

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 20486 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9920039**

(51) MPK⁶: **F25J 3/04**

(22) Datum prijave: **05.05.1999**

(45) Datum objave: **31.08.2001**

(86) Mednarodna patentna prijava:
05.05.1999 WO PCT/EP99/03079

(30) Prednostna pravica:
26.05.1998 DE 19823526

(87) Objava mednarodne patentne prijave:
WO 99/61853, 02.12.1999

(72) Izumitelji: **HAHN Erich, D-82547 Eurasburg, DE;**
ROHDE Wilhelm, D-81476 Muenchen, DE;
VOIT Juergen, D-86938 Schondorf, DE

(73) Nosilec: **LINDE GAS AKTIENGESELLSCHAFT,**
Seitnerstrasse 70, D-82049 Hoellriegelskreuth, DE

(74) Zastopnik: **PATware d.o.o., Jurčkova cesta 17, 1000 Ljubljana, SI**

(54) POSTOPEK ZA PRIDOBIVANJE KSENONA

(57) Izum zadeva postopek za pridobivanje ksenona in eventualno tudi kriptonu iz vložka tekočega kisika (LOX), do kakršnega se pride v kriogeni napravi za razgrajevanje zraka (LZA) pri rektifikaciji zraka, večinoma kot produkt usedline nizkotlačnega stolpca, in sicer s ksenonom (Xe), kriptonom (Kr) in ogljikovodiki (CxHy) v majhni koncentraciji in nekako 99 mol % kisikom (O₂), pri čemer se LOX-vložek dovede 1. koloni, kisik LOX-vložka se večinoma z inertnim plinom separira in pridobi v vršnem plinu, medtem ko

se iz usedline 1. kolone inertni plin z malo O₂ in skoraj celotna količina CxHy, Kr in Xe odvede v tekočem stanju. Značilno za izum je, da se tekočinski odvod dovaja drugi koloni brez predhodne katalitične in/ali adsorpcijske odstranitve CxHy. Kr-frakcija se pridobi kot vršni plin 2. kolone in Xe-frakcija se odvede iz usedline 2. kolone. Postopek se lahko uporabi v napravi za pridobivanje Xe in/ali Kr v napravi za razgrajevanje zraka (LZA). Naprava je lahko nameščena v prevoznem zabojniku.

SI 20486 A

Postopek za pridobivanje ksenona

Izum zadeva postopek za pridobivanje ksenona in eventualno tudi kriptonu iz vložka tekočega kisika (LOX), do kakršnega se pride v kriogeni napravi za razgrajevanje zraka (Luftzerlegungsanlage- LZA) pri rektifikaciji zraka, večinoma kot proizvod usedline (Sumpfprodukt) nizkotlačnega stolpca, in sicer s ksenonom (Xe), kriptonom (Kr) in ogljikovodiki (C_xH_y) v majhni koncentraciji in nekako 99 mol% kisikom (O_2), pri čemer se LOX-vložek dovede 1. koloni, kisik LOX-vložka se večinoma z inertnim plinom loči in se v vršnem plinu (Kopfgas) pridobi medtem ko se iz usedline 1. kolone inertni plin z malo O_2 in skoraj celotna količina C_xH_y , Kr in Xe odvede v tekočem stanju.

Ločevanje oz. separacija (Abstrippen) kisika s pomočjo argona v ločevalni (separacijski) koloni (Strippkolonne) je poznano iz M. Streich, P. Daimler "Gewinnung von Edelgasen in Luft- und Ammoniakanlagen". Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft 37 (1975). S temi ukrepi ostaja vsebnost kisika pri koncentriranju ogljikovodikov skupaj s kriptonom in ksenonom izpod meje vžiga reakcije ogljikovodika s kisikom.

Nadomestilo kisika v takšni ločevalni koloni z dušikom je predmet patenta US 4 401 448.

