



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 031 804 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.02.2004 Patentblatt 2004/06

(51) Int Cl.7: **F25J 3/04**, F25J 3/00,
F25J 5/00

(21) Anmeldenummer: **00102977.6**

(22) Anmeldetag: **14.02.2000**

(54) **Tiefemperaturzerlegung von Luft mit Stickstoff Rückführung**

Air separation process with nitrogen recycling

Procédé de séparation des gaz de l'air avec recyclage d'azote

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
RO

(72) Erfinder:
• **Schoenecker, Herbert, Grad.-Ing.
82067 Ebenhausen (DE)**
• **Voit, Jürgen, Dipl.-Ing.
86938 Schondorf (DE)**

(30) Priorität: **26.02.1999 DE 19908451
27.07.1999 EP 99114706**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.2000 Patentblatt 2000/35

(73) Patentinhaber: **Linde AG
65189 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 446 004 EP-A- 0 810 412
DE-A- 3 814 187 US-A- 4 555 256**

EP 1 031 804 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Tieftemperaturzerlegung von Luft mit einem Rektifiziersystem, das mindestens eine Drucksäule und eine Niederdrucksäule aufweist, wobei Einsatzluft in einem ersten Verdichter auf einen ersten Druck verdichtet, in einer Reinigungsstufe gereinigt, abgekühlt und mindestens teilweise in die Drucksäule eingeleitet wird, mindestens eine Flüssigfraktion aus der Drucksäule in die Niederdrucksäule eingespeist wird und eine stickstoffreiche Fraktion aus der Niederdrucksäule angewärmt und mit Einsatzluft stromabwärts der Reinigungsstufe der Einsatzluft vermischt wird.

[0002] Ein Prozeß dieser Art sowie eine entsprechende Vorrichtung sind aus EP 810412 A, bekannt. Dort wird die stickstoffreiche Fraktion vor ihrer Vermischung mittels eines Verdichters rückverdichtet.

[0003] Ein ähnliches Verfahren ist aus der DE-3814187-C2 bekannt. Hier wird unreiner Stickstoff von einer Zwischenstelle der Niederdrucksäule vor die erste Stufe des Luftverdichters zurückgeführt. Einen weiteren ähnlichen Prozeß zeigt US 4848996, wo der unreine Stickstoff am Kopf der Niederdrucksäule abgenommen und der Einsatzluft an einer Zwischenstufe des Luftverdichters zugemischt wird.

[0004] Die Rückführung der stickstoffreichen Fraktion in die Einsatzluft ist an sich vorteilhaft und erhöht die Produktausbeute. Das Verfahren ist dennoch einer weiteren Verbesserung zugänglich.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art sowie eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die wirtschaftlich besonders günstig sind und insbesondere relativ niedrige Investitionskosten benötigen.

[0006] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Gemisch aus Einsatzluft und stickstoffreicher Fraktion in einem zweiten Verdichter auf einen zweiten Druck p_2 weiterverdichtet wird, der größer als der erste Druck p_1 ist.

[0007] Auf diese Weise wird der Aufwand beim Verdichten der Einsatzluft und beim Rückverdichten der stickstoffreichen Fraktion vergleichsweise gering gehalten. Der erste und der zweite Verdichter können ein- oder mehrstufig ausgeführt sein. Sie können unabhängig voneinander angetrieben oder über eine gemeinsame Welle oder ein Getriebe miteinander gekoppelt sein. Vorzugsweise liegt der erste Druck p_1 in der Nähe des Betriebsdrucks der Niederdrucksäule, das heißt die Differenz zwischen den beiden genannten Drücken beträgt nicht mehr als etwa 0,5 bar.

[0008] Bevorzugte Wertebereiche für die Auslaßdrücke der beiden Verdichter sind:

erster Verdichter (p_1)	2 bis 12 bar, vorzugsweise 3 bis 4 bar
zweiter Verdichter (p_2)	6 bis 40 bar, vorzugsweise 9 bis 13 bar

[0009] Die konkreten Werte richten sich im Einzelfall nach dem gewünschten Abgabedruck des oder eines der Produkte (zum Beispiel Stickstoff), die in einer der Säulen gasförmig erzeugt werden, beziehungsweise nach dem Druck eines oder mehrerer Produktströme (Sauerstoff und/oder Stickstoff), die flüssig aus einer der Säulen entnommen und nach Druckerhöhung in flüssigem Zustand unter Abgabedruck verdampft werden.

