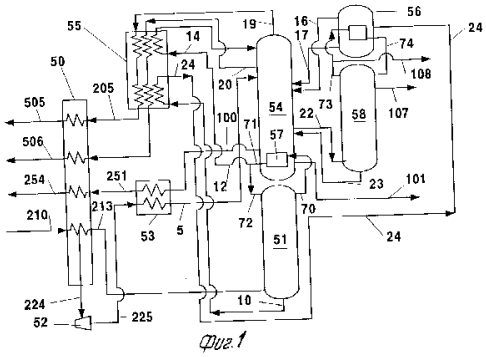
(72) Inventor: Dzhon Richard Bianchi[US], Danteh Patrik Bonakuist[US], Richard Amori Viktor[US]

(73) Proprietor:
Junion Karbajd Indastrial Gehziz Teknolodzhi Korporejshn (US)

(54) DEVICE FOR PRODUCTION NITROGEN-FREE ARGON

(57) Abstract:

FIELD: cryogenic engineering; plants for production of argon by low-temperature rectification. SUBSTANCE: to reduce concentration of nitrogen in mixture of argon, nitrogen and oxygen in low-pressure column maintaining concentration of argon close to maximum value, device for discharge of liquid flow is connected with low-pressure column at point below the stage where concentration of argon in column is maximum by at least five equilibrium stages. Packing in low-pressure column is located above point of connection of device for discharge of liquid flow. EFFECT: enhanced efficiency. 7 cl, 6 dwg



Фиг.1

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1

Изобретение относится к криогенному ректификационному устройству для получения аргона.

Целью изобретения является создание устройства для криогенной ректификации, позволяющего извлекать аргон, не содержащий азот, непосредственно из аргоновой колонной системы.

Устройство для получения аргона, свободного от азота, содержит сдвоенную систему колонн, содержащую колонну высокого давления и колонну низкого давления для разделения сырья, включающего аргон, азот и кислород, криогенной дистилляцией; средства для отвода жидкого потока из колонны низкого давления и пропускания этого потока в качестве аргонового колонного материала в аргоновую колонную систему; указанная колонна низкого давления имеет достаточное число равновесных ступеней, содержащих набивку выше точки, в которой производят отвод аргонового колонного материала из колонны низкого давления так, что отвод аргонового колонного материала из колонны низкого давления происходит по крайней мере, пятью равновесными ступенями ниже, где концентрация аргона в колонне низкого давления достигает максимума, а концентрация азота в аргоновом колонном материале составляет менее чем 50 частей на миллион; и средства для извлечения непосредственно из аргоновой системы колонн аргона с концентрацией азота, не превышающей 10 частей на миллион.

Термин "колонна", используемый в настоящем описании, означает дистилляционная или фракционирующая ректификационная колонна или зона, т. е. контактная колонна или зона, в которой жидкая или паровая фазы противотоком контактируют, в результате чего происходит отделение жидкой смеси, например, путем контактирования паровой и жидкой фаз на ряде вертикально разнесенных тарелок, установленных в колонне и/или на элементах насадки. (Справочник для инженеров-химиков. /Под ред. Р.Х.Перри и С.Х.Чилтона. МакГроу-Хилл Бук Компани, Нью-Йорк, 5-е изд. раздел 13, Б.Д.Смит и др. Дистилляция, с. 13 3, Процесс непрерывной дистилляции). Термин "двойная колонна", используемый в данном случае, подразумевает, что колонна с повышенным давлением находится своим верхним концом в теплообменном взаимодействии с нижним концом колонны с пониженным давлением (Рьюме. Разделение газов. Промышленное разделение воздуха. Оксфордский университет, 1949, часть VII).

Процессы контактного разделения пара и жидкости зависят от разницы давлений паров компонентов. Компонент с высоким давлением паров (более летучий и низкокипящий компонент) будет стремиться накапливаться в паровой фазе, в то время как компонент с низким давлением паров (менее летучий или высококипящий компонент) будет стремиться накапливаться в жидкой фазе. Под дистилляцией понимается процесс разделения, посредством которого при нагревании жидкой смеси можно концентрировать летучие компоненты в паровой фазе, а менее летучие компоненты в жидкой фазе. Под частичной конденсацией понимается процесс сепарации, в результате которого при охлаждении паровой смеси летучие компоненты концентрируются в жидкой фазе. Ректификация или непрерывная дистилляция является процессом сепарации, в котором сочетаются последовательные частичные испарения и конденсации, как это имеет место при противоточной обработке паровой и жидкой фаз. Противоточное контактирование паровой и жидкой фаз является адиабатическим процессом, он может включать интегральное или дифференциальное контактирование данных фаз. Устройства, реализующие процесс сепарации, использующие принципы ректификации для разделений смесей, часто называют ректификационными колоннами, дистилляционными колоннами или колоннами для фракционирования.