V obeh postopkih se nato vsaj velik delež ogljikovodikov adsorpcijsko ali katalitično odstrani s temu sledečo adsorpcijo reakcijskega produkta vode in ogljikovega monoksida. Za to potrebna naprava je potrošna. Kontinuirani pogon se lahko omogoči le z izmeničnima polnitvijo in regeneracijo vsaj dveh adsorbentov, pri čemer se mora vklopiti procesni tok s C_xH_y v presledkih na vsakokrat

regeneriranem adsorbentu.

Naloga izuma je torej prikazati postopek, ki je enostaven in lahko obratuje brez preklapljanja procesnega toka.

Ta naloga se po izumu reši s postopkom z značilnostmi iz zahtevka 1. Oblikovanje izuma je predmet podzahtevkov.

Karakteristično za izum je, da se tekočinski odvod brez predhodne katalitične in/ali adsorpcijske odstranitve C_xH_y dovaja 2. koloni, Kr-frakcija se pridobi kot vršni plin 2. kolone in Xe-frakcija se odvede iz usedline 2. kolone.

V Kr-frakciji se nahajajo razen Kr sami sestavni delci z vreliščem nižjim od Xe, posebno metan. Če se ta Kr-frakcija zavrže in se samo za velikostni red manjša Xe-frakcija nadalje predeluje za pridobivanje ekonomsko pomembnega ksenona, se procesno-tehnična poraba znatno omeji. To opraviči pri majhnih napravah odpoved možnega pridobivanja kriptonu iz Kr-frakcije. V enem od nadalje opisanih oblik postopka pa se lahko pridobi tudi kripton na enostavni način kot dodatni proizvod.

Inertni plin se lahko napaja iznad usedline 1. kolone.

Inertni plin se lahko odvzema iz LZA na licu mesta (vor Ort) in lahko vsebuje predvsem dušik in/ali argon.

Z LZA na licu mesta odpade na ta način potrebna zagotovitev inertnega plina. Če vsebuje inertni plin argon, se lahko v LZA iz vršnega plina 1. kolone argon pridobiva nazaj.

LOX-vložek se lahko odvzema iz na licu mestu razpoložljive naprave LZA. Neugodnejše je LOX-vložek za pridobivanje ksenona transportirati.

LOX-vložek se lahko napaja v vrhu oz. glavi (Kopf) kolone

ali na nekaterih krožnikih (Boden) izpod vrha 1. kolone.

Pritisk LOX-vložka se lahko po potrebi s primerno napravo prilagodi pritisku v vrhu 1. kolone. Tako se lahko v odvisnosti od za ločevanje uporabljenega inertnega plina nastavi optimalni pogonski tlak 1. kolone.

Usedlina 1. kolone se lahko ogreva z indirektno toplotno izmenjavo. Za ogrevanje se lahko uporabi električni grelec ali procesni tok LZA na licu mesta. Postopek z električnim grelcem je neodvisen od pogona LZA, v drugem primeru se prihranijo izdatki za tok.

Vrh 1. kolone se lahko ugodno ohlaja s pomočjo direktne ali indirektno toplotne izmenjave.

V primeru uporabe dušika kot inertnega plina se lahko za ohlajanje vrha 1. kolone uporablja tekoči dušik. Tekoči dušik je tudi na lokacijah brez LZA lahko zagotovljiv.

Tekočinski odvod iz 1. kolone lahko napaja, eventualno prednostno po povišanju tlaka, na mestu nekaj krožnikov izpod kondenzatorjev, vrh 2. kolone. Povišanje tlaka je lahko v primeru neugodnih primesi ogljikovodikov smotrno v izogib izpada trdnih snovi.

Xe-frakcija iz usedline 2. kolone se lahko napaja v sredinskem delu med vrhom in usedlino 3. kolone in čisti Xe-proizvod odvaja na vrhu 3. kolone. S približno 99,999 mol% ksenona se lahko ta proizvod vsaj delno direktno trži ali pa se eventualno na nekem drugem mestu dodaja proizvodnji ksenona v najčistejši obliki.

