

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 477**

51 Int. Cl.:

C01B 23/00 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

F25J 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2014** **PCT/US2014/019225**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO14134383**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014** **E 14709861 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 2961687**

54 Título: **Método y aparato de producción de argón**

30 Prioridad:

01.03.2013 US 201361771468 P
27.02.2014 US 201414192003

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
10 Riverview Drive
Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

HOWARD, HENRY, E.;
KECHAGIA, PERSEFONI, E.;
BARRRETT, PHILIP, A. y
HANDLEY, JAMES, R.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 750 477 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y aparato de producción de argón

5 **Campo de la invención:**

La presente invención se refiere a un método y aparato para producir argón en que el argón se separa del aire dentro de una planta de separación de aire criogénica que tiene una columna de argón. Una corriente de argón líquida se produce de la planta de separación de aire que posteriormente se purifica eliminando las impurezas de oxígeno en un lecho adsorbente. Más especialmente, la presente invención se refiere a un método y aparato tal en el que el lecho adsorbente se opera según un proceso de adsorción por cambio de temperatura en el que el lecho adsorbente se mantiene a una temperatura reducida que es suficiente para evitar la vaporización de la corriente de argón líquida mediante intercambio de calor indirecto con un refrigerante y durante la regeneración del lecho adsorbente, el argón líquido residual contenido en el lecho adsorbente se reintroduce en la planta de separación de aire criogénica y se recupera de esta forma.

15 **Antecedentes de la invención:**

El aire se suele separar en un sistema de destilación de doble presión (basado en dos columnas). En este proceso, el aire se comprime a una presión elevada (+ 5,5 bares), se prepurifica, se enfría, y se envía a una sección de rectificación de nitrógeno a presión moderada donde el aire alimentado se destila en un espacio superior vapor/líquido rico en nitrógeno y un líquido inferior (calderín) enriquecido en oxígeno. Estas corrientes de líquido enriquecido posteriormente se subenfrian, se despresurizan y se alimentan a un sistema de destilación a baja presión (casi ambiente) donde el líquido del calderín rico en oxígeno se fracciona adicionalmente en un producto de cola prácticamente puro en oxígeno y uno o varios productos de cabeza adicionalmente enriquecidos en nitrógeno y/o una corriente de residuo.

El argón constituye una pequeña parte del aire ambiente (0,93 %). Sin embargo, tiene un elevado valor unitario. En consecuencia, su recuperación desde el sistema de tipo doble columna es frecuentemente deseable. El argón se puede recuperar del sistema de doble columna mediante la extracción de una corriente rica en argón procedente de la parte superior de la columna cerca de la sección de lavado del nitrógeno con arrastre de aire. La corriente rica en argón se dirige después a una sección de rectificación de argón donde el argón se produce en el espacio superior. La carga de condensación del espacio superior se transmite de forma típica a al menos una parte de las corrientes de cola de la columna ricas en oxígeno (antes de su introducción en la columna de destilación primaria a baja presión). El argón se puede producir directamente por destilación "de múltiples etapas" hasta puridades comerciales del líquido (~1 ppm O₂, ~180 etapas) o bien hasta puridades intermedias (1 a 2 %, ~50 etapas) y posteriormente se refina mediante oxidación catalítica (que utiliza hidrógeno de forma típica).

Las plantas de separación de aire modernas utilizan casi exclusivamente la destilación multietapa para la producción de argón de alta pureza. Sin embargo, dichos sistemas suelen alcanzar alturas de columna/caja fría mayores de 61+ m (200+ pies). En consecuencia, se incurre en gastos considerables para conseguir una elevada pureza (columnas divididas, múltiples secciones en la caja fría, bombas de reflujo/retorno de líquido). Esta situación es aún más compleja en plantas de separación de aire grandes donde los puntos de redistribución para las corrientes alimentadas y extraídas suelen consumir aún más altura. Existe la necesidad de acortar de forma muy importante la columna de destilación de argón sin volver al uso de la combustión catalítica (y la complejidad y costes de operación asociados). La invención sujeta se dirige a la parte económicamente más débil de la destilación argón-oxígeno. La mitad superior de la columna de argón sirve para eliminar menos del 1 % del oxígeno contenido en la alimentación a la columna de argón. Puesto que el coste de la destilación es proporcional al logaritmo de la pureza, se incurre en un coste (y altura) sustancial para conseguir 1 ppm de O₂ en el argón.

Se han producido integraciones dentro del estado de la técnica entre las plantas de separación de aire y adsorbentes en un intento de eliminar los costosos sistemas de acondicionado posteriores para eliminar el oxígeno y el nitrógeno del argón. Por ejemplo, en la patente US-4.717.406, un proceso de adsorción en fase líquida en donde una alimentación procedente de una planta criogénica se dirige a un sistema de adsorción. El sistema de adsorción sirve para purificar el gas licuado antes de introducirlo en un tanque de almacenamiento de líquido. Las aplicaciones objetivo incluyen la eliminación de agua y CO₂ de gases de calidad para electrónica (p. ej., LO₂). El método de regeneración descrito es el cambio de temperatura. La patente US-5.685.172 detalla un proceso destinado a la eliminación de trazas de oxígeno (y de CO) de una variedad de gases inertes. El proceso también indica un procesamiento de líquido directo, y el argón se cita como fluido de ejemplo. Óxidos de metal (CuO, MnO₂) se detallan como adsorbentes de oxígeno. La regeneración se lleva a cabo mediante el uso de un gas reductor (H₂) a una temperatura baja (150-250 °C). El uso de un gas reductor dificulta la integración entre los lechos adsorbentes y las plantas de separación de aire porque el gas reductor no se fabrica en la planta de separación de aire, sino que se debe conseguir para regenerar los adsorbentes. De manera más importante, durante la regeneración del adsorbente, los fluidos ricos en argón se saldrán del proceso. La patente US-7.501.009 detalla un proceso de adsorción cíclico para la purificación de argón. El proceso se puede hacer funcionar a una temperatura criogénica mientras se procesa el argón en bruto en estado gaseoso. Las zeolitas se indican como posibles adsorbentes para una pressure swing adsorption (adsorción con cambio de presión - PSA). El gas de regeneración se devuelve a la columna de rectificación de argón-oxígeno. El problema con este tipo de integración es que requiere la inclusión de un compresor de argón en bruto (y el consiguiente consumo de

energía eléctrica). Por último, la patente US-5.601.634 describe una integración en la que tanto el nitrógeno como el oxígeno contenido en el argón se eliminan en lechos adsorbentes. El problema con este tipo de integración es que el vapor se debe volver a licuar dando como resultado un aumento en el consumo de energía eléctrica.

