

①9



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer:

**0 241 817
B1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.11.89

⑤1

Int. Cl.4: **F25J 3/04**

②1

Anmeldenummer: **87104899.7**

②2

Anmeldetag: **02.04.87**

⑤4

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Stickstoff.

③0

Priorität: **02.04.86 DE 3610973**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.11.89 Patentblatt 89/44

⑧4

Benannte Vertragsstaaten:
DE GB NL

⑤6

Entgegenhaltungen:
**EP-A-0 144 430
DE-A-2 854 508
DE-A-3 035 844
US-A-3 620 032**

Hansen/Linde, "Tiefemperaturtechnik", S. 282/283

⑦3

Patentinhaber: **Linde Aktiengesellschaft,
Abraham-Lincoln-Strasse 21, D-6200 Wiesbaden(DE)**

⑦2

Erfinder: **Schweigert, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.,
Seumestrasse 6, D-8000 München 70(DE)**

⑦4

Vertreter: **Schaefer, Gerhard, Dr., Linde
Aktiengesellschaft Zentrale Patentabteilung,
D-8023 Höllriegelskreuth(DE)**

EP 0 241 817 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stickstoff durch Tieftemperaturrektifikation von Luft, bei dem die Luft verdichtet und in zwei Teilströme geteilt wird, von denen der erste abgekühlt und einer einstufigen Rektifikation zugeführt wird, während der zweite nachverdichtet, abgekühlt, entspannt und ebenfalls der Rektifikation zugeführt wird, und bei dem der Stickstoff von einem oberen Abschnitt der Rektifikation entnommen wird. Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Durchführung eines derartigen Verfahrens.

Durch die DE-OS 30 35 844 ist bereits ein Verfahren der eingangs genannten Art bekannt geworden. Die Druckschrift zeigt ein Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff mittlerer Reinheit, wobei - insbesondere bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 2 - ein Stickstoffstrom mit im wesentlichen Atmosphärendruck gewonnen wird. Der erste, nicht nachverdichtete Teilluftstrom wird bei diesem Verfahren unmittelbar nach seiner Abkühlung in die Rektifikationskolonne geleitet, während der zweite, nachverdichtete Teilstrom nach seiner Abkühlung in Wärmetausch mit Zerlegungsprodukten noch in Wärmetausch mit Sumpfflüssigkeit aus der Rektifikation gebracht und anschließend drosselentspannt wird, bevor er ebenfalls in die Rektifikationskolonne geleitet wird. Vom Kopf der Rektifikationskolonne wird ein Stickstoffstrom entnommen, der arbeitsleistend auf etwa Atmosphärendruck entspannt wird. Der größte Teil der bei der Entspannung des Stickstoffs gewonnenen Arbeitsleistung wird auf den Nachverdichter für den zweiten Teilluftstrom übertragen.

Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß der mit einem Druck von ca. 3,3 bar gewonnene Stickstoff entspannt werden muß, um den Luft-Nachverdichter anzutreiben. Wird vom Verbraucher Stickstoff mit erhöhtem Druck gewünscht, so muß der Stickstoff von Atmosphärendruck auf den gewünschten Druck verdichtet werden. Sofern der mit erhöhtem Druck aus der Rektifikation gewonnene Stickstoff ohne vorherige Entspannung an den Verbraucher abgegeben wird, muß zusätzlich Energie für die Nachverdichtung des zweiten Teilluftstroms aufgewendet werden, was ebenfalls unwirtschaftlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff der eingangs genannten Art zu entwickeln, mit dem auf wirtschaftliche Weise Stickstoff mit überatmosphärischem Druck gewonnen werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der erste (nicht nachverdichtete) Teilstrom, bevor er der Rektifikation zugeführt wird, in Wärmetausch mit Sumpfflüssigkeit aus der Rektifikation gebracht wird, daß die Entspannung des zweiten Teilstromes arbeitsleistend durchgeführt wird und daß mindestens ein Teil der bei der Entspannung geleisteten Arbeit zur Nachverdichtung des zweiten Teilstromes eingesetzt wird.

Im Gegensatz zu dem vorbekannten Verfahren wird erfindungsgemäß der nicht nachverdichtete

Teilluftstrom für die Beheizung des Säulensumpfes verwendet. Durch das Beheizen des Sumpfes erhöht sich im Sumpf der Sauerstoffgehalt. Gleichzeitig steigt der Stickstoffgehalt im Kopf der Rektifizierkolonne, so daß eine hohe Ausbeute sichergestellt ist. Der gesamte zweite Luft-Teilstrom, der nun nicht mehr, wie beim vorbekannten Verfahren, zur Beheizung des Kolonnensumpfes herangezogen wird, wird nach seiner Verdichtung arbeitsleistend entspannt, wobei die bei der Entspannung geleistete Arbeit mindestens teilweise auf den Nachverdichter für den zweiten Teilluftstrom übertragen wird. Dadurch ist es nicht mehr erforderlich, den bei der Rektifikation gewonnenen Stickstoff zum Antrieb des Nachverdichters zu entspannen. Der Stickstoff kann direkt unter dem erhöhten Druck der Rektifikation als Produkt entnommen werden.