Термин "косвенный теплообмен", используемый в настоящем описании означает, что два потока сред приведены в теплообмен без физического контактирования или перемешивания.

Термин "насадка" означает любое сплошное или полое тело заданной формы и размеров, которое используется в качестве внутренних элементов колонны, обеспечивающих площадь поверхности, на которой имеет место массообмен на поверхности раздела пар-жидкость во время противотока двух фаз.

Термин "структурированная насадка" означает насадку, в которой отдельные элементы имеют специфическую ориентацию относительно друг друга и относительно оси колонны.

Термин "рандомная насадка" означает, что отдельные элементы насадки не имеют конкретной ориентации относительно друг друга и оси колонны.

Термин "аргоновая колонная система" означает, что в систему входит колонна и верхний конденсатор, в которых обрабатывается исходный материал, содержащий аргон, в результате чего получается продукт, в котором концентрация аргона больше его концентрации в исходном материале.

Термин "верхний конденсатор" означает теплообменное устройство, используемое для ожижения паров, поднимающихся от верхней части аргоновой колонны.

Термин "равновесная ступень" означает, что осуществляется процесс контактирования между паром и жидкостью, причем имеет место равновесие между отходящими паровым и жидким потоками.

На фиг. 1 представлена технологическая схема предпочтительного варианта реализации изобретения; на фиг.2 схема другого предпочтительного варианта; на фиг.3 графики концентрации компонента в одном типичном примере, полученным в обычной колонне пониженного давления; на фиг.4 часть графика, показанного на фиг. 3; на фиг.5 графики концентрации компонента в типичном примере колонны пониженного давления в соответствии с изобретением; на фиг.6 - часть графика, показанного на фиг.5.

Изобретение заключается в основном в модификации обычной колонны низкого давления двухколонной системы за счет добавления определенных равновесных ступеней над место ввода материала таким

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1

образом, чтобы на них осуществить дальнейшее отделение аргона от азота в колонне низкого давления, тем самым уменьшая концентрацию азота в питающем потоке аргоновой колонны и при этом незначительно снижая концентрацию аргона в нем.

Как показано на фиг.1, имеется подвод чистого сжатого воздуха 210, который охлаждается при прохождении через теплообменник 50 косвенным теплообменом с возвратными потоками. Полученный охлажденный поток 213 направляется в колонну 51, являющуюся колонной повышенного давления и двойной колонной системе и в которой поддерживается давление в диапазоне 70 95 фн/дм^2 абс. (4,9 6,7 кг/см абс.). Часть подаваемого воздуха 224 пропускают через трубохолодильник 52 для обеспечения охлаждения, а полученный расширенный поток 225 пропускают через теплообменник 53, в котором этот поток нагревает отходящий продукт, содержащий кислород. Полученный при этом поток воздуха 5 направляют в колонну 54, которая представляет собой колонну низкого давления в системе из двух колонн и в которой рабочее давление ниже, чем в колонне высокого давления, составляя 15 25 фн/дм^2 (1 1,75 кг/см^2).

В колонне 51 поступающий поток воздуха разделяется криогенно ректификацией на жидкость, обогащенную кислородом, и на пар, обогащенный азотом. Жидкость, обогащенную кислородом, извлекают из колонны 51 в виде потока 10, который пропускают частично через теплообменник 55, а полученный поток 24 пропускают в верхний конденсатор 56 аргоновой колонны, в котором он частично испаряется за счет косвенного теплообмена с конденсируемым паром, как это будет более подробно описано ниже. Полученную газообразную и жидкую среду, обогащенную кислородом, пропускают из конденсатора 56 в виде потоков 16 и 17, соответственно, в колонну 54.