5 En el documento EP 0 514 163 A2 se describe un proceso para la producción de argón de alta pureza que comprende:

(a) recuperar una corriente secundaria enriquecida en argón desde un sistema de destilación para separación del aire criogénico;

10 (b) hacer pasar dicha corriente secundaria enriquecida en argón a una columna de argón lateral y retirar de la misma una corriente de argón en bruto que contiene menos de 0,8 % en moles de oxígeno;

(c) hacer pasar dicha corriente de argón en bruto a un sistema de purificación que comprende un sistema de adsorción criogénico para la eliminación del nitrógeno y la eliminación del oxígeno mediante adsorción física, poniendo en contacto en primer lugar la corriente de argón en bruto con un tamiz molecular adecuado para la adsorción preferente del nitrógeno y a continuación con un tamiz molecular adecuado para la adsorción preferente de oxígeno, realizándose dicha adsorción física esencialmente exenta de refrigeración; y,

20 (d) retirar de dicho sistema de purificación una corriente de dicho argón de alta pureza

En el documento US 5 784 898 A se describe un proceso para la preparación de un fluido criogénico en el estado líquido de alta pureza, tal como argón líquido, helio líquido o nitrógeno líquido de alta pureza, prácticamente exento de al menos una de las impurezas que contiene. El fluido criogénico en el estado líquido a purificar se pone en contacto con un adsorbente que permite la adsorción de al menos una de las impurezas, y el fluido criogénico se recupera en el estado líquido de alta pureza. Se mantiene el enfriamiento de al menos una proporción del adsorbente con fluido criogénico purificado en el estado líquido durante al menos una parte de la duración de una etapa de detención que separa un ciclo de purificación del ciclo de purificación siguiente.

30 Como se explicará, entre otras ventajas, la presente invención proporciona una integración en la que una corriente líquida rica en argón producida mediante la separación de argón del aire en una planta de separación de aire se purifica con un adsorbente para permitir que el líquido purificado se almacene de forma convencional y que se pueda integrar fácilmente con una planta de separación de aire.

Resumen de la invención

35 La presente invención proporciona un método para producir un producto de argón líquido purificado como se define en la reivindicación 1. Debe entenderse que el lecho adsorbente sometido al ciclo alternante podría ser un lecho adsorbente de un ciclo con múltiples lechos adsorbentes operados en una secuencia fuera de fase y que la invención tal como se define en las reivindicaciones está prevista para cubrir dicho ciclo de múltiples lechos adsorbentes y no está limitada al uso de un único lecho adsorbente.

Las realizaciones preferidas de dicho método se definen en las reivindicaciones dependientes.

45 La invención sujeto tiene varias ventajas respecto a los procesos de refinado de argón actuales y propuestos. A diferencia del enfoque actual de destilación "en multietapas" para el refinado del argón, el uso de un sistema de adsorción de líquido híbrido reducirá en gran medida el espacio de refrigerante total. Con respecto a las anteriores redistribuciones del procesamiento de argón en fase líquida de la técnica anterior, los gases/líquidos de regeneración se recuperan mediante el uso de la infraestructura de destilación criogénica existente. Esto es un elemento fundamental de viabilidad económica puesto que el valor del argón líquido contenido en los depósitos es fundamental para el funcionamiento económico. Con respecto a los procesos de adsorción de gases de la técnica anterior, no se necesita compresión del gas alimentado. Además, al procesar directamente el argón líquido, el tamaño asociado del equipo/recipientes se reduce en gran medida. De esta forma, la presente invención proporciona ventajas inherentes de coste y de funcionamiento respecto de la técnica anterior.

Breve descripción de los dibujos

50 Aunque la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que se dirigen específicamente a la materia sujeto que el Solicitante considera como su invención, se cree que la invención se comprenderá mejor cuando se estudia junto a los dibujos adjuntos en los que la única figura es un diagrama esquemático de flujo de proceso de un aparato para llevar a cabo un método según la presente invención.

Descripción detallada

65 En referencia a la Figura 1, se ilustra una planta 1 de separación de aire que se ha integrado con un sistema 2 de purificación de argón. El equipo sujeto está, de forma típica, dentro de un espacio cerrado aislado (o caja fría - no se muestra). El aire de entrada, mediante una corriente 10 de aire comprimida y prepurificada se separa en

fracciones ricas en oxígeno y nitrógeno en columnas 14 y 24 de destilación a alta y baja presión. El argón se separa en una columna 50 de argón para producir argón líquido que tiene impurezas de oxígeno. Una corriente 60 de argón líquida impura compuesta por parte del argón líquido producido en la columna 50 de argón se purifica en el sistema 2 de purificación de argón para producir un producto 92 de argón líquido purificado.

Se debe indicar que las columnas 14 y 24 de destilación a alta y baja presión y la columna 50 de argón representan columnas de destilación en las que el vapor y el líquido entran en contacto en contracorriente para realizar una separación gas/líquido basada en la transferencia de materia entre las respectivas corrientes de alimentación. Las columnas 14, 24 y 50 utilizarán preferiblemente un relleno (estructurado o aleatorio) o bandejas o combinaciones de los mismos (como es conocido en la técnica). Aunque no se ilustra, pero como entenderá un experto en la técnica, el aire de entrada se comprime en un compresor de aire principal y posteriormente se prepurifica en una unidad de prepurificación para eliminar contaminantes de alto punto de ebullición del aire. Dicha unidad tiene lechos de adsorbentes para adsorber dichos contaminantes y el vapor de agua y el dióxido de carbono y, posiblemente también, hidrocarburos. Además, se pueden añadir otras columnas a esta configuración base con el fin de refinar adicionalmente el argón y/o para recuperar gases raros como kriptón y xenón.