Die kombinierte Nachverdichtung und Entspannung eines Teiles der Luft ist bei Doppelsäulenverfahren zur Gewinnung von drucklosem Stickstoff bekannt (DE-A 2 854 508). Ebenso ist es für sich bekannt, zu zerlegende Luft in Wärmetausch mit dem Sumpf der Rektifikation zu bringen (bspw. EP-A 144 430). Jedoch ist es nur mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, das gestellte Ziel zu erreichen und auf derart wirtschaftliche Weise Stickstoff mit erhöhtem Druck zu gewinnen.

Bei einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Stickstoff bei einem Druck zwischen 3 und 10 bar gewonnen. Vorzugsweise beträgt der Stickstoffdruck zwischen 3 und 6 bar.

Es erweist sich als zweckmäßig, wenn gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens der zweite Teilstrom vor seiner Entspannung eine höhere Temperatur als der erste Teilstrom vor seinem Wärmetausch mit der Sumpfflüssigkeit aufweist.

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Sumpfflüssigkeit aus der Rektifikation in Wärmetausch mit dabei zumindest teilweise kondensierendem Stickstoff im Kopf der Rektifikation verdampft und dabei entstehendes Restgas zur Regenerierung einer Reinigungsstufe für die zu zerlegende Luft verwendet. Die Luft wird vorzugsweise in Molsieben gereinigt, die mit dem anfallenden Restgas, oder zumindest einem Teilstrom davon, regeneriert werden.

Eine Vorrichtung zur Erzeugung von Stickstoff durch Tieftemperaturrektifikation von Luft mit einer Rektifizierkolonne, die mit einer Zuführungsleitung für zu zerlegende Luft verbunden ist, wobei von der Zuführungsleitung eine einen Verdichter und eine Entspannungseinrichtung enthaltende Zweigleitung abzweigt, die ebenfalls in die Rektifizierkolonne mündet, ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Zweigleitung ein Wärmetauscher angeordnet ist, der mit dem Sumpf der Rektifizierkolonne in wärmetauschender Verbindung steht.

Der Wärmetauscher kann außerhalb der Rektifizierkolonne angeordnet sein, wobei seine Heizflächen einerseits mit der Sumpfflüssigkeit und andererseits mit dem Gasraum oberhalb der Flüssigkeit in Verbindung stehen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes ist

der Wärmetauscher im Sumpf der Rektifizierkolonne angeordnet.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden anhand eines schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Hierbei zeigt die Figur eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Erzeugung von Stickstoff unter erhöhtem Druck.

Zu zerlegende Luft 1 wird in einem Verdichter 2 von etwa 1 bar auf 6 bar verdichtet. Die verdichtete Luft wird einer Reinigungsstufe 3 zugeführt, in der in der Luft enthaltene Verunreinigungen, insbesondere Wasser und Kohlendioxid entfernt werden. Bei der Reinigungsstufe 3 handelt es sich vorzugsweise um in periodischem Wechsel betriebene Molsiebe, die jeweils abwechselnd beladen und regeneriert werden.

Die gereinigte Luft wird in zwei Teilströme 4, 5 aufgeteilt. Der erste Teilstrom 5, der mengenmäßig etwa 40 % der zu zerlegenden Luft beträgt, wird in einem Wärmetauscher 6 in Wärmetausch mit Zerlegungsprodukten auf etwa 100 K abgekühlt und anschließend in einem Wärmetauscher 10, der in der Sumpfflüssigkeit 11 einer Rektifizierkolonne 7 angeordnet ist, in Wärmetausch mit der dabei teilweise verdampfenden Sumpfflüssigkeit 11 weiter abgekühlt und mindestens zum Teil verflüssigt, bevor er in die Rektifizierkolonne 7 eingeleitet wird.

