

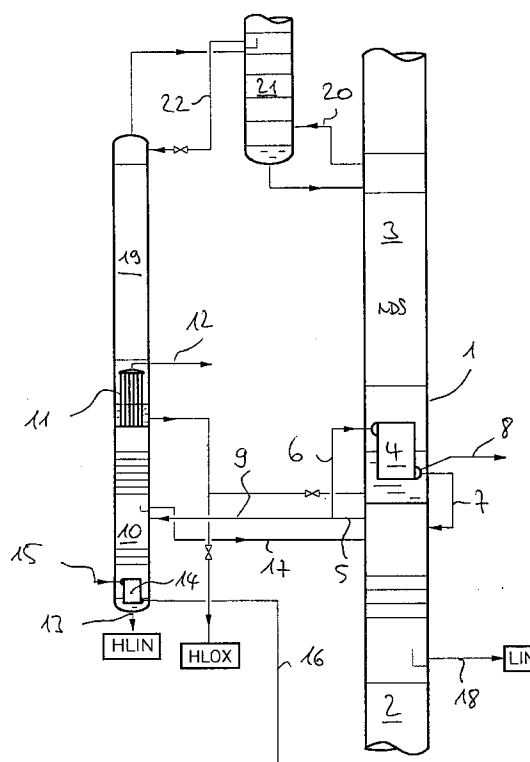
(51) Int. Cl.⁶: **F25J 3/04**

(22) Anmeldetag: 02.10.1997

**(74) Vertreter: Imhof, Dietmar
Linde AG
Zentrale Patentabteilung
Dr.-Carl-von-Linde-Strasse 6-14
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(71) Anmelder:
Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung von hochreinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Gereinigte und verdichtete Luft wird durch Rektifikation in einer aus einer Drucksäule (2) und einer Niederdrucksäule (3) bestehenden Doppelsäule (1) zerlegt. Drucksäule (2) und Niederdrucksäule (3) stehen in Wärmeaustauschbeziehung (4). Eine stickstoffreiche Fraktion (9) aus der Drucksäule (2) wird in eine Reinstickstoffsäule (10) eingeführt. Ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule wird durch indirekten Wärmeaustausch (11) kondensiert. Am Kopf der Reinstickstoffsäule (10) wird eine leichterflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion (12) abgezogen. Mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die stickstoffreiche Fraktion (9) aus der Drucksäule (2) in die Reinstickstoffsäule (10) eingeführt wird, wird hochreiner Stickstoff (13) als Produkt aus der Reinstickstoffsäule (10) abgezogen.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem gereinigte und verdichtete Luft durch Rektifikation in einer aus einer Drucksäule und einer Niederdrucksäule bestehenden Doppelsäule zerlegt wird, wobei Drucksäule und Niederdrucksäule in Wärmeaustauschbeziehung stehen. Bei dem Verfahren wird eine stickstoffreiche Fraktion aus der Drucksäule in eine Reinstickstoffsäule eingeführt, ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule durch indirekten Wärmeaustausch kondensiert und am Kopf der Reinstickstoffsäule eine leichtflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion abgezogen.

Bei einem üblichen Doppelsäulenverfahren zur Gewinnung von Stickstoff und Sauerstoff aus Luft wird das Stickstoffprodukt vom Kopf der Niederdrucksäule und/oder der Drucksäule abgezogen. In diesem Stickstoffprodukt sind damit sämtliche Luftkomponenten enthalten, die leichtflüchtig als Stickstoff sind, insbesondere Helium, Neon und gegebenenfalls Wasserstoff.

In der EP-299364-B1 wurde daher vorgeschlagen, eine zusätzliche Reinstickstoffsäule mit der Drucksäule zu verbinden, die zur Ausschleusung der leichtflüchtigen Komponenten dient. Die Reinstickstoffsäule ist als Verstärkungssäule ausgebildet, deren Sumpfflüssigkeit wieder in die Drucksäule zurückgeleitet wird. Das hochreine Stickstoffprodukt wird aus der Drucksäule abgezogen. Dieses Verfahren ist geeignet, die Anreicherung von Helium und Neon im Stickstoffprodukt gegenüber einem gewöhnlichen Doppelsäulenverfahren wesentlich zu verringern. Allerdings ist der geringstmögliche Gehalt an leichtflüchtigen Komponenten im hochreinen Stickstoff auch bei diesem Verfahren durch deren Konzentration in der Einsatzluft beschränkt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung zu entwickeln, die eine besonders hohe Reinheit im hochreinen Stickstoffprodukt, insbesondere einen besonders niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen Komponenten ermöglichen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die stickstoffreiche Fraktion aus der Drucksäule in die Reinstickstoffsäule eingeführt wird, hochreiner Stickstoff als Produkt aus der Reinstickstoffsäule abgezogen wird.