Más específicamente, la corriente 10 de aire comprimido prepurificado ("AIRE BP"), resultado de la compresión y prepurificación del aire, como se ha descrito anteriormente, se enfría casi hasta saturación dentro de un intercambiador 12 de calor primario o principal y posteriormente se dirige a la base de la columna 14 de destilación de alta presión. La columna 14 de destilación de alta presión funciona a una presión en el intervalo de 5,0 a 6,0 bares. Una corriente 16 de aire a alta presión ("AIRE AP") también se alimenta al intercambiador 12 de calor principal. Esta corriente se genera comprimiendo adicionalmente parte del aire después de haber sido comprimido y purificado. Después de atravesar principalmente el intercambiador 12 de calor principal, una parte de esta corriente 18 se expande con trabajo en una turbina de 20 a una presión en el intervalo de 1,1 a 1,5 bares. La corriente 22 de salida resultante se introduce a continuación en un punto intermedio de la columna 24 a baja presión. Se debe indicar que el trabajo de expansión se puede utilizar para otro servicio de compresión o utilizarse para generar energía eléctrica. La fracción de aire remanente a alta presión se enfría adicionalmente y se condensa dentro del intercambiador 12 de calor principal para producir una corriente 26 de aire líquida. En general, la corriente 26 de aire líquida a alta presión resultante saldrá a una temperatura comprendida en el intervalo de 98,0 a 103,0 K. La corriente 26 de aire líquida a alta presión se divide a continuación en dos partes, 28 y 32. La parte 28 se dirige mediante la válvula 30 y al interior de la columna 14 de alta presión. La parte 32 restante se expande a través de la válvula 34 al interior de la columna 24 de baja presión. En general, la corriente 16 de aire de alta presión total constituirá de 30,0 a 40,0 % del aire total que entra en la planta. De esta fracción, probablemente entre un 5,0 % y el 15,0 % se expandirá, dividiéndose las fracciones restantes entre las columnas 14 y 24 de alta y baja presión.

Dentro de la columna 14 de alta presión, el aire líquido expandido y el aire gaseoso se separan en una corriente de cabeza rica en nitrógeno (carcasa) y colas ricas en oxígeno (calderín). La condensación del gas de cabeza/nitrógeno se realiza mediante la introducción de una corriente 35 de vapor rica en nitrógeno en un condensador principal 36. El calor latente de condensación se transmite al fluido de las colas (ricas en oxígeno) de la columna 24 de baja presión. La corriente 37 líquida rica en nitrógeno resultante se divide a continuación. Una parte 38 sirve a la columna 14 de reflujo mientras que la corriente 39 líquida restante del plato se dirige a la columna 24 de baja presión como reflujo. Una corriente 68 líquida del calderín, que se analiza a continuación en la memoria, compuesta por las colas líquidas de la columna 14 de alta presión y la corriente 38 de reflujo se enfrían contra el nitrógeno de calentamiento derivado de la columna 24 dentro del subenfriador/intercambiador 40 de calor. Una corriente 41 de producto de nitrógeno líquida compuesta de una parte de la corriente 39 de reflujo se puede tomar como producto a través de la válvula 42 y se envía a un almacenamiento adecuado (no se muestra). La fracción sustancial del líquido remanente del plato contenido en la corriente 39 de reflujo sirve como reflujo de la columna 24 de baja presión tras purgado mediante la válvula 43.

Dentro de la columna 24 de baja presión, el líquido del calderín, el aire líquido y el nitrógeno del plato se separan adicionalmente en una corriente de cabeza rica en nitrógeno y en colas líquidas ricas en oxígeno (de forma típica con más del 99,5 % de pureza). La corriente 78 de nitrógeno de cabeza se calienta en el subenfriador/intercambiador 40 de calor y en el intercambiador 12 de calor principal. De forma alternativa, se pueden extraer dos corrientes de nitrógeno de la columna 24 de baja presión (una corriente de nitrógeno de producto y residual). Una parte del nitrógeno caliente frecuentemente es de utilidad como fluido de purga/cambio con el fin de regenerar el extremo caliente de los sistemas adsorbentes de la unidad de prepurificación.

Una corriente 44 líquida rica en oxígeno se extrae de la base de la columna 24 de baja presión. Esta corriente se comprime a continuación mediante una combinación de cabezal de presión hidrostática y/o bomba mecánica 45. La corriente de oxígeno líquida presurizada se puede dividir a continuación en una fracción 46 de producto líquida que se dirige mediante la válvula 47 (a un almacenamiento adecuado no mostrado) y una corriente de producto a calentar. La fracción de oxígeno líquida remanente se vaporiza y se calienta dentro del intercambiador 12 y sale como una corriente 48 de producto gaseosa a alta presión que se puede usar directamente o se envía a una canalización de distribución. La parte mayor de la corriente 16 de aire a alta presión se licua con el fin de vaporizar el oxígeno líquido (como se ha descrito). La corriente de aire líquida resultante se distribuye en el interior del sistema de columna mediante las válvulas 30 y 34, también como se ha descrito anteriormente.