[0010] Die "stickstoffreiche Fraktion" kann durch reinen Stickstoff oder durch ein Gemisch aus Luftgasen gebildet werden, dessen Stickstoffgehalt beispielsweise größer als etwa 50 mol% ist. Sie kann vom Kopf oder von einer Zwischenstelle der Niederdrucksäule abgezogen werden.

[0011] Es ist günstig, wenn die Anwärmung der stickstoffreichen Fraktion mindestens teilweise durch indirekten Wärmeaustausch mit der Einsatzluft, beispielsweise stromabwärts des zweiten Verdichters, durchgeführt wird.

[0012] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen besonders zum Tragen, wenn eine Stickstofffraktion aus dem oberen Bereich der Drucksäule entnommen, angewärmt und als Druckstickstoffprodukt abgezogen wird. Die günstige Form der Rückführung einer stickstoffreichen Fraktion aus der Niederdrucksäule in die Einsatzluft bewirkt eine besonders hohe Ausbeute an Druckstickstoffprodukt bei relativ geringem apparativen Aufwand.

[0013] Kälte kann in dem Verfahren durch arbeitsleistende Entspannung einer weiteren stickstoffreichen Fraktion aus der Niederdrucksäule erzeugt werden. Diese kann beispielsweise aus dem oberen Bereich, vorzugsweise vom Kopf der Niederdrucksäule abgezogen werden. Es ist günstig, wenn die rückzuführende und die arbeitsleistend zu entspannende stickstoffreiche Fraktion gemeinsam aus der Niederdrucksäule abgezogen und gegebenenfalls angewärmt werden. Die weitere stickstoffreiche Fraktion kann beispielsweise bei einer Zwischentemperatur des Hauptwärmetauschers zur Abkühlung von Einsatzluft von dem rückzuführenden Strom abgetrennt werden.

[0014] Alternativ oder zusätzlich kann eine sauerstoffhaltige Fraktion aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule arbeitsleistend entspannt werden, insbesondere in derselben Entspannungsmaschine. Dazu wird eine sauerstoffhaltige Fraktion zum Beispiel vom Sumpf der Niederdrucksäule oder aus dem Verdampfungsraum des Sumpfverdampfers der Niederdrucksäule (Hauptkondensators) abgezogen, im Hauptwärmetauscher auf eine Zwischentemperatur angewärmt und einer Entspannungsmaschine zugeführt. Wird zusätzlich eine weitere stickstoffreiche Fraktion arbeitsleistend entspannt, wird diese vorzugsweise unmittelbar stromaufwärts der arbeitsleistenden Entspannung mit der sauerstoffhaltigen Fraktion vermischt und die beiden zu entspannenden Fraktionen werden gemeinsam in dieselbe Ent-

spannungsmaschine (vorzugsweise Expansionsturbine) eingeleitet.

[0015] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß Patentanspruch 6.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für Verfahren geeignet, bei denen der Betriebsdruck am Kopf der Drucksäule bei 5,7 bis 29,7 bar, vorzugsweise bei 8,7 bis 12,7 bar, der Betriebsdruck am Kopf der Niederdrucksäule bei 1,8 bis 11,8 bar, vorzugsweise bei 2,8 bis 3,8 bar liegt.

[0017] Verfahrenskälte kann bei dem Verfahren durch arbeitsleistende Entspannung eines Prozeßstroms erzeugt werden. Günstig ist hierbei die Entspannung eines Restgasstroms aus der Niederdrucksäule, der beispielsweise gemeinsam mit der stickstoffreichen Fraktion aus der Niederdrucksäule entnommen, auf eine Zwischentemperatur angewärmt und einer Entspannungsmaschine zugeleitet wird.