Die Reinstickstoffsäule weist also einen Abtriebsteil auf, der zur weiteren Abreicherung insbesondere von Helium, Neon und gegebenenfalls Wasserstoff dient. Dieser kann grundsätzlich eine beliebig hohe Zahl von theoretischen Böden aufweisen; es kann also prinzipiell eine beliebig niedrige Konzentration an leichtflüchtigen Komponenten erreicht werden, insbesondere eine, die unterhalb als derjenigen der Einsatzluft liegt. Beispielsweise ist kann hochreiner Stickstoff mit einem

Restgehalt von weniger als 1 ppb an leichtflüchtigen Verunreinigungen gewonnen werden. Die leichtflüchtigen Anteile, insbesondere Helium, Neon und gegebenenfalls Wasserstoff, werden am Kopf der Reinstickstoffsäule abgezogen. Der Abzug kann unmittelbar über den Stoffaustauschelementen der Reinstickstoffsäule oder am Verflüssigungsraum des Kopfkondensators der Reinstickstoffsäule angeordnet sein.

Zwischen Einleitung der stickstoffreichen Fraktion aus der Drucksäule und Abzug des hochreinen Stickstoffprodukts weist die Reinstickstoffsäule beispielsweise 3 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 theoretische Böden auf. Oberhalb der Zuspisestelle kann die Reinstickstoffsäule beispielsweise 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3 theoretische Böden vorgesehen sein.

Bei der Erfindung können in der Reinstickstoffsäule und den übrigen Kolonnen beispielsweise Böden, Füllkörper, geordnete Packung oder eine beliebige Kombination verschiedener Typen als Stoffaustauschelemente eingesetzt werden.

Die stickstoffreiche Fraktion wird vorzugsweise gasförmig in die Reinstickstoffsäule eingeführt.

Vorzugsweise wird mindestens ein Teil der Sumpfflüssigkeit der Reinstickstoffsäule durch indirekten Wärmeaustausch verdampft. Die Sumpfheizung der Reinstickstoffsäule kann durch Übertragung von fühlbarer oder vorzugsweise latenter Wärme von jedem geeigneten Heizmedium betrieben werden. Vorzugsweise das Heizmittel durch eine Luftkomponente oder durch ein Gemisch aus Luftgasen gebildet und kondensiert bei dem indirekten Wärmeaustausch. Als Heizmittel besonders geeignet sind unter Druck stehende Luft oder die Kopffraktion einer Kolonne zur Trennung von Argon und Stickstoff.

Es ist günstig, wenn bei dem Verfahren mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die stickstoffreiche Fraktion entnommen wird, eine stickstoffreiche Flüssigkeit entnommen und als Flüssigprodukt abgezogen und/oder als Rücklauf auf die Niederdrucksäule aufgegeben wird. Der Abschnitt in der Drucksäule zwischen diesen beiden Stellen ist an sich aus der EP-299364-B1 bekannt und weist ein höheres Rücklaufverhältnis als der darunterliegende Teil der Drucksäule auf. Dadurch wird das aufsteigende Gas in diesem Abschnitt an Kohlenmonoxid abgereichert, so daß die Einsatzfraktion für die Reinstickstoffsäule und damit auch das Produkt der Drucksäule einen besonders geringen Gehalt an Kohlenmonoxid aufweisen.

Der hochreine Stickstoff kann flüssig und/oder gasförmig aus der Reinstickstoffsäule abgezogen werden, ein besonders niedriger Restgehalt an leichtflüchtigen Komponenten kann jedoch beim Abzug in flüssiger Form erreicht werden.

Die Kopfkühlung der Reinstickstoffsäule kann ebenfalls durch jedes geeignete Medium vorgenommen werden. Vorzugsweise wird eine sauerstoffangerei-

cherte Fraktion aus der Drucksäule entnommen und bei dem indirekten Wärmeaustausch, bei dem ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule kondensiert, mindestens teilweise verdampft. Alternativ oder ergänzend dazu wird in einer mit der Niederdrucksäule verbundenen Reinsauerstoffsäule ein hochreines Sauerstoffprodukt erzeugt, wobei die Sumpffraktion der Reinsauerstoffsäule bei dem indirekten Wärmeaustausch, bei dem ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule kondensiert, mindestens teilweise verdampft wird. Beide Varianten der Kopfkühlung der Reinstickstoffsäule sind in der EP-299364-B1 im Detail dargestellt.

Die leichterflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion aus der Reinstickstoffsäule kann in eine weitere Trenneinrichtung eingeleitet wird, die zur Gewinnung von Helium und/oder Neon dient. In diesem Fall wird in der Reinstickstoffsäule der Erfindung besonders hoher Anteil des in der Luft enthaltenen Heliums und/oder Neons in die Kopffraktion geschleust, insbesondere dann, wenn auch andere gegebenenfalls vorhandene Ablässe für leichterflüchtige Komponenten (beispielsweise am Kopfkondensator der Drucksäule) ebenfalls in die Trenneinrichtung zur Gewinnung von Helium und/oder Neon geführt werden. Die besonders hohe Reinheit des Stickstoffprodukts resultiert in einer hohen Ausbeute an Helium und/oder Neon.