La columna 50 de rectificación para argón funciona a una presión comparable a la columna 24 de baja presión y utiliza, de forma típica, entre 50 y 180 etapas. Una alimentación de vapor rica en argón gaseoso (8,0 % - 15,0 % de argón) se extrae de una sección entre etapas en la parte inferior de la columna 24 de baja presión y se dirige a la base de la columna 50 de argón. La columna 50 de argón sirve para rectificar la alimentación por separación de argón del oxígeno hacia una corriente 52 de cabeza enriquecida en argón (que contiene de forma típica niveles traza de oxígeno y potencialmente de nitrógeno). La corriente 52 de gas de cabeza con vapor rico en argón de la columna 50 se condensa dentro del intercambiador 54 latente contenido dentro de una carcasa 56. La corriente de argón líquida resultante se divide en una corriente 58 de reflujo de la columna y una corriente 60 líquida de argón impuro que se purificará adicionalmente de una forma que se va a describir a continuación en la memoria. Desde la base de la columna 50 de argón, una corriente 62 rica en oxígeno con el argón agotado se presuriza con la bomba mecánica 64 y se devuelve a la columna 24 para rectificación adicional. El calor latente de la condensación del argón en la cabeza se transmite a una parte 66 de la corriente 68 líquida del calderín que se ha introducido mediante la válvula 70 en la carcasa 56. La corriente 70 líquida del calderín remanente se dirige mediante la válvula 72 al interior de la columna 24. Dentro del recipiente 56 del intercambiador, se produce la ebullición del combinado con un flujo de circulación natural (termosifón) a través del intercambiador 54 multipaso (aluminio soldado). El líquido del calderín evaporado resultante y el drenaje residual enriquecido en oxígeno en forma de las corrientes 74 y 76 en fase de vapor y líquida se dirigen a continuación a la columna 24 de baja presión.

La corriente 68 líquida del calderín se subenfria dentro de un intercambiador 40 de calor de subenfriamiento junto con la corriente 39 de reflujo mediante intercambio de calor indirecto con una corriente 78 de vapor enriquecida en nitrógeno producida como cabeza de columna en la columna 24 de baja presión. La corriente 78 de vapor rico en nitrógeno se calienta a continuación dentro del intercambiador 12 de calor principal para producir una corriente 80 de producto de nitrógeno.

La corriente 60 líquida de argón impuro que tiene impurezas de oxígeno se introduce en el sistema 2 de purificación de argón que tiene un lecho adsorbente 90 que contiene un adsorbente 91 que está diseñado para eliminar el oxígeno de la corriente líquida de argón. La adsorción de las impurezas de oxígeno produce una corriente 92 líquida de argón purificado que constituye un producto de argón líquido purificado. El sistema 2 de purificación de argón, de una forma que se explicará, es capaz de someter el lecho adsorbente 90 a un ciclo alternante que tiene una fase en línea donde la corriente 60 líquida de argón impuro se purifica dentro del lecho adsorbente 90 y una fase fuera de línea donde el adsorbente 91 contenido en el lecho 90 adsorbente se regenera mediante la desorción de las impurezas de oxígeno anteriormente adsorbidas. Durante la fase en línea, el lecho 90 adsorbente se mantiene a una temperatura reducida mediante intercambio de calor indirecto desde el lecho adsorbente 90 a una corriente 104 de refrigerante líquido que se explicará. Esta presión reducida evita la vaporización del argón líquido dentro del lecho adsorbente 90 y la producción de una corriente 92 líquida de argón purificado que constituye el producto de argón líquido purificado. La ventaja de esto es que el líquido purificado resultante se puede almacenar directamente, en oposición al gasto de energía en el que habría que incurrir para relíquar el vapor de argón a tal fin. Durante la fase fuera de línea del ciclo alternante, la introducción de la corriente 60 líquida de argón impuro en el lecho adsorbente 90 se termina, y el lecho adsorbente 90 se drena del argón líquido residual contenido en el lecho adsorbente 90 para producir una corriente 111 líquida de argón residual, que se explicará, que se puede recuperar en la columna 50 de argón o la columna 24 de baja presión. La ventaja aquí es que la integración prevista por la presente invención reduce la cantidad de argón que se perdería de otra forma durante la regeneración del lecho adsorbente 90. Como se explicará, el adsorbente 91 se regenera durante la fase fuera de línea mediante desorción de las impurezas de oxígeno, al menos en parte, haciendo pasar una corriente 126 gaseosa de regeneración a través del lecho adsorbente 90 y, tras la regeneración, el gas de regeneración residual se desplaza desde el lecho 90 de adsorción haciendo pasar una corriente de vapor de argón desde una fuente 130 de almacenamiento a través del lecho de adsorción, la corriente de vapor de argón formada a partir del producto de argón líquido purificado. Antes de la fase en línea del ciclo alternante, el lecho adsorbente se rellena con argón líquido purificado compuesto por el producto de argón líquido. Preferiblemente, y como se muestra en la realización ilustrada, la regeneración del adsorbente 91 se realiza según un ciclo de adsorción con cambio de temperatura y de esta forma, el gas de regeneración es un gas de regeneración calentado que permitiría que el adsorbente 91 se calentara y liberara de esta forma las impurezas de oxígeno anteriormente adsorbidas. Sin embargo, también son posibles sorbentes químicos en los que el adsorbente 91, por ejemplo, es un óxido de metal tal como CuO o MnO_2 anteriormente descritos y la regeneración se lleva a cabo mediante el uso de un gas reductor tal como hidrógeno a una temperatura baja comprendida entre aproximadamente 150 y 250 °C. Como también se ha descrito anteriormente, el uso de dicho adsorbente es una integración más compleja y costosa que la contemplada con el uso de un tamiz molecular como se explicará a continuación.

Aunque el proceso se va a describir con respecto a la operación de un único lecho, se entenderá que se pueden emplear múltiples lechos. En dichas situaciones, al menos un lecho puede estar purificando el argón líquido mientras que el resto de lechos están en diferentes etapas de regeneración. En la realización mostrada, se muestra un único sistema de adsorción. Para realizar esto, la corriente 60 líquida de argón impuro se dirige a un tanque 94 de almacenamiento del lote que se puede hacer funcionar a una presión elevada (entre 239 y 791 kPa (entre 20,0 y 100,0 psig)) con el fin de almacenar el argón impuro. La presión del tanque 94 de almacenamiento se puede controlar mediante la válvula 95 de control de presión que puede dirigir una corriente 97 de vapor de vuelta a la cabeza de la columna 50 de argón. Se debe indicar que el tanque 94 de almacenamiento del lote puede estar compuesto de varios recipientes de almacenamiento conectados entre sí.