Kr-frakcija se lahko napaja iz vrha 2. kolone v sredinskem delu med vrhom in usedlino 4. kolone in čisti Kr-proizvod se lahko odvaja iz usedline 4. kolone. Analogno čistemu Xe-proizvodu se lahko čisti Kr-proizvod z 99,999 mol%

kriptona direktno trži in/ali dodaja proizvodnji kriptona v najčistejši obliki.

Vrh 2. in/ali 3. in/ali 4. kolone se lahko ohlaja vsaka s svojim ustreznim fluidom, n.pr. iz LZA na licu mesta, in usedlina 2. in/ali 3. in/ali 4. kolone se lahko ogreva vsaka na svoj način z indirektno toplotno izmenjavo s fluidom ali z električnim grelcem.

Postopek po tem izumu se lahko uporabi za pridobivanje ksenona in/ali kriptona v napravi LZA.

Naprava za pridobivanje ksenona in/ali kriptona je lahko nameščena v kakšnem prevoznem zabojniku. To omogoča po eni strani posebno enostavno montažo na napravo LZA, po drugi strani pa se lahko takšna naprava uporabi tudi kot mobilna naprava za več LZA. V tem primeru je samo potrebno, da se LOX-vložek iz LZA vmesno skladišči in se ob priložnosti v mobilni napravi predela. To prihrani obsežne Transporte LOX-vložka, ki vsebuje samo približno 400 mol ppm ksenona.

Izum je s pomočjo ene od izvedbenih oblik na sliki podrobneje razložen.

Slika kaže po izumu čisto rektifikacijsko pridobivanje ksenona brez katalitičnega ali adsorpcijskega odstranjevanja C_xH_y .

Pridobivanje ksenona je prikazano na sliki shematsko v obliki stikalne sheme. LOX-vložek 1 se vloži v vrh 1. kolone 2. Ta 1. kolona služi v glavnem izmenjavi kisika z inertnim plinom. V izvedbi, prikazani na sliki, se kot inertni plin odvzema iz sosednje na sliki neprikazane LZA plinasti dušik 3 in se iznad usedline z njim napaja 1. kolona 2. Za reduciranje potrebne količine dušika se lahko usedlina 1. kolone 2 ogreva (na sliki ni prikazano). Delovni tlak 1. kolone 2 se ravna pretežno po porabljenem

inertnem plinu. Pritisk LOX-vložka 1 se prilagaja temu delovnemu pritisku. Tok preostanka plina 4 v vrhu 1. kolone 2 vsebuje dušik, kisik in sledi metana in kriptona, medtem ko vsebuje odvzeta tekočina usedline 5 v glavnem dušik, malo kisika (manj kot 5 mol%), C_xH_y , Kr in Xe. Majhna vsebnost kisika se poveča tako, da molsko količinsko razmerje med plinastim dušikom 3 in LOX-vložkom 1 ne pade izpod približno 5,0.

Tekočina usedline 5 1. kolone 2 se dovaja 2. koloni 6 na mestu nekaj krožnikov izpod kondenzatorjev v vrhu. V izogib izpada trdne snovi se lahko v primeru potrebe pritisk toka 5 poviša na optimalno vrednost pogonskega pritiska kolone 6. V 2. koloni 6 se pridobiva Kr-frakcija 7 z lahkohlapljivim deležem toka 5 in Xe-frakcija 8 s težkohlapljivim deležem toka 5. Kr-frakcija 7 se v plinasti obliki odvzema vrhu in Xe-frakcija 8 se v tekoči obliki odvzema usedlini 2. kolone.

Xe-frakcija 8 iz 2. kolone 6 se napaja v sredinskem delu 3. kolone 9 in tok preostalega plina 10, ki vsebuje težkohlapljive ogljikovodike iz Xe-frakcije 8, se odvaja tekoč iz usedline 3. kolone. Čisti Xe-proizvod 11 se pridobiva v tekočem stanju v vrhu 3. kolone.