[0018] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0019] Atmosphärische Luft 1 wird über ein Filter 2 von einem ersten Verdichter 3 angesaugt und auf einen Druck p_1 von 3 bar verdichtet. Nach Entfernung der Verdichtungswärme in einem Nachkühler 4 wird die Luft 5 zu einer Reinigungsstufe 6 geführt, die in dem Beispiel durch ein Paar von umschaltbaren Molekularsiebadsorbent gebildet wird. In der Reinigungsstufe 6 werden insbesondere Kohlendioxid und Wasser aus der Einsatzluft entfernt. Die gereinigte Einsatzluft strömt über die Leitungen 7 und 8 einem zweiten Verdichter 9 zu, der sie auf einen Druck p_2 von 9 bar bringt. Erneut wird die Verdichtungswärme in einem Nachkühler 10 entfernt. Die hochverdichtete Einsatzluft 11 wird in einem Hauptwärmetauscher 12 auf etwa Taupunkt abgekühlt und teilweise verflüssigt und schließlich über Leitung 13 vollständig der Drucksäule 14 eines Zweisäulen-Rektifiziersystems zugeführt, das außerdem eine Niederdrucksäule 15 aufweist. Drucksäule 14 und Niederdrucksäule 15 stehen über einen gemeinsamen Kondensator-Verdampfer (Hauptkondensator) 16 in wärmetauschender Verbindung. Die Betriebsdrücke (jeweils am Kopf) betragen in dem Beispiel 8,7 bar in der Drucksäule 14 und 2,8 bar in der Niederdrucksäule 15.

[0020] Ein erster Teil 18 des Kopfstickstoffs 17 der Drucksäule 14 wird über Leitung 18 dem Hauptkondensator 16 zugeführt und dort gegen verdampfende Sumpfflüssigkeit der Niederdrucksäule 15 mindestens teilweise, vorzugsweise im wesentlichen vollständig kondensiert. Das dabei erzeugte Kondensat 19 wird mindestens zum Teil über Leitung 20 als Rücklauf auf die Drucksäule 14 aufgegeben. (Eine Teilmenge kann einer Innenverdichtung zugeführt werden, indem sie in flüssigem Zustand auf einen erhöhten Druck gebracht und anschließend gegen Einsatzluft verdampft wird; diese Variante ist in der Zeichnung nicht dargestellt.) Bei Bedarf kann ein Teil des Kondensats 18 als Flüssigstickstoffprodukt 21 gewonnen werden. Über Leitung 22 wird ein weiterer Teil des gasförmigen Drucksäulenstickstoffs 17 zum Hauptwärmetauscher 12 geführt, dort auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt und schließlich als Druckstickstoffprodukt 23 abgezogen.

[0021] Aus dem unteren Bereich der Drucksäule 14, vorzugsweise vom Sumpf, wird flüssiger Rohsauerstoff 24 abgezogen, in einem Gegenströmer 25 unterkühlt, entspannt (26) und in die Niederdrucksäule 15 eingeführt (27), die in dem Beispiel als reine Abtriebssäule ausgebildet ist. Als Hauptprodukt wird der Niederdrucksäule 15 flüssiger Sauerstoff 28 am Sumpf entnommen, mittels einer Pumpe 29 auf einen erhöhten Druck von beispielsweise 30 bar gebracht und gegen Einsatzluft 11 verdampft und angewärmt. Die Sauerstoffverdampfung findet in dem Beispiel im Hauptwärmetauscher 12 statt. Der Sauerstoff wird schließlich über Leitung 31 als Druckprodukt abgeführt.

[0022] Am Kopf der Niederdrucksäule 15 wird unreiner Stickstoff 32 als stickstoffreiche Fraktion entnommen und im Gegenströmer 25 und im Hauptwärmetauscher 12 angewärmt. Die auf etwa Umgebungstemperatur angewärmte stickstoffreiche Fraktion 33 wird der gereinigten Einsatzluft 7 zugemischt, gemeinsam mit dieser über Leitung 8 dem zweiten Verdichter 9 und weiter über die Leitungen 11 und 13 der Drucksäule 14 zugeführt.

[0023] Ein Teil 34 des über Leitung 32 aus der Niederdrucksäule 15 abgezogenen unreinen Stickstoffs kann bei einer Zwischentemperatur aus dem Hauptwärmetauscher 12 herausgeführt, arbeitsleistend entspannt (35) und über Leitung 36 wieder dem Hauptwärmetauscher 12 zugeleitet werden. Das praktische drucklose Restgas tritt über Leitung 37 aus dem warmen Ende des Hauptwärmetauschers 12 aus. Ein erster Teil 38 des angewärmten drucklosen Restgases 37 kann in der Reinigungsstufe 6 als Regeneriergas eingesetzt werden, während der Rest 39 in dem Beispiel in die Atmosphäre abgeblasen wird.