El lecho adsorbente 90 se rellena preferiblemente con un adsorbente 91 que preferiblemente adsorbe oxígeno del argón en fase líquida. El lecho adsorbente 90 está provisto de una camisa 96 de refrigeración que transfiere el calor desde el argón líquido que se está purificando al lecho adsorbente 90 para mantener el argón en estado líquido. Como se puede apreciar, en lugar de una camisa de enfriamiento, el lecho adsorbente 90 podría tener una configuración similar a la de un intercambiador de calor de carcasa y tubos en el que la carcasa sirve para proporcionar un medio de paso para el líquido refrigerante. Los tamices moleculares adsorbentes tales como zeolita 4A y el litio intercambiado 4A han mostrado ser adsorbentes eficaces para el proceso sujeto. En particular, para la purificación de una corriente de alimentación de argón hasta un contenido en oxígeno residual no superior a 10 partes por millón de oxígeno y con máxima preferencia no superior a 1 parte por millón de impurezas de oxígeno, la zeolita preferida es la zeolita de tipo A de intercambio iónico con cationes de litio en los intervalos de 15 a 55 y/o de 82 a 86 por ciento en una base de carga equivalente. En este caso, el resto se sustituye por sodio. Durante la purificación, una corriente 98 líquida de argón impuro, derivada de la corriente 60 líquida de argón mediante el tanque 94 del lote, que contiene entre 10 y 10000 ppm de O₂ y preferiblemente de 100 a 1000 ppm de O₂ se alimenta de forma continua mediante la válvula 100 de control de flujo. El lecho adsorbente elimina las trazas de oxígeno, y un líquido purificado se extrae del lecho adsorbente 90 (que contiene generalmente menos de 1 ppm de O₂). La corriente 92 líquida de argón purificado se dirige a continuación mediante la válvula 102 a un almacenamiento adecuado (no se muestra).

Durante la adsorción, una fuga de calor externa hacia el lecho adsorbente y el calor de la adsorción de oxígeno tenderán a calentar la corriente de argón líquido impuro y, de esta forma, el lecho/fluido requieren enfriamiento. La camisa 96 de enfriamiento externa se proporciona de forma que una corriente refrigerante, que puede ser una corriente 104 de nitrógeno líquido compuesta de una parte adicional de la corriente 39 de reflujo, se pueda dirigir mediante la válvula 106 y vaporizarse con el fin de enfriar el lecho 90 de adsorción. El nitrógeno vaporizado como la corriente 107 se dirigirá preferiblemente a través de la válvula 105 de control de presión y posteriormente se combinará con la corriente 78 de nitrógeno a baja presión procedente del sistema de columna principal. En general, la válvula 106 de control de flujo se controlará en respuesta a un detector de nivel de líquido (no se muestra) asociado con la camisa 96 de enfriamiento. El proceso de adsorción funcionará de forma típica a una presión comprendida entre 1,0 y 10,0 barg y la camisa de enfriamiento funcionará a una presión comprendida entre 1,0 y 4,0 barg. Se debe indicar que se pueden usar fluidos de enfriamiento que no sean nitrógeno líquido para enfriar el sistema de adsorción. Otros candidatos incluyen aire líquido, calderín, oxígeno, argón, o cualquier número de mezclas entre etapas de columna (o incluso un refrigerante criogénico distinto del aire). Aunque no se prefiere, el uso de gases criogénicos (p. ej. vapor del plato de la parte inferior de la columna) se pueden usar en lugar de líquidos criogénicos. Se deberá indicar que el nitrógeno líquido utilizado para proporcionar refrigeración a través de la camisa 96 se puede obtener de un tanque independiente (o de una fuente, u otra planta). Dicho almacenamiento de líquidos puede estar a presión elevada para facilitar el flujo del fluido.

Una vez que se ha cargado suficiente oxígeno sobre el lecho de adsorción, el adsorbente 91 se debe regenerar y en cumplimiento del mismo, el lecho adsorbente 90 se somete a la fase fuera de línea. Se debe destacar que, durante la fase en línea, cuando el oxígeno se está adsorbiendo en el adsorbente 91, las válvulas 100, 102, 106 y 105 están todas abiertas para permitir que la corriente de argón líquido entre en el lecho adsorbente y se purifique y para permitir que la corriente refrigerante entre en la camisa 96 de enfriamiento y se pueda descargar. En ese momento, la presión del refrigerante que se vaporiza se controla mediante la válvula 105 de control. Adicionalmente, como se explicará, una válvula 116 también se coloca en posición abierta para almacenar argón impuro. El resto de las válvulas mostradas en la Figura, concretamente las válvulas 110, 112, 118, 124, 132 y 134 están todas cerradas.

Cuando el lecho adsorbido se pone fuera de línea, como primera etapa, las válvulas 100 y 102 están cerradas y durante el periodo de tiempo en el que el lecho adsorbente 91 se regenera, el argón líquido impuro se acumula en el tanque 94 de almacenamiento a granel dado que hay un único lecho de adsorción. Cuando está fuera de línea, la válvula 106 está colocada en la posición cerrada, y la camisa 96 de enfriamiento se drena de refrigerante y se envía a un almacenamiento adecuado (o vaporizador de drenado) no mostrado a través de la válvula 108. Tanto antes como durante el drenaje del refrigerante, dada la considerable masa de argón líquido contenida dentro del lecho (y su valor asociado), la válvula 110 se pone en una posición abierta y el argón líquido residual, como corriente 111 líquida de argón residual, se dirige de vuelta a la columna 50 de argón (preferiblemente el líquido se dirige a un punto anterior a la bomba 64 de retorno). Para eliminar eficazmente el argón líquido impuro del lecho 90, se puede emplear una bomba de desplazamiento positivo. Este desplazamiento del gas se puede formar introduciendo una corriente de argón líquido impuro a través de la línea 113 en un tanque 114 de almacenamiento mediante la abertura de una válvula 116 durante el tiempo en el que el lecho adsorbente 90 está en línea y adsorbiendo las impurezas de oxígeno. Por lo tanto, durante la fase fuera de línea, la válvula 116 también se coloca en una posición cerrada. El gas de desplazamiento se genera mediante la abertura de la válvula 118 para producir un flujo de argón a través de un vaporizador atmosférico 120 que se introduce en el lecho adsorbente 90 mediante la línea 122. Este gas de desplazamiento ayudará a motivar la corriente 111 de argón líquido residual desde el lecho adsorbente 90 de vuelta a la columna 50 de argón.