Kr-frakcija 7 iz 2. kolone 6 se ali obravnava kot preostanek plina ali se (kot je na sliki prikazano) v sredinskem delu 4. kolone 12 napaja in tok preostalega plina 13 s pretežnim deležem dušika in preostalega kisika ter metana se odvaja v plinasti obliki v vrhu 4. kolone 12 in čisti Kr-proizvod 14 se odvaja v usedlini 4. kolone 12 v tekoči obliki.

Kondenzatorji 15 v vrhu 2., 3. in 4. kolone 6, 9, 12 se ohlajajo s svojim vrelišču prilagojeno uparljivo tekočino ali s primernim enofaznim hladilnim tokom po potrebi iz sosednje LZA.

Ogrevanje 16 2., 3., 4. kolone 6, 9, 12 se vrši z indirektno toplotno izmenjavo s pomočjo električnega grelca ali primerne fluida, po potrebi iz sosednje LZA.

V neki drugi obliki postopka po izumu se ogreva usedlina 1. kolone 2 z indirektno toplotno izmenjavo z električnim grelcem ali primernim fluidom 17 in vrh 1. kolone 2 se ohlaja z direktno ali indirektno toplotno izmenjavo (na sliki je črtkano prikazano ogrevanje s fluidom 17 in direktna toplotna izmenjava za ohlajanje vrha 1. kolone 2 s pomočjo tekočega dušika 18).

Primer 1

Številčni primer modelnega izračuna ene od oblik postopka po izumu brez hlajenja vrha 1. kolone je prikazan v tabeli 1. 98,8 mol% Xe znaša čistost doseženega čistega Xe-proizvoda in 98,1 mol% čistega Kr-proizvoda. Xe-izplen znaša 97,0 % in Kr-izplen 67,0 %, vsakokrat v odnosu na LOX-napajalni tok 1.

Primer 2

Za obliko kot v primeru 1, vendar z ogrevanjem usedline in hlajenjem vrha 1. kolone z uvajanjem tekočega dušika 18, so v tabeli 2 podani ustrezni procesni podatki. Dosežena je čistost ksenona 99,97 mol% in čistost kriptona 99,9 mol%. Izplen ksenona, v odnosu na LOX-napajalni tok 1 znaša 99,8 % in izplen kriptona 96,3 %.

Tabela 2

Tok	Temp. K	Pritisk bar	Koli- cina Nm ³ /h	N ₂ %	O ₂ %	CH ₄ %	Kr %	Xe %	C ₂ H ₄ %	C ₂ H ₆ %	C ₃ H ₈ %	Faza
1	90,0	4,8	298,8	-	99,1	0,4	0,4	0,04	0,002	0,05	0,01	2
3	95,0	5,0	1112,8	99,999	0,001	-	-	-	-	-	-	1
4	99,1	4,8	967,9	71,09	28,87	0,03	0,0046	-	-	-	-	1
5	93,9	4,8	524,4	96,373	3,17	0,17	0,22	0,023	0,0011	0,029	0,005 ₇	2
7	94,2	4,5	524,1	96,430	3,17	0,17	0,22	-	-	-	-	1
8	209,1	4,5	0,30	-	-	0,00012	0,0094	39,24	1,959	49,0	9,79	2
10	195,6	1,6	0,187	-	-	-	-	0,29	3,213	80,42	16,07 ₆	2
11	170,9	1,4	0,12	-	-	0,00029	0,024	99,972	0,0035	-	-	2
13	93,6	4,5	522,9	96,644	3,182	0,174	-	-	-	-	-	1
14	143,0	4,6	1,16	-	-	0,154	99,845	0,0008 ₄	-	-	-	2
18	84,0	5,0	80,7	100,0	-	-	-	-	-	-	-	2