Пар, обогащенный азотом, выводят из колонны 51 в виде потока 70 и направляют его в ребойлер 57, в котором он конденсируется за счет косвенного теплообмена с остатками, имеющимися в колонне 54. Полученная обогащенная азотом жидкость 71 делится на поток 72, который возвращается в колонну 51 в виде орошения, и на поток 12, который частично проходит через теплообменник 55, а затем в виде потока 14 направляется в колонну 54.

В колонне 54 различные поступающие материалы разделяются криогенной ректификацией на очищенный азот и кислород. Газообразный кислород извлекается из колонны 54 в виде потока 100, выходящего из зоны над ребойлером 57. После этого данный поток пропускают через теплообменник 53, а полученный поток 251 пропускают через теплообменник 50, а затем извлекают в виде газообразного кислорода 254. При необходимости жидкий кислород 101 можно выводить из колонны 54 из района ребойлера 57 в виде продукта. Этот продукт содержит кислород в концентрации по крайней мере 99,0

Газообразный азот извлекают из колонны 54 в виде потока 19, нагревая его в теплообменнике 55. Полученный поток 205 еще нагревается в теплообменнике 50, после чего его извлекают в виде газообразного азота 505, в котором концентрация кислорода менее 10 ppm. Отходы 20 выводят из колонны 54 из зоны ниже точки отвода азотного продукта, подогревая их в теплообменнике 55, а также теплообменнике 50, выводя из системы в виде потока 508. Этот поток отходов необходим для поддержания чистоты продукта в потоках кислорода и азота.

В обычной системе криогенного разделения воздуха, применяемой для извлечения аргона, жидкий поток выводят из колонны низкого давления в месте на несколько равновесных ступеней ниже точки (или в этой точке), где концентрация аргона максимальна. Этот поток направляют в аргоновую колонну для дальнейшей обработки. Остальная часть подводимого в аргоновую колонну потока в первую очередь представляет собой кислород, но в нем также содержится около 500 ppm азота. Желательно, чтобы концентрация азота была намного ниже в потоке, поступающем в аргоновую колонну. Этого можно добиться путем размещения отвода из колонны низкого давления в точке, расположенной значительно ниже обычного места отвода. Однако это не применяют, поскольку при этом неизбежно уменьшается концентрация аргона в материале, поступающем в колонну, в результате чего значительно уменьшается выход аргона, поскольку значительное количество аргона теряется в колонне низкого давления.

Результаты, полученные с использованием известных систем, показаны на фиг. 3 и 4, на которых представлены равновесные ступени в колонне низкого давления по вертикальной оси и молярная фракция жидкой фазы или концентрация аргона, азота и кислорода в колонне низкого давления по горизонтальной оси. Горизонтальные разделительные линии показывают зоны, в которых потоки вводятся в колонну или выводятся из нее. Линия 1 показывает вывод азотного продукта, линия 2 показывает выход отходов, линия 3 показывает ввод жидкости в колонну из верхнего конденсатора, линия 4 показывает место ввода пара из конденсатора в колонну, а также место ввода в нее турборасширенного воздушного потока, линия 5 показывает место вывода материала из колонны, а линия 6 показывает место вывода кислородного продукта. Концентрация аргона в колонне показана сплошной линией. Как видно, в обычных системах концентрация аргона достигает максимума в этом примере приблизительно 8,2 в районе равновесной ступени 38, а ввод материала в колонну делается на несколько ступеней ниже этой точки, т. е. на равновесной ступени 33, где концентрация аргона составляет около 7,6 Концентрация азота в материале, подаваемой в колонну, составляет приблизительно 500 ppm. Если отобрать материал из колонны низкого давления в месте значительно ниже точки максимума концентрации аргона, например, на равновесной ступени 20, то можно уменьшить концентрацию азота в материале, поступающем в аргоновую колонну, до значения менее 50 ppm. Однако это приведет к уменьшению концентрации аргона в материале, подаваемом в колонну,

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1

до значений менее 5 Таким образом, хотя чистота аргона будет улучшена, тем не менее уменьшение выхода аргона будет настолько значительным, что в конечном счете сделает такую процедуру неэффективной.

В изобретении было обнаружено, что если ввести дополнительные равновесные ступени в колонне низкого давления над местом вывода материала из аргоновой колонны, в которой имеется насадка вместо обычных тарелок, то можно поддержать значительную концентрацию аргона на большом количестве равновесных ступеней, при этом концентрация азота снижается.