Para regenerar el lecho 90 es necesario aumentar su temperatura generalmente hasta una temperatura cercana a los 200 K. Tras el drenado, las válvulas 110 y 118 posteriormente se cierran (no hay flujo). Un flujo de nitrógeno calentado se hace pasar preferiblemente a través del lecho adsorbente 90 mediante la abertura de una válvula 124. La abertura de la válvula 124 permite que la corriente 126 de gas de regeneración, compuesta por el producto 80 de nitrógeno a baja presión caliente, atraviese el lecho adsorbente 90 como gas de regeneración y caliente de esta forma el lecho y desorba el oxígeno anteriormente adsorbido. El nitrógeno sirve para calentar el lecho mediante

contacto directo. A continuación el nitrógeno se puede dirigir al venteo mediante la válvula 112 o combinarse con corrientes de nitrógeno de calentamiento procedentes de la cabeza de la columna 50 de argón. De forma alternativa, se puede utilizar una corriente de nitrógeno del plato vaporizada y calentada para calentar el lecho o bien se puede usar un soplador de gases para aumentar la presión del nitrógeno que fluye a través del lecho.

Una vez que el adsorbente se ha regenerado con el uso del nitrógeno calentado, la válvula 124 se cierra. Un gas rico en argón procedente del almacenamiento 130 generado a partir del producto de argón líquido purificado, se puede introducir a continuación en el lecho adsorbente 90 mediante abertura de la válvula 132 para vaporizar el flujo en un vaporizador 136 para desplazar/purgar el lecho de nitrógeno residual. El gas rico en argón fluye a través de la línea 113 de transferencia. Una vez que se ha eliminado el nitrógeno, el lecho adsorbente 90 se puede aislar del venteo por cierre de la válvula 112. Se puede utilizar un analizador de composición de N₂ (no se muestra) con el fin de evaluar el contenido de N₂ residual. A continuación, la camisa de enfriamiento 96 se puede llenar con nitrógeno líquido (válvula 106 abierta y válvula 108 cerrada). Una corriente de producto de argón líquido se puede alimentar después al lecho 90 desde el almacenamiento 130 a través de la línea 113 de transferencia mediante la abertura de una válvula 132 y el lecho adsorbente 90 que se va a llenar por tanto con argón líquido puro se alimenta después con argón impuro tomado de la columna 50 (o recipiente 94 a través de la válvula 100 como se muestra). Se debe indicar que es posible retrasar el rellenado de la camisa 96 de enfriamiento mediante rellenado del lecho adsorbente 90 con el argón líquido puro y dejar que el argón líquido se vaporice antes de completar el enfriamiento del lecho adsorbente. En este caso, el vapor resultante se podría recuperar mediante su reintroducción en la planta de separación de aire criogénica y preferiblemente en la columna 50 de argón. Tras enfriamiento del lecho adsorbente, la camisa 96 de enfriamiento se podría rellenar a continuación. En cualquier caso, el proceso de purificación y regeneración se repite de forma cíclica, con un tiempo de ciclo total generalmente de aproximadamente 1 semana.

La invención sujeto es de aplicación en numerosas realizaciones del sistema de triple columna. Se pueden emplear numerosas modificaciones en el proceso o en el equipo. El propio sistema de columna puede emplear cualquier combinación de relleno estructurado y/o bandejas. Se pueden utilizar numerosas disposiciones del proceso (dentro del contexto del sistema de triple columna).

En la realización ilustrada, la corriente 60 líquida de argón impuro se obtiene del vapor condensado de la cabeza de columna de la columna 50 de argón. Sin embargo, se entiende que una corriente de argón líquido a purificar podría tomar varias etapas por debajo de la parte superior de la columna 50 de argón de 3 a 6 etapas por debajo de la parte superior de la columna para ayudar a concentrar el nitrógeno en el venteo. La corriente de argón líquido impura a purificar se podría retirar por tanto de una ubicación entre etapas de la columna 50 de argón en lugar de hacerlo del líquido condensado procedente del intercambiador 54. Otra importante variación en el sistema de columna sujeto debería implicar el uso de una "columna de relación elevada". En la configuración mostrada en la Figura 1, los niveles de ppm de nitrógeno se alcanzan en la corriente de alimentación de la columna 50. Dicha configuración conllevaría el uso de entre 20 y 25 etapas en la sección de la columna 24 entre la extracción de argón y el punto de alimentación del calderín/vapor más inferior. En el caso de una planta basada en relación elevada, hasta aproximadamente 500 ppm de N₂ se pueden alimentar a la columna 50 de argón. El líquido de cabeza producido en la columna 50 contendrá hasta aproximadamente 1,0 % o más N₂. En consecuencia, se puede utilizar una columna de refinado secundaria ("una columna de relación elevada"). Esta columna sirve para limpiar el N₂ del argón. La invención sujeto se puede llevar a la práctica de forma eficaz con dicha opción. La columna de relación elevada se colocaría preferiblemente entre la columna 50 de múltiples etapas y el sistema de adsorción.