Faza : 1 = plinasta, 2 = tekoca

Jey

Patentni zahtevki

1. Postopek za pridobivanje ksenona in eventualno tudi kriptonona iz vložka tekočega kisika (LOX), do kakršnega se pride v kriogeni napravi za razgrajevanje zraka (LZA) pri rektifikaciji zraka, večinoma kot produkt usedline nizkotlačnega stolpca, in sicer s ksenonom (Xe), kriptonom (Kr) in ogljikovodiki (C_xH_y) v majhni koncentraciji in nekako 99 mol% kisikom (O_2), pri čemer se LOX-vložek dovede 1. koloni, kisik LOX-vložka se z inertnim plinom večinoma loči in se v vršnem plinu pridobi, medtem ko se iz usedline 1. kolone inertni plin z malo O_2 in skoraj celotna količina C_xH_y , Kr in Xe odvede v tekočem stanju, označen s tem, da se tekočinski odvod brez predhodne katalitične in/ali adsorpcijske odstranitve C_xH_y dovede v 2. kolono, da se pridobi Kr-frakcija kot vršni plin v vrhu 2. kolone in da se Xe-frakcija odvede iz usedline 2. kolone.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da se inertni plin napaja iznad usedline 1. kolone.
3. Postopek po zahtevku 2, označen s tem, da se inertni plin odvzema iz LZA na licu mesta.
4. Postopek po zahtevku 2 ali 3, označen s tem, da vsebuje inertni plin v glavnem dušik in/ali argon.
5. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da se LOX-vložek odvzema na licu mesta iz LZA.
6. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da se LOX-vložek napaja v vrhu ali na mestu nekaj krožnikov izpod vrha 1. kolone.
7. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da se pritisk

LOX-vložka po potrebi s primerno napravo prilagodi pritisku v vrhu 1. kolone.

8. Postopek po zahtevku 1. **označen s tem**, da se usedlina 1. kolone ogreva z indirektno toplotno izmenjavo.
9. Postopek po zahtevku 8. **označen s tem**, da se za ogrevanje uporabi električni grelec ali procesni tok naprave LZA na licu mesta.
10. Postopek po zahtevku 1, **označen s tem**, da se vrh 1. kolone ohlaja z direktno ali indirektno toplotno izmenjavo.
11. Postopek po zahtevku 10. **označen s tem**, da se v primeru uporabe dušika kot inertnega plina za ohlajanje vrha 1. kolone uporablja tekoči dušik.
12. Postopek po zahtevku 1. **označen s tem**, da se tekočinski odvod iz 1. kolone. eventualno po povišanju tlaka, napaja v vrh 2. kolone na mestu nekaj krožnikov izpod kondenzatorjev v vrhu.
13. Postopek po zahtevku 1, **označen s tem**, da se Xe-frakcija iz usedline 2. kolone napaja v sredinskem delu med vrhom in usedlino 3. kolone in da se čisti Xe-proizvod odvaja iz vrha 3. kolone.
14. Postopek po zahtevku 1, **označen s tem**, da se Kr-frakcija napaja iz vrha 2. kolone v sredinskem delu med vrhom in usedlino 4. kolone in da se čisti Kr-proizvod odvaja iz usedline 4. kolone.
15. Postopek po enem od zahtevkov 12. 13 ali 14. **označen s tem**, da se vrh 2. in/ali 3. in/ali 4. kolone ohlaja vsaka s svojim ustreznim fluidom. n.pr. iz LZA na licu mesta.

16. Postopek po enem od zahtevkov 12, 13 ali 14, označen s tem, da se usedlina 2. in/ali 3. in/ali 4. kolone ogreva vsaka posebej z indirektno toplotno izmenjavo s fluidom ali z električnim grelcem.
17. Uporaba postopka po enem od zahtevkov 1 do 16 v napravi za pridobivanje ksenona in/ali kriptona v LZA.
18. Uporaba po zahtevku 17 z napravo za pridobivanje ksenona in/ali kriptona, nameščeno v prevoznem zabojniku.