[0024] Das Ausführungsbeispiel kann leicht abgewandelt werden, beispielsweise zur Erzeugung eines stärker angereicherten Stickstoffprodukts in der Niederdrucksäule 15. Dazu muß oberhalb der Zuspelung 27 des Rohsauerstoffs mindestens ein weiterer Rektifizierabschnitt vorgesehen sein, an dessen Kopf die stickstoffreiche Fraktion 32 abgezogen wird. Mit Hilfe eines weiteren Abschnitts oberhalb dieses Unreinstickstoffabzugs kann am Kopf der Niederdrucksäule 15 auch reiner Stickstoff gewonnen werden. In beiden Fällen muß ein Teil des flüssigen Stickstoffs 19 von Hauptkondensator 16 der Niederdrucksäule 15 als Rücklaufflüssigkeit zugeführt werden.

[0025] Alternativ oder zusätzlich zu der dargestellten Drucksauerstoffgewinnung mittels Innenverdichtung kann gasförmiger Sauerstoff direkt über dem Sumpf der Niederdrucksäule 15 oder einige Böden oberhalb als Produkt entnommen werden; auch die Gewinnung von Sauerstoff aus dem Sumpf der Niederdrucksäule 15 als Flüssigprodukt ist möglich, beispielsweise durch eine Entnahme aus der Leitung 28 stromaufwärts der Pumpe 29.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Tieftemperaturzerlegung von Luft mit einem Rektifiziersystem, das mindestens eine Drucksäule (14) und eine Niederdrucksäule (15) aufweist, wobei Einsatzluft (1) in einem ersten Verdichter (3) auf einen ersten Druck p_1 verdichtet (3), in einer Reinigungsstufe (6) gereinigt, abgekühlt (12) und mindestens teilweise in die Drucksäule (14) eingeleitet (13) wird, mindestens eine Flüssigfraktion (24) aus der Drucksäule (14) in die Niederdrucksäule (15) eingespeist (26, 27) wird und eine stickstoffreiche Fraktion (32) aus der Niederdrucksäule (15) angewärmt (25, 12) und mit Einsatzluft (7) stromabwärts der Reinigungsstufe (6) der Einsatzluft vermischt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gemisch (8) aus Einsatzluft und stickstoffreicher Fraktion in einem zweiten Verdichter (9) auf einen zweiten Druck p_2 weiterverdichtet wird, der größer als der erste Druck p_1 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anwärmung der stickstoffreichen Fraktion (32) mindestens teilweise durch indirekten Wärmeaustausch (12) mit Einsatzluft (11) durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Stickstofffraktion (17, 22) aus dem oberen Bereich der Drucksäule (14) entnommen, angewärmt (12) und als Druckstickstoffprodukt (23) abgezogen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine weitere stickstoffreiche Fraktion (32, 34) aus der Niederdrucksäule (15) arbeitsleistend entspannt (35) wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sauerstoffhaltige Fraktion aus dem unteren Bereich der Niederdrucksäule arbeitsleistend entspannt wird.
6. Vorrichtung zur Tieftemperaturzerlegung von Luft mit einem Rektifiziersystem, das mindestens eine Drucksäule (14) und eine Niederdrucksäule (15) aufweist, und mit einer Einsatzluftleitung (1, 5, 7, 8, 11, 13), die über einen ersten Verdichter (3), eine Reinigungsstufe (6) und einen Hauptwärmetauscher (12) in die Drucksäule (14) führt, mit einer Flüssigkeitsleitung (24, 27) zur Einführung einer Flüssigfraktion aus der Drucksäule (14) in die Niederdrucksäule (15) und mit einer Rückführleitung (32, 33) für eine stickstoffreiche Fraktion aus der Niederdrucksäule (15), die durch den Hauptwärmetauscher (12) führt und stromabwärts der Reinigungsstufe (6) in die Einsatzluftleitung (7) mündet, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein zweiter Verdichter in der Einsatzluftleitung (8, 11) stromabwärts der Einmündung der Rückführleitung (33) angeordnet ist.