La columna 50 frecuentemente está segmentada en diferentes ubicaciones. Por ejemplo, a veces, la bomba 64 de retorno realmente devuelve el líquido entre etapas a una segunda sección de la columna 50 de argón. La invención sujeto preferiblemente devolverá el drenaje de argón líquido residual impuro a una ubicación de la columna en la que exista una coincidencia cercana de composición. Además, para minimizar el capital, el sistema de adsorción puede estar elevado (por encima de la alimentación de la columna 50) con el fin de generar suficiente presión estática para impulsar el líquido desde el lecho 90 a la columna 50. De forma alternativa, se puede utilizar una bomba de líquidos específica para devolver el drenaje de argón impuro de vuelta al sistema de columna. A este respecto, el drenaje de argón residual se podría introducir en la columna 24 de baja presión en el punto de drenaje de la columna 24 de baja presión a la columna 50 de argón. Aunque no es óptimo, es posible revaporizar el drenaje líquido en todo o en parte antes de su introducción en el sistema de la columna (o incluso el sistema de compresión de aire de alimentación).

La fuente 114 rica en argón es preferiblemente un tanque de almacenamiento de baja presión (o conjunto de tanques). De forma alternativa, alguna parte del argón se podría almacenar bajo presión, y el argón gaseoso obtenerse directamente del espacio de vapor del tanque (es decir, el tanque podría tener bobinas de acumulación de presión). Se pueden hacer consideraciones similares para corrientes de argón líquido puro dirigidas mediante la válvula 118 (necesarias para completar el enfriamiento del lecho). El gas de desplazamiento también puede contener una corriente rica en oxígeno. Dicha corriente se puede obtener de la alimentación de la columna 50 de argón o de la base de la columna 24 o del extremo caliente del intercambiador 12 de calor principal. En esos casos, el drenaje de argón impuro y el gas de venteo asociado se podrían dirigir a continuación a una ubicación inferior de la columna 24 (en donde se realiza el servicio de depuración de argón -y solamente están presentes en la columna argón y oxígeno).

Es práctica habitual suministrar una corriente de nitrógeno de producto (desde una sección elevada de la columna 24) y una corriente de nitrógeno residual. Las dos corrientes de nitrógeno se pueden calentar en paralelo en pasos separados del subenfriador 38 y del intercambiador 12 de calor principal. De un modo similar, se pueden generar corrientes de múltiple pureza del plato a partir de la parte inferior de la columna 14. Una cualquiera de estas corrientes, una vez calentado (y/o vaporizada) se puede utilizar con el fin de suministrar el medio de calentamiento necesario para calentar el lecho 90 de adsorción. Es también posible utilizar una parte del aire alimentado prepurificado para calentar el lecho.

Deberá indicarse que las válvulas de control de flujo se utilizan de forma típica junto con elementos de medición del caudal (las placas de orificio o los venturímetros no se muestran). Los flujos de gas de regeneración que proceden de las válvulas 124 y 118 se pueden controlar de esta forma. De un modo similar, las válvulas de control de nivel se utilizan con mediciones de presión estática del nivel de líquido (p. ej., en el lecho 90 y camisa 96 de enfriamiento). El control lógico necesario para realizar el control de nivel o de flujo es bien conocido. Numerosas válvulas mostradas en la figura adjunta se pueden configurar junto con válvulas de comprobación asociadas para prevenir el contraflujo en el equipo de procesamiento asociado.

Durante la etapa de calentamiento, también se puede utilizar un fluido de calentamiento en la camisa 96 con el fin de acelerar el calentamiento del lecho. Dicha corriente se podría ventear a la atmósfera o combinarse con la corriente de nitrógeno residual después de pasar a través de la camisa 96.

Cuando la corriente de venteo que procede de la válvula 112 de venteo tiene un contenido de argón mayor que la del aire, puede ser ventajoso dirigirla al sistema de columna o devolverla al sistema de compresión de aire de alimentación (para aumentar la recuperación). Si está lo suficientemente fría, la corriente de regeneración que procede de la válvula 112 se puede combinar con la corriente de nitrógeno residual para recuperar su valor de refrigeración.

El sistema de adsorción sujeto se puede incorporar a la caja fría que contiene el sistema de columna principal (del intercambiador 12 de calor principal). De forma alternativa, el uno o varios adsorbentes se pueden alojar en una caja fría separada o recipiente de vacío aislado. La geometría del lecho adsorbente puede ser un tubo en el tubo o un haz de tubos (es decir, un intercambiador de carcasa y tubos). La camisa de refrigeración está configurada preferiblemente alrededor de los tubos sujeto.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un producto de argón líquido purificado que comprende las etapas de:

5 separar argón de oxígeno en una columna de argón dentro de una planta de separación de aire criogénica, en donde la columna de argón se configura para producir una corriente de argón líquido que tiene impurezas de oxígeno;
10 introducir una parte de la corriente de argón líquido que tiene impurezas de oxígeno en un lecho adsorbente;
15 adsorber las impurezas de oxígeno de la corriente de argón líquido en un proceso de adsorción que tiene adsorbente para producir una corriente de argón líquido purificado que constituye el producto de argón líquido purificado;
20 someter el lecho adsorbente a un ciclo alternante que tiene una fase en línea en donde las impurezas de oxígeno se adsorben de la porción de la corriente de argón líquido que tiene impurezas de oxígeno dentro del lecho adsorbente y una fase fuera de línea donde el adsorbente contenido en el lecho adsorbente se regenera;
25 intercambiar indirectamente el calor del lecho adsorbente a una corriente de enfriamiento durante la fase en línea del ciclo alternante al lecho adsorbente a una temperatura reducida que es suficiente para impedir la vaporización de la corriente de argón líquido y la corriente de producto de argón líquido que finaliza la etapa de introducir una parte de la corriente de argón líquido que tiene impurezas de oxígeno en el lecho adsorbente durante la fase fuera de línea del ciclo alternante;
30 drenar el lecho adsorbente de argón líquido residual contenido en el lecho adsorbente durante la fase fuera de línea del ciclo alternante para producir una corriente de argón líquido residual;
35 dirigir la corriente de argón líquido residual a la columna de argón o una columna de baja presión de la planta de separación de aire criogénica como un líquido o un vapor o una mezcla de líquido y vapor;
40 regenerar el adsorbente eliminando las impurezas de oxígeno del adsorbente;
45 volver a llenar el lecho adsorbente con el producto de argón líquido purificado; y
50 volver a someter el lecho adsorbente a la fase en línea del ciclo alternante.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el adsorbente es un tamiz molecular y el proceso de adsorción es un proceso de adsorción con cambio de temperatura y en donde la etapa de regenerar el adsorbente además comprende las etapas de:

35 terminar el intercambio de calor indirecto entre el lecho adsorbente y la corriente de enfriamiento; y
40 pasar una corriente de gas de regeneración calentado a través del lecho adsorbente para desorber las impurezas de oxígeno adsorbidas.