Vorzugsweise wird ein Teil der in der Reinstickstoffsäule herabfließenden Flüssigkeit an einer Zwischenstelle der Reinstickstoffsäule abgezogen und in die Drucksäule eingeleitet. Dadurch kann auch bei relativ geringer Menge an hochreinem Stickstoffprodukt eine wirksame Ausschleusung der leichterflüchtigen Komponenten bewirkt werden, ohne daß dazu ein besonders hoher Umsatz am Sumpfverdampfer der Reinstickstoffsäule notwendig wäre. Der Flüssigkeitsabzug liegt vorzugsweise etwa auf gleicher Höhe wie die Einspeisung der stickstoffreichen Fraktion.

Die Erfindung bezieht sich außerdem auf eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 9.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Die in der Zeichnung nicht ausdrücklich gezeigten Verfahrensschritte und Vorrichtungsteile können in jeder dem Fachmann geläufigen Form ausgeführt werden, insbesondere so wie sie in den Figuren 3 und 4 und der Beschreibung der EP-299364-B1 erläutert werden.

Auf der rechten Seite der Zeichnung ist eine konventionelle Doppelsäule 1 zur Luftzerlegung angedeutet, die aus einer Drucksäule 2, einer Niederdrucksäule 3 und einem Hauptkondensator (ersten KDV) 4 besteht. In der Drucksäule aufsteigende Luft wird an Stickstoff und leichterflüchtigen Komponenten angereichert. Kopfgas 5 der Drucksäule wird zu einem Teil 6 im Hauptkondensator 4 gegen verdampfende Sumpflüssigkeit der Niederdrucksäule 3 teilweise oder vollstän-

dig kondensiert. Vorzugsweise wird diese Verflüssigung im wesentlichen vollständig durchgeführt, wobei ein kleiner nicht kondensierter Anteil über eine Ablaßleitung 8 entnommen und verworfen oder einem anderen Reststrom (beispielsweise Strom 12) zugemischt wird.

Ein anderer Teil 9 des Kopfgases 5 wird in eine Reinstickstoffsäule 10 eingeführt. Oberhalb der Einspeisestelle befinden sich in dem Ausführungsbeispiel 3 theoretische Böden. Darüber ist ein zweiter KDV 11 angeordnet, in dem die Kopffraktion der Reinstickstoffsäule 10 durch indirekten Wärmeaustausch kondensiert wird. Der gasförmig verbliebene Anteil 12 enthält Helium, Neon und gegebenenfalls Wasserstoff, die damit aus dem Stickstoffprodukt ferngehalten werden. Unterhalb der Einspeisung der Einsatzfraktion 9 für die Reinstickstoffsäule befinden sich weitere 8 theoretische Böden. Dadurch wird der Gehalt an leichterflüchtigen Komponenten, der in der stickstoffreichen Fraktion 9 noch etwa 53 ppm beträgt, auf etwa weniger als 0,1 ppm vermindert. Flüssiger hochreiner Stickstoff wird als Produkt 13 vom Sumpf der Reinstickstoffsäule 10 abgezogen. Die Sumpfheizung (dritter Kondensator-Verdampfer) 14 der Reinstickstoffsäule wird beispielsweise mit einem Teilstrom 15 der Einsatzluft betrieben, die damit mindestens teilweise kondensiert. Die kondensierte Luft 16 kann anschließend in die Drucksäule 2 eingespeist werden.

Ein Teil der in der Reinstickstoffsäule herabfließenden Flüssigkeit wird auf Höhe der Zuspeisung der stickstoffreichen Fraktion 9 über eine Leitung 17 abgezogen und zum Kopf der Drucksäule 2 zurückgeführt. Der direkt der Drucksäule entnommene Stickstoff wird in dem Beispiel 15 theoretische Böden unterhalb des Kopfes entnommen (18) und der Niederdrucksäule 3 als Rücklauf zugeführt. Ein Teil der Drucksäulenstickstoffs 18 kann auch als Flüssigprodukt gewonnen werden.

Bei dem Ausführungsbeispiel wird zusätzlich zur Reinstickstoffgewinnung, die Hauptbestandteil der Erfindung ist, hochreiner Sauerstoff gewonnen. Dazu wird der Niederdrucksäule 3 oberhalb ihres Sumpfes eine sauerstoffreiche Fraktion 20 entnommen, die arm an schwererflüchtigen Komponenten ist, in eine Zusatzsäule 21 eingeschleust, die als Seitenkolonne zur Niederdrucksäule 3 ausgebildet ist und bei Bedarf als Rohargonsäule ausgebildet sein kann. Der Zusatzsäule 21 wird eine weiter an schwererflüchtigen Anteilen abgereicherte Fraktion 22 entnommen und einer Reinsauerstoffsäule 19 als Rücklauf aufgegeben.