Der zweite Teilstrom 4 (etwa 60 % der zu zerlegenden Luft) wird in einem Nachverdichter 8 auf einen Druck von etwa 7 bar nachverdichtet und anschließend ebenfalls in dem Wärmetauscher 6 in Wärmetausch mit Zerlegungsprodukten abgekühlt. Der zweite Teilstrom 4 wird an einer Zwischenstelle aus dem Wärmetauscher 6 entnommen. Seine Temperatur beträgt etwa 120 K und ist damit höher als die Temperatur des ersten Teilstroms bei seiner Entnahme aus dem Wärmetauscher 6. Der zweite Teilstrom wird anschließend in einer Turbine 9 arbeitsteilend auf einen Druck von ca. 4 bar entspannt und in die Rektifizierkolonne 7 geleitet. Durch die vorzeitige Entnahme des zweiten Teilstroms aus dem Wärmetauscher 6 ist sichergestellt, daß in der Turbine 9 keine Entspannung ins Naßdampfgebiet erfolgt. Die an der Turbine 9 gewonnene Arbeit wird vollständig auf den Nachverdichter 8 übertragen.

In der Rektifizierkolonne 7, die bei einem Druck von ca. 4 bar betrieben wird, findet eine Zerlegung der Luft in eine sauerstoffreiche Flüssigkeit 11, die sich im Sumpf der Rektifizierkolonne sammelt und eine stickstoffreiche Gasfraktion, die sich im Kopf der Rektifizierkolonne sammelt, statt. Der Stickstoff wird über eine Leitung 17 vom Kopf der Rektifizierkolonne 7 mit einer Reinheit von ca. 99,9999 % entnommen und in dem Wärmetauscher 6 in Wärmetausch mit den beiden Luft-Teilströmen 4, 5 angewärmt, vor er aus der Anlage abgezogen wird. Der Druck des gewonnenen Stickstoffs ist (abgesehen von Druckverlusten beim Durchgang durch den Wärmetauscher 6) gleich dem Druck in der Rektifizierkolonne 7.

Vom Sumpf der Rektifizierkolonne 7 wird sauerstoffreiche Flüssigkeit über eine Leitung 12 entnommen und, nach Unterkühlung in einem Wärmetauscher 13 einem Kondensator-Verdampfer im Kopf

der Rektifiziersäule 7 zugeführt. Die sauerstoffreiche Flüssigkeit wird dort in Wärmetausch mit kondensierendem Stickstoff, der als Rücklaufflüssigkeit in die Rektifizierkolonne zurückrieselt, verdampft. Das dabei entstehende Restgas wird über eine Leitung 14 entnommen und, nach Anwärkung im Wärmetauscher 13, dem Wärmetauscher 6 zugeführt, wo es in Wärmetausch mit den Luft-Teilströmen 4, 5 weiter angewärmt wird. Ein Teil des Restgases (Leitung 15) wird aus der Anlage abgezogen, ein anderer Teil (Leitung 16) wird als Regeneriergas der Reinigungsstufe 2 zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Stickstoff durch Tieftemperaturrektifikation von Luft, bei dem die Luft verdichtet und in zwei Teilströme aufgeteilt wird, von denen der erste abgekühlt und einer einstufigen Rektifikation zugeführt wird, während der zweite nachverdichtet, abgekühlt, entspannt und ebenfalls der Rektifikation zugeführt wird und bei dem Stickstoff von einem oberen Abschnitt der Rektifikation entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Teilstrom (5), bevor er der Rektifikation (7) zugeführt wird, in Wärmetausch mit Sumpfflüssigkeit (11) aus der Rektifikation (7) gebracht wird, daß die Entspannung des zweiten Teilstromes (4) arbeitsteilend durchgeführt wird und daß mindestens ein Teil der bei der Entspannung geleisteten Arbeit zur Nachverdichtung des zweiten Teilstromes (4) eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoff (17) bei einem Druck zwischen 3 und 6 bar gewonnen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teilstrom (4) vor seiner Entspannung eine höhere Temperatur als der erste Teilstrom (5) vor seinem Wärmetausch mit der Sumpfflüssigkeit (11) aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Sumpfflüssigkeit (11) aus der Rektifikation (7) in Wärmetausch mit dabei zumindest teilweise kondensierendem Stickstoff im Kopf der Rektifikation (7) verdampft und dabei entstehendes Restgas (16) zur Regenerierung einer Reinigungsstufe (3) für die zu zerlegende Luft verwendet wird.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Erzeugung von Stickstoff durch Tieftemperaturrektifikation von Luft nach Anspruch 1 mit einer einstufigen Rektifizierkolonne (7), die mit einer Zuführungsleitung (1, 5) für zu zerlegende Luft verbunden ist, wobei von der Zuführungsleitung eine einen Verdichter (8), einen Kühler und eine Entspannungseinrichtung enthaltende Zweigleitung (4) abzweigt, die ebenfalls in die Rektifizierkolonne mündet, dadurch gekennzeichnet, daß in der Zuführungsleitung ein Wärmetauscher (10) angeordnet ist, der mit dem Sumpf der Rektifiziersäule (7) in wärmetauschender Verbindung steht, und daß die Entspannungseinrichtung als Turbine (9) ausgebildet und mit dem Verdichter (8) zur Übertragung zumindest eines Teils der Entspannungsleistung gekoppelt ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (10) im Sumpf der Rektifizierkolonne (7) angeordnet ist.