3. El método de la reivindicación 2, en donde el gas de regeneración se forma a partir de parte de una corriente de vapor de la cabeza de la columna rica en nitrógeno procedente de la columna de presión inferior de la planta de separación de aire criogénica después de haberse calentado al menos parcialmente en un intercambiador de calor principal de la planta de separación de aire criogénica.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de enfriamiento se forma a partir de un líquido del plato producido en una columna de alta presión de la planta de separación de aire criogénica.

5. El método de la reivindicación 2, que comprende además la etapa de reanudar el intercambio de calor indirecto entre el lecho adsorbente y la corriente de enfriamiento antes de la etapa de rellenar el lecho adsorbente con el argón líquido purificado.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de adsorber impurezas de oxígeno de la corriente de argón líquido para producir una corriente de argón líquido purificado además comprende producir la corriente de argón líquido purificada y una corriente de argón líquido derivada, y en donde la corriente de argón líquido derivada se introduce en un tanque de almacenamiento.

7. El método de la reivindicación 6, que comprende además las etapas de:

60 retirar una porción de la corriente de argón líquido del tanque de almacenamiento;
70 evaporar el argón líquido retirado del tanque de almacenamiento para formar una corriente de gas de desplazamiento; y
75 introducir el flujo de gas de desplazamiento en el lecho adsorbente durante la fase fuera de línea del ciclo alternante para ayudar a drenar la corriente de argón líquido residual del lecho adsorbente.

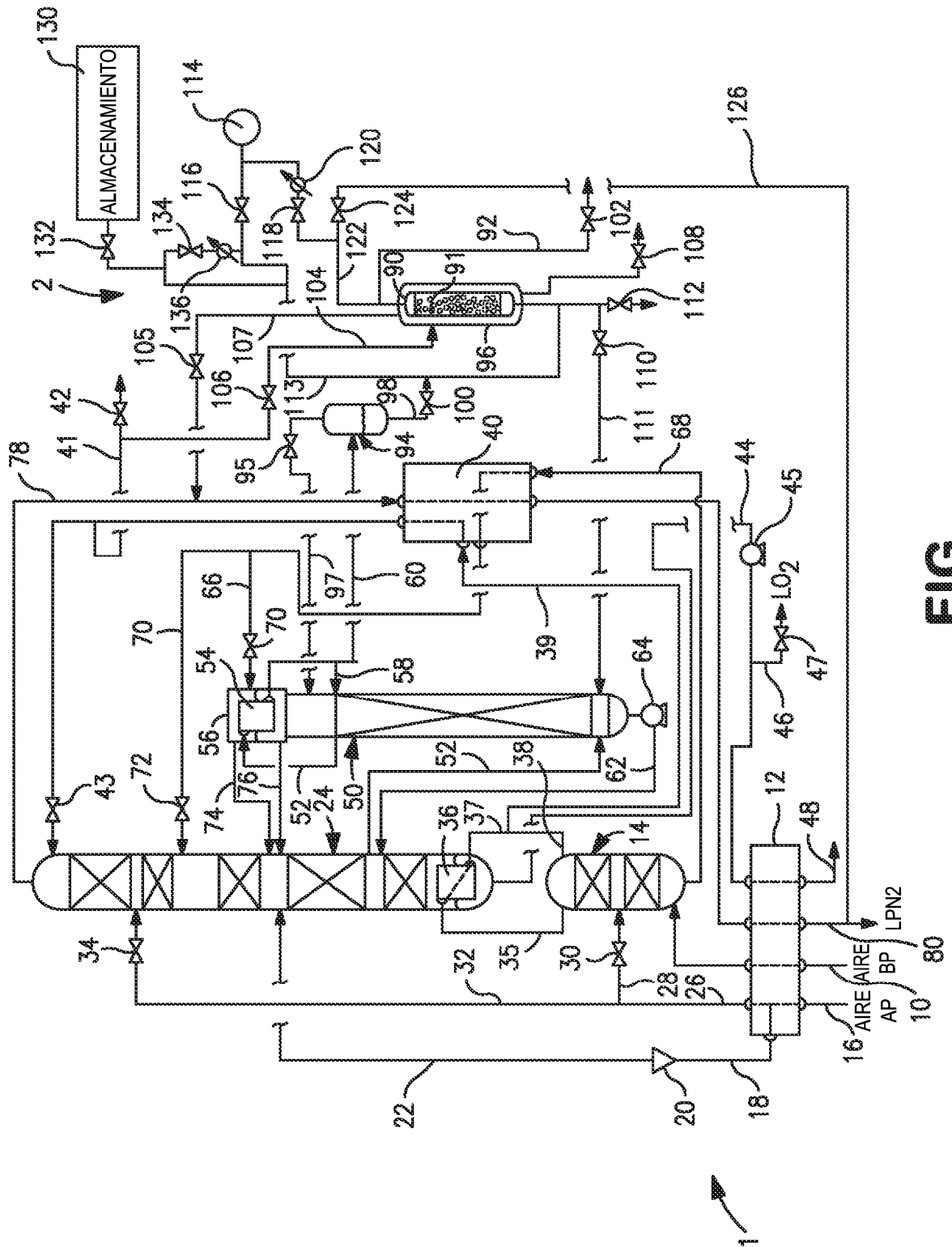


FIG.