Таким образом, теперь можно вывести материал из колонны низкого давления в месте значительно ниже точки максимума концентрации аргона, тем самым получая положительный эффект от снижения концентрации азота и не снижая концентрацию аргона. Материал выводят из колонны низкого давления в месте по меньшей мере на 5 равновесных ступеней ниже (предпочтительно по меньшей мере на 10 равновесных ступеней ниже) места максимальной концентрации аргона в колонне низкого давления. Концентрация азота при этом в материале не превышает 50 ppm, преимущественно менее 10 ppm и наиболее предпочтительно менее 1 ppm. Однако при этом концентрация в материале аргона все еще не падает менее приблизительно 7 Таким образом, материал содержит очень мало азота при значительном содержании аргона, обеспечивая эффективность его получения.

Изобретение проиллюстрировано на графиках (фиг.5 и 6), на которых представлены равновесные ступени в колонне низкого давления аналогично фиг.3. Разделительные линии 1, 2, 5 и 6 обозначают такие же места, которые были рассмотрены на фиг.3, т. е. линия 1 относится к азотному продукту, линия 2 - отходы, линия 5 материал аргоновой колонны, а линия 6 кислородный продукт. Вариант реализации изобретения, показанный на фиг.5 и 6, является предпочтительным, в котором линия 3 показывает место, в котором турборасширенный воздух вводят в колонну, а линия 4 указывает место, где пар и жидкость из верхнего конденсатора вводят в колонну. Таким образом, в этом предпочтительном варианте турборасширенный воздух подают в колонну на ступени выше подвода жидкости из конденсатора, причем пар и жидкость поступают из конденсатора в колонну на одной и той же равновесной ступени. Это также показано на фиг.1.

Как показано на фиг. 5 и 6, при реализации изобретения концентрация аргона составляет около 7,7 В этом месте концентрация азота составляет около 2000 ppm. Однако при движении по колонне вниз концентрация аргона остается практически постоянной или падает очень незначительно. Это противоположно существующей практике, когда концентрация аргона падает значительно. Однако, хотя концентрация аргона остается относительно постоянной, концентрация азота значительно снижается, поэтому имеется возможность расположить место вывода продукта из колонны на равновесной ступени 33, где концентрация азота меньше 50 ppm. В этом месте концентрация аргона все еще превышает 5 составляя приблизительно 7,2

Снижение концентрации азота с незначительным уменьшением концентрации аргона происходит следующим образом. Когда тарелки используются для массообмена в колонне пониженного давления и выпуска потоков продуктов, процесс разделения воздуха проходит при давлении, близком к атмосферному, причем степень сепарации в колонне низкого давления лимитируется количеством орошения, поступающего от колонны высокого давления независимо от количества используемых в верхней колонне тарелок. Увеличение количества тарелок выше некоторого значения не приводит к повышению сепарации. Обычно содержание азота в материале, выходящем из колонны, составляет приблизительно 500 ppm максимальном выходе аргона. Оптимизация числа ступеней, размещение мест ввода и вывода, расходов ввода и вывода может привести к снижению концентрации азота в материале, выходящем из колонны, но при этом также снижается выход аргона. Если используется насадка для массообмена в колонне пониженного давления, то степень сепарации в колонне низкого давления можно увеличить по сравнению с уровнем, когда используются тарелки. Это происходит за счет увеличения расхода орошения, поступающего из колонны высокого давления, а также повышения оросительной испаряемости в колонне низкого давления за счет более низкого среднего рабочего давления в колонне. Количество равновесных ступеней в части колонны низкого давления выше выхода аргона можно увеличить, что осуществимо и экономически выгодно с использованием тарелок, обеспечивая дальнейшее отделение азота от аргона и кислорода.

При реализации изобретения может использоваться структурированная или рандомная насадка в колонне низкого давления между сечением, в котором концентрация аргона близка к максимальной, и сечением вывода потока аргона из колонны. Структурированная насадка выгоднее, поскольку при этом повышается эффективность сепарации.

Поскольку определенные равновесные ступени над местом вывода аргона из колонны содержат набивку, то также некоторые или все другие равновесные ступени в колонне низкого давления могут при необходимости снабжаться набивками.