Die Kopfkühlung 11 der Reinstickstoffsäule 10 beispielsweise durch Verdampfen von entspannter Sumpflüssigkeit aus der Drucksäule durchgeführt werden (siehe Figur 3 von EP-299364-B1). Bei gleichzeitiger Reinstauerstoffgewinnung in einer Reinsauerstoffsäule 19 ist es jedoch günstig, die Sauerstoff- und die Stickstoffreinigung zu integrieren, indem der zweite Kondensator-Verdampfer 11 gleichzeitig als Sumpfheizung der Reinsauerstoffsäule 19 dient. Einzelheiten zu der Reinstauerstoffgewinnung und ihrer Integration mit

der Reinstickstoffgewinnung sind der EP-299364-B1 zu entnehmen (siehe insbesondere Figur 4).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei dem gereinigte und verdichtete Luft durch Rektifikation in einer aus einer Drucksäule (2) und einer Niederdrucksäule (3) bestehenden Doppelsäule (1) zerlegt wird, wobei Drucksäule (2) und Niederdrucksäule (3) in Wärmeaustauschbeziehung (4) stehen und wobei bei dem Verfahren eine stickstoffreiche Fraktion (9) aus der Drucksäule (2) in eine Reinstickstoffsäule (10) eingeführt, ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule durch indirekten Wärmeaustausch (11) kondensiert und am Kopf der Reinstickstoffsäule (10) eine leichterflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion (12) abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die stickstoffreiche Fraktion (9) aus der Drucksäule (2) in die Reinstickstoffsäule (10) eingeführt wird, hochreiner Stickstoff (13) als Produkt aus der Reinstickstoffsäule (10) abgezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil der Sumpfflüssigkeit der Reinstickstoffsäule durch indirekten Wärmeaustausch (14) verdampft wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die stickstoffreiche Fraktion (5, 9) entnommen wird, eine stickstoffreiche Flüssigkeit (18) entnommen und als Flüssigprodukt abgezogen und/oder als Rücklauf auf die Niederdrucksäule (3) aufgegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der hochreine Stickstoff (13) in flüssiger Form aus der Reinstickstoffsäule (10) abgezogen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine sauerstoffangereicherte Fraktion aus der Drucksäule (2) entnommen und bei dem indirekten Wärmeaustausch (11), bei dem ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule (10) kondensiert, mindestens teilweise verdampft wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer mit der Niederdrucksäule (3) verbundenen Reinsauerstoffsäule (19) ein hochreines Sauerstoffprodukt

erzeugt wird, wobei die Sumpffraktion der Reinsauerstoffsäule bei dem indirekten Wärmeaustausch (11), bei dem ein Teil der Kopffraktion der Reinstickstoffsäule (10) kondensiert, mindestens teilweise verdampft wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leichterflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion (12) aus der Reinstickstoffsäule (10) in eine weitere Trenneinrichtung eingeleitet wird, die zur Gewinnung von Helium und/oder Neon dient.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teil der in der Reinstickstoffsäule (10) herabfließenden Flüssigkeit an einer Zwischenstelle der Reinstickstoffsäule (10) abgezogen und in die Drucksäule (2) eingeleitet (17) wird.
9. Vorrichtung zur Gewinnung von hochreinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, mit einer Leitung für gereinigte und verdichtete Luft, die in eine aus einer Drucksäule (2) und einer Niederdrucksäule (3) bestehende Doppelsäule (1) führt, mit einem ersten Kondensator-Verdampfer (4), dessen Verflüssigungsseite mit der Drucksäule (2) und dessen Verdampfungsseite mit der Niederdrucksäule (3) in Strömungsverbindung stehen, mit einer Leitung (5, 9) für die Einführung einer stickstoffreichen Fraktion aus der Drucksäule (2) in eine Reinstickstoffsäule (10), mit einem zweiten Kondensator-Verdampfer (11), dessen Verflüssigungsseite mit dem Kopf der Reinstickstoffsäule (10) verbunden ist und mit einer am Kopf der Reinstickstoffsäule (10) angeordneten Restgasleitung (12) zum Abzug einer leichterflüchtige Komponenten enthaltende Fraktion, **gekennzeichnet durch** eine Produktleitung (13) für hochreinen Stickstoff, die mindestens einen theoretischen oder praktischen Boden unterhalb der Stelle, an der die Leitung (9) für die stickstoffreiche Fraktion aus der Drucksäule (2) in die Reinstickstoffsäule (10) mündet, mit der Reinstickstoffsäule (10) verbunden ist.