Revendications

1. Procédé pour la production d'azote par rectification à basse température d'un courant d'air, dans lequel le courant d'air est comprimé et divisé en deux courants partiels dont le premier est envoyé, après refroidissement, à une colonne de rectification à un étage tandis que le second est à nouveau comprimé, puis refroidi, détendu et également soumis à la rectification, l'azote correspondant à la fraction supérieure de la rectification étant extrait, caractérisé en ce que le premier courant partiel (5), avant d'être introduit dans la colonne de rectification subit un échange thermique avec le liquide de cuve, en ce que l'on récupère l'énergie produite par la détente du deuxième courant (4) et en ce qu'au moins une partie de l'énergie de cette détente est récupérée au niveau de la seconde compression que subit le deuxième courant partiel (4).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'azote (17) est obtenu sous une pression comprise entre 3 et 6 bars.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le second courant partiel (4) présente, avant d'être détendu, une température supérieure à celle du premier courant partiel (5) avant ledit échange thermique avec le liquide de bas de cuve (11).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liquide de cuve (11) de la colonne de rectification se vaporise en tête de la colonne de rectification (7) par échange thermique avec l'azote, au moins en partie condensé et en ce que le gaz résiduaire (16) ainsi produit est utilisé pour la régénération dans un étage de lavage (3) de l'air à fractionner.

5. Installation pour la conduite de procédé de production d'azote par rectification de l'air à basse température selon la revendication 1 comprenant une colonne de rectification (7) à un étage qui est alimentée par une conduite d'amenée (1, 5) d'air à fractionner, de laquelle conduite d'amenée part une conduite de dérivation (4) comportant un compresseur (8), un refroidisseur et un dispositif de détente, cette conduite de dérivation qui débouche également au pied de la colonne de rectification, cette installation étant caractérisée en ce que dans la conduite d'alimentation de la colonne est aménagé un échangeur de chaleur (10) qui est en échange thermique avec le liquide se trouvant en cuve de la colonne de rectification (7) et en ce que le dispositif de détente est sous forme de turbine (9) qui est couplée au compresseur (8) pour que ce dernier reçoive une partie de la puissance de la détente.

6. Installation selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'échangeur de chaleur (10) est placé en cuve de la colonne de rectification (7).

Claims

1. A process for the production of nitrogen through the low temperature rectification of air, wherein the air is compressed and divided into two sub-streams, of which the first is cooled and supplied to a single-step rectification stage whilst the second is subjected to secondary compression, cooled, expanded and likewise supplied to the rectification stage, and wherein the nitrogen is obtained from an upper section of the rectification stage, characterised in that before it is supplied to the rectification stage (7) the first sub-stream (5) is brought into heat exchange with sump fluid (11) from the rectification stage (7), that the expansion of the second sub-stream (4) is carried out with the production of work and that at least a part of the work produced by the expansion is used for the secondary compression of the second sub-stream (4).

2. A process as claimed in claim 1, characterised in that the nitrogen (17) is obtained at a pressure of between 3 and 6 bar.

3. A process as claimed in claim 1 or claim 2, characterised in that the second sub-stream (4) prior to its expansion has a higher temperature than the first sub-stream (5) prior to its heat exchange with the sump fluid (11).

4. A process as claimed in one of the claims 1 to 3, characterised in that the sump fluid (11) from the rectification stage (7) is vaporised at the head of the rectification stage (7) in heat exchange with at least partially condensing nitrogen and residual gas (16) which is thereby produced is used for the regeneration of a purification stage (3) for the air which is to be separated.

5. A device for the execution of the process for the production of nitrogen through the low temperature rectification of air as claimed in claim 1, comprising a one-step rectification column (7) which is connected to a supply line (1, 5) for air which is to be separated, where a branch line (4) comprising a compressor (8), a cooler and an expansion device branches off from the supply line and likewise leads into the rectification column, characterised in that a heat exchanger (10) connected to the sump of the rectification column (7) in heat-exchanging fashion is arranged in the supply line, and that the expansion device is designed as a turbine (9) and is coupled to the compressor (8) for the transmission of at least a part of the expansion power.

6. A device as claimed in claim 5, characterised in that the heat exchanger (10) is arranged in the sump of the rectification column (7).