Аргоновый колонный материал 22 (фиг. 1), содержащий по меньшей мере 5 аргона и преимущественно, по крайней мере 7 аргона, но не более чем 50 ppm азота, остальное кислород, выводится из колонны 54 и направляется в колонну 58, в которой он разделяется криогенной ректификацией на жидкость, обогащенную кислородом, и обогащенный кислородом пар, в котором отсутствует азот. Понятие "свободный от азота" означает, что содержание азота не более, чем 10 ppm, предпочтительно не более чем 5 ppm азота, наиболее предпочтительно не более чем 2 ppm азота. Жидкость, обогащенную кислородом, выводят из колонны 58 и возвращают в колонну 54 в виде потока 23. Пар, обогащенный аргоном, можно

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1

извлекать непосредственно из аргоновой колонной системы в виде аргонового продукта, не содержащего азот, 107. Аргон, не содержащий азот, можно извлекать в жидком виде, например, из конденсатора 56.

Некоторую часть пара, обогащенного аргоном, направляют в виде потока 73 из колонны 58 в верхний конденсатор 56, в котором этот пар конденсируется в результате косвенного теплообмена с частично испаренной жидкостью, обогащенной кислородом, как это было описано выше. Полученный поток жидкости 74 можно извлекать в виде аргонового продукта, не содержащего азот. При необходимости часть 108 потока 73 можно отводить в качестве отходов, содержащих аргон. При этом можно еще более снизить концентрацию азота в аргоновом продукте. Если применяется такой поток отходов, содержащих аргон, то его выводят из аргоновой колонной системы в месте по крайней мере на одну равновесную ступень выше точки извлечения аргонового продукта из системы.

С помощью изобретения можно получить и отводить непосредственно из аргоновой колонной системы продукт, не содержащий азот, исключая использование последующей стадии извлечения азота. При необходимости можно использовать настоящее изобретение для получения в промышленных масштабах очищенного аргона, т. е. аргона, содержащего азот и кислород с малыми концентрациями, непосредственно из аргоновой колонной системы. Это осуществляется путем введения большого количество равновесных ступней, в основном используют около 150 ступеней между местом отвода жидкости, обогащенной кислородом, и местом отвода аргонового продукта, получая при этом аргоновый продукт, концентрация кислорода в котором не превышает 10 ppm. При использовании такой процедуры равновесные ступени в аргоновой колонне преимущественно должны содержать набивку. При этом получается очищенный аргон, в котором концентрация азота и кислорода не превышает 2 ppm, причем продукт отводят непосредственно из аргоновой колонной системы.

На фиг. 2 представлен другой вариант реализации изобретения, в котором конденсатор для орошения заменяет часть колонны выше потока 107 в варианте, показанном на фиг. 1. На фиг.2 схематично показана часть процесса в упрощенном виде, причем обозначения одинаковых элементов соответствуют фиг.1. Функционирование этих одинаковых элементов не поясняется снова. При использовании системы, показанной на фиг.2, пар, обогащенный аргоном, направляют в верхний конденсатор 56, в котором он частично конденсируется за счет косвенного теплообмена с жидкостью, обогащенной кислородом 24. Остальную часть пара выводят из аргоновой колонной системы в качестве отходов 76, а полученную жидкость 77 возвращают в колонну 58 в качестве орошения. Часть 78 жидкого потока 77, содержащего аргон, извлекают непосредственно из аргоновой колонной системы в виде продукта в жидком виде, не содержащего азот. В этой части потока 75 можно выводить свободный от азота продукт в паровой фазе дополнительно или вместо потока 78. Данный вариант можно также применять вместе с описанной выше удлиненной аргоновой колонной для получения рафинированного парового и/или жидкого аргонового продукта непосредственно из аргоновой колонной системы.

В тех случаях, когда используется поток аргоносодержащих отходов, как показано на фиг.1 и 2, этот поток можно возвращать обратно в процесс сепарации, проходящий в двойной колонной системе, исключая потери аргона, который имеется в этом потоке отходов.

Изобретение было описано подробно применительно к конкретным вариантам его реализации, однако возможны и другие варианты. Например, охлаждение установки может осуществляться с помощью турборасширения, в котором происходит расширение продукта поток отходов вместо расширения подаваемого воздуха, или источник охлаждения может быть внешним в виде подачи жидкого азота или жидкого кислорода.