Claims

1. Process for the low-temperature fractionation of air with a rectification system that has at least one pressure column (14) and one low-pressure column (15), feed air (1) being compressed (3) to a first pressure p_1 in a first compressor (3), purified in a purification stage (6), cooled (12) and at least in part introduced (13) into the pressure column (14), at least one liquid fraction (24) from the pressure column (14) being fed (26, 27) into the low-pressure column (15), and a nitrogen-rich fraction (32) from the low-pressure column (15) being warmed (25, 12) and mixed with feed air (7) downstream of the feed air purification stage (6), **characterized in that** the mixture (8) of feed air and nitrogen-rich fraction is further compressed in a second compressor (9) to a second pressure p_2 which is higher than the first pressure p_1 .
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the nitrogen-rich fraction (32) is warmed at least in part by indirect heat exchange (12) with feed air (11).
3. Process according to either of Claims 1 or 2, **characterized in that** a nitrogen fraction (17, 22) is withdrawn from the upper region of the pressure column (14), warmed (12) and taken off as pressurized nitrogen product (23).
4. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** a further nitrogen-rich fraction (32, 34) from the low-pressure column (15) is work-expanded (35).
5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** oxygen-containing fraction . from the lower region of the low-pressure column is work-expanded.
6. Apparatus for the low-temperature fractionation of air with a rectification system that has at least one pressure

column (14) and a low-pressure column (15) and having a feed air line (1, 5, 7, 8, 11, 13) which leads via a first compressor (3), a purification stage (6) and a main heat exchanger (12) into the pressure column (14) having a liquid line (24, 27) for introducing a liquid fraction from the pressure column (14) into the low-pressure column (15) and having a return line (32, 33) for a nitrogen-rich fraction from the low-pressure column (15), which return line leads via the main heat exchanger (12) and opens out downstream of the purification stage (6) into the feed air line (7), **characterized in that** a second compressor is disposed in the feed air line (8, 11) downstream of the union with the return line (33).

Revendications

1. Procédé de séparation d'air à basse température avec un système de rectification qui présente au moins une colonne de pression (14) et une colonne de basse pression (15), l'air d'alimentation (1) étant comprimé (3) dans un premier compresseur (3) à une première pression p_1 , purifié dans un étage de purification (6), refroidi (12) et introduit (13) au moins partiellement dans la colonne de pression (14), au moins une fraction de liquide (24) provenant de la colonne de pression (14) étant introduite (26, 27) dans la colonne de basse pression (15) et une fraction riche en azote (32) provenant de la colonne de basse pression (15) étant chauffée (25, 12) et mélangée à l'air d'alimentation (7) en aval de l'étage de purification (6) de l'air d'alimentation, **caractérisé en ce que** le mélange (8) d'air d'alimentation et de fraction riche en azote est surpressé dans un deuxième compresseur (9) à une deuxième pression p_2 qui est supérieure à la première pression p_1 .
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le chauffage de la fraction riche en azote (32) est réalisé au moins partiellement par échange thermique indirect (12) avec l'air d'alimentation (11).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'** une fraction d'azote (17, 22) est prélevée dans la zone supérieure de la colonne de pression (14), chauffée (12) et extraite sous forme de produit d'azote sous pression (23).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'** une autre fraction riche en azote (32, 34) provenant de la colonne de basse pression (15) est détendue en fournissant du travail (35).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la fraction contenant de l'oxygène provenant de la zone inférieure de la colonne de basse pression est détendue en fournissant du travail.
6. Dispositif de séparation d'air à basse température avec un système de rectification qui présente au moins une colonne de pression (14) et une colonne de basse pression (15), et avec une conduite d'air d'alimentation (1, 5, 7, 8, 11, 13) qui conduit par l'intermédiaire d'un premier compresseur (3), d'un étage de purification (6) et d'un échangeur de chaleur principal (12) dans la colonne de pression (14), avec une conduite de liquide (24, 27) pour introduire une fraction liquide provenant de la colonne de pression (14) dans la colonne de basse pression (15) et avec une conduite de recirculation (32, 33) pour une fraction riche en azote provenant de la colonne de basse pression (15), qui passe à travers l'échangeur de chaleur principal (12) et débouche en aval de l'étage de purification (6) dans la conduite d'air d'alimentation (7), **caractérisé en ce qu'** un deuxième compresseur est disposé dans la conduite d'air d'alimentation (8, 11) en aval de l'embouchure de la conduite de recirculation (33).