Формула изобретения:

1. Устройство для получения аргона, свободного от азота, содержащее колонны высокого и низкого давления для криогенной дистилляции сырья, включающего аргон, азот и кислород, аргоновую колонную систему, имеющую аргоновую колонну и средство отвода аргона, и средство для отвода жидкого потока из колонны низкого давления в аргоновую колонную систему, причем колонна низкого давления имеет равновесные ступени, содержащие набивку, отличающееся тем, что средство для отвода жидкого потока соединено с колонной низкого давления в точке, расположенной по крайней мере пятью равновесными ступенями ниже ступени, на которой концентрация аргона в колонне максимальна, а набивка расположена выше точки соединения средства для отвода жидкого потока с колонной низкого давления.

2. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что набивка выполнена структурированной.

3. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что набивка выполнена рандомной.

4. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что аргоновая колонная система снабжена средством для удаления потока отходов, соединенным с аргоновой колонной в точке, расположенной по крайней мере одной равновесной ступенью выше точки соединения средства отвода аргона.

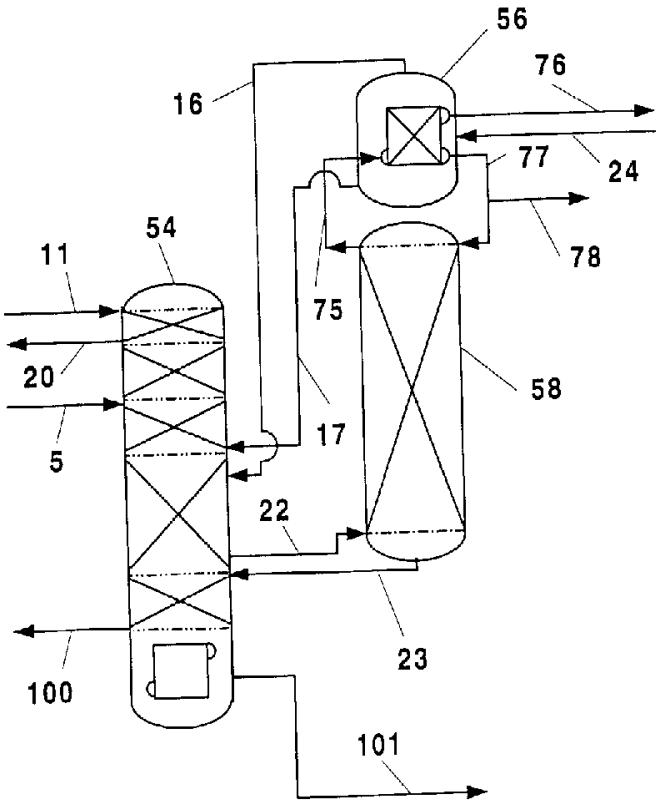
5. Устройство по п. 4, отличающееся тем, что средство для удаления потока отходов сообщено с колонной низкого давления через аргоновую колонну.

6. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что аргоновая колонна содержит по крайней мере 150 равновесных ступеней.

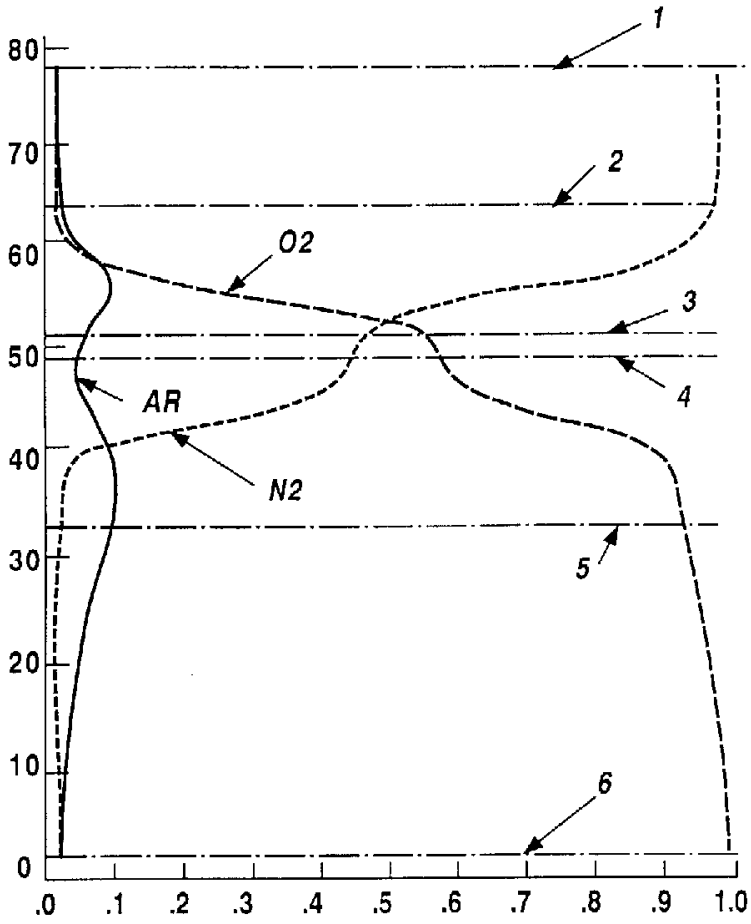
7. Устройство по п. 6, отличающееся тем, что равновесные ступени аргоновой колонны содержат набивку.

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1



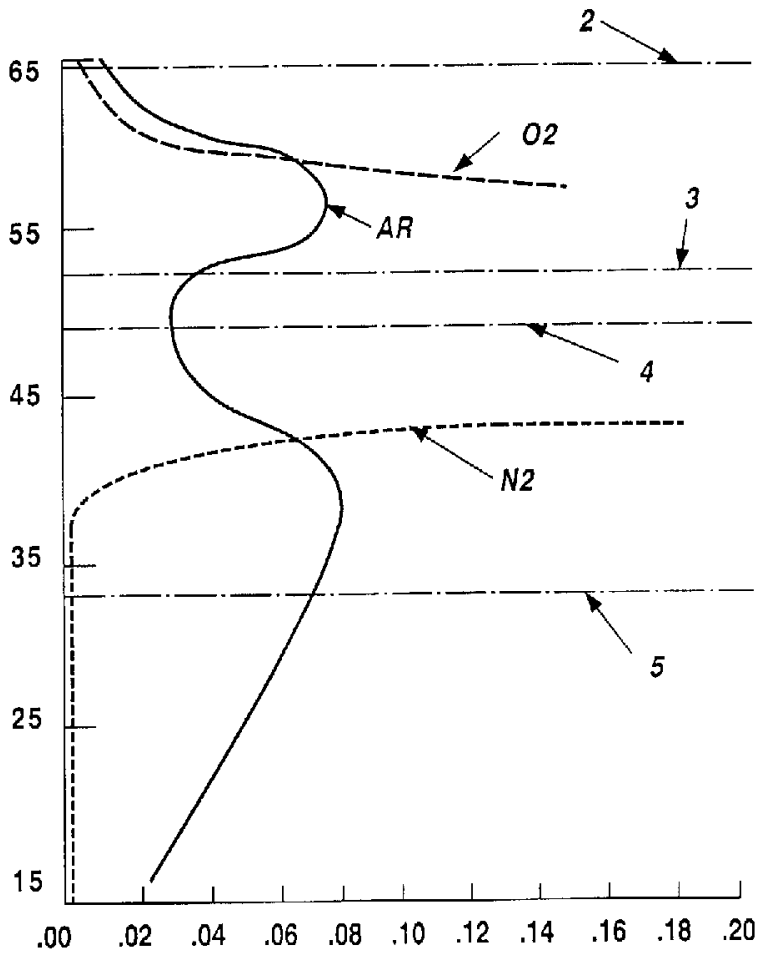
Фиг.2



Фиг.3

RU 2069825 C1

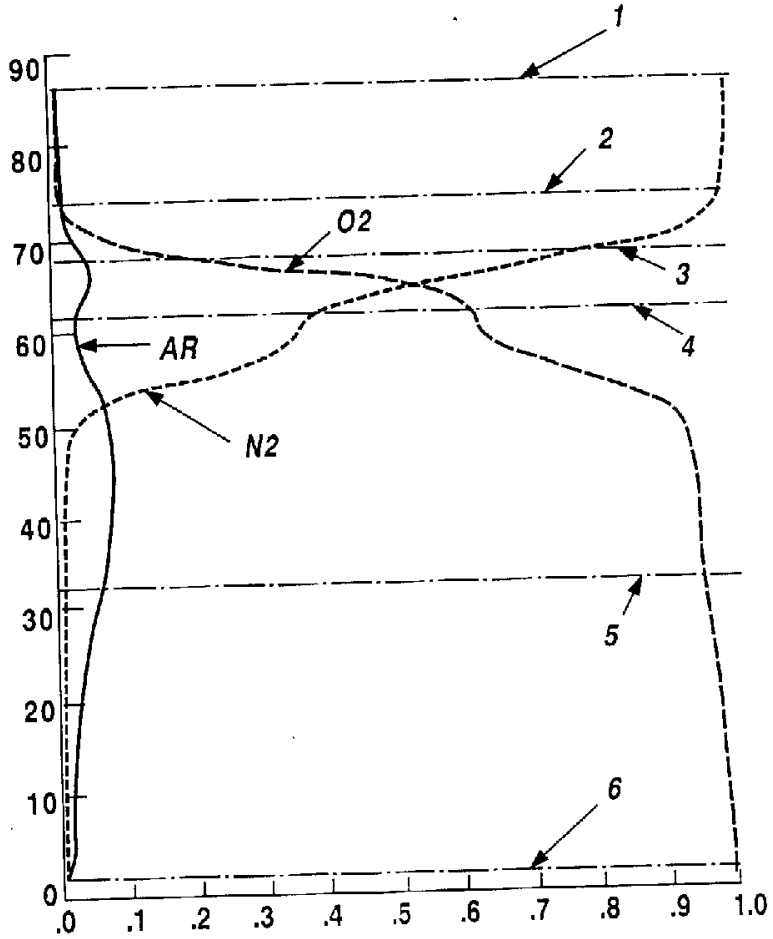
RU 2069825 C1



Фиг.4

RU 2069825 C1

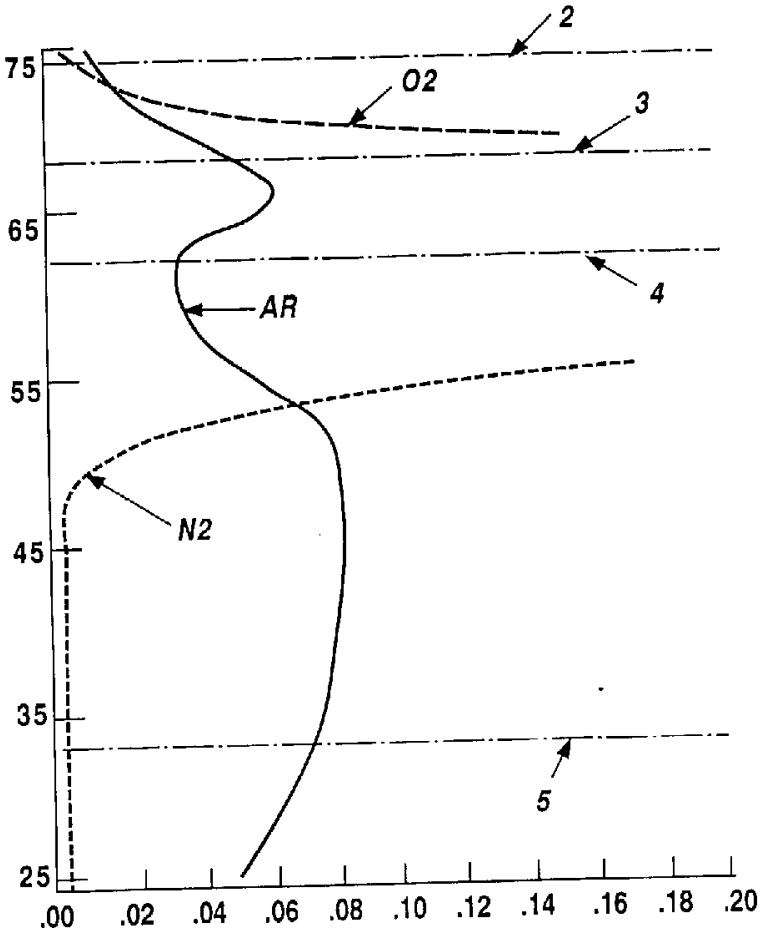
RU 2069825 C1



Фиг.5

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1



Фиг.6

RU 2069825 C1

RU 2069825 C1