



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 134 524 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.10.2005 Patentblatt 2005/40**

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

(21) Anmeldenummer: **01105925.0**

(22) Anmeldetag: **09.03.2001**

(54) **Verfahren zur Gewinnung von gasförmigem Stickstoff**

Process for producing gaseous nitrogen

Procédé de production d'azote gazeux

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

(30) Priorität: **17.03.2000 DE 10013074**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.09.2001 Patentblatt 2001/38**

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

(72) Erfinder:  
• **Rottmann, Dietrich, Dipl.-Ing.  
81737 München (DE)**

• **Kunz, Christian, Dipl.-Ing.  
81479 München (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 816 784 DE-A- 10 013 073  
DE-A- 19 623 310 FR-A- 2 767 317  
GB-A- 1 392 294 US-A- 4 400 188**

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).

**EP 1 134 524 B1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1. Es dient zur Gewinnung von gasförmigem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Destilliersäulensystem, das eine Einzelsäule aufweist. Solch ein Verfahren ist aus der DE 196 23 310 bekannt.

[0002] Einzelsäulenverfahren sind eine übliche Methode zur Erzeugung von Stickstoff. Sie weisen im Gegensatz zu Doppelsäulenverfahren nur eine Drucksäule (die Einzelsäule) auf und keine weitere Säule (Niederdrucksäule), die zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung eingesetzt und unter niedrigerem Druck als die Drucksäule betrieben wird. Dies schließt nicht aus, daß das Destilliersäulensystem über die Einzelsäule hinaus weitere Säulen aufweist, beispielsweise zur Gewinnung von besonders reinem Stickstoff oder Sauerstoff.

[0003] Das "Destilliersäulensystem" umfaßt die miteinander verbundenen Destilliersäulen, nicht jedoch die Wärmetauscher oder die Maschinen wie Verdichter oder Entspannungsmaschinen. Im einfachsten Fall wird das Destilliersäulensystem ausschließlich durch die Einzelsäule gebildet.

[0004] Unter "sauerstoffangereichert" wird hier ein Gemisch aus Luftgasen verstanden, das eine höhere Sauerstoffkonzentration als Luft hat, bis hin zu praktisch reinem Sauerstoff. In der Praxis handelt es sich beispielsweise um Fraktionen mit einem Sauerstoffgehalt von 25 bis 90 %, vorzugsweise 30 bis 80 %. (Alle Prozentangaben beziehen sich hier und im folgenden auf die molare Menge, soweit nichts anderes angegeben ist)

[0005] Ein Verfahren mit einem Stickstoffkreislauf gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 ist aus US 4400188 bekannt. Mit Stickstoff, der in einem Kreislaufverdichter auf über Säulendruck gebracht wurde, wird ein Kondensator-Verdampfer beheizt, der die Sumpfbeheizung der Einzelsäule darstellt. Verfahrenskälte wird durch eine übliche Restgasturbine erzeugt, die mit Gas aus einem weiteren Kondensator-Verdampfer, einem Kopfkondensator, betrieben wird.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, das energetisch besonders günstig zu betreiben ist.

[0007] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein zweites sauerstoffangereichertes Gas aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers entnommen, arbeitsleistend entspannt und im Hauptwärmetauscher angewärmt wird.

[0008] Vorzugsweise wird bei allen bisher genannten Ausführungsformen der Erfindung die gesamte Rücklaufflüssigkeit für die Einzelsäule in dem Kondensator-Verdampfer erzeugt. Es ist daher im allgemeinen nur ein einziger Kondensator-Verdampfer erforderlich.

[0009] Luftverdichter und Kreislaufverdichter können durch eine einzige Maschine gebildet werden, nämlich

durch eine Kombi-Maschine, bei der mehrere Ritzel auf eine Welle sitzen, von denen einige den Luftverdichter und eines oder mehrere den Kreislaufverdichter realisieren.

[0010] Der Kreislaufverdichter kann mindestens teilweise durch einen an die Restgasturbine gekoppelten Verdichter gebildet werden, wobei mindestens ein Teil der bei der arbeitsleistenden Entspannung des zweiten sauerstoffangereicherten Gases erzeugten mechanischen Energie zur Verdichtung des ersten Teils und/oder des zweiten Teils der stickstoffreichen Fraktion eingesetzt wird.

[0011] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 5.

[0012] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Bei dem Verfahren wird über eine Leitung 1 verdichtete und gereinigte Einsatzluft herangeführt, die unter einem Druck von etwa 3,5 bar steht. (Luftverdichter und Luftreinigung - beispielsweise mittels eines Molekularsiebs - sind in der Zeichnung nicht dargestellt.) Die Luft wird in einem Hauptwärmetauscher 2 auf etwa Taupunkt abgekühlt und über Leitung 3 einer Einzelsäule 4 an einer Zwischenstelle zugeführt. Die Zwischenstelle liegt beispielsweise 5 bis 20 theoretische beziehungsweise praktisch Böden oberhalb des Sumpfs der Säule 4. Der Betriebsdruck am Sumpf der Einzelsäule beträgt in dem Beispiel 3,0 bar.

[0013] Der Kopfstickstoff 5 (die "stickstoffreiche Fraktion") aus der Einzelsäule 4 enthält noch 1 ppm bis 1 ppb Sauerstoff und wird in einem Unterkühler 6 und (Leitung 7) weiter im Hauptwärmetauscher 2 auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt. Der warme Kopfstickstoff 8 wird einem Kreislaufverdichter 9 zugeführt, der beispielsweise zwei bis drei Stufen aufweist. Hinter jeder Stufe des Kreislaufverdichters befindet sich eine Nach- beziehungsweise Zwischenkühlung zur Entfernung der Kompressionswärme, von denen jedoch in der schematischen Zeichnung nur die Nachkühlung 10 hinter der Endstufe dargestellt ist. Ein erster Teil 12 des auf einen Druck von 9,5 bar verdichteten Kopfstickstoffs 11 wird zum Hauptwärmetauscher 2 zurückgeführt, dort auf mehrere Kelvin oberhalb der Säulentemperatur abgekühlt und über Leitung 13 dem Verflüssigungsraum eines Kondensator-Verdampfers 14 zugeführt. Dort wird er unter etwa dem Austrittsdruck des Kreislaufverdichters 9 vollständig oder nahezu vollständig verflüssigt. Die dabei gebildete stickstoffreiche Flüssigkeit 15 wird im Unterkühler 6 unterkühlt und über Leitung 16 und Drosselventil 17 auf den Kopf der Einzelsäule abgegeben. Ein Teil 18 der stickstoffreichen Flüssigkeit 16 kann als Flüssigstickstoffprodukt LIN abgezogen werden. Die Flüssigproduktion beträgt in dem Beispiel etwa 0 % der Luftmenge. In der Zeichnung wird der Flüssigstickstoff aus der Einzelsäule abgezogen, deren Kopf hier als Flashgasabscheider zwischen dem Drosselventil 17 und der Flüssigproduktentnahme 18 dient.

[0014] Ein zweiter Teil 19 des im Kreislaufverdichter 9 verdichteten Kopfstickstoffs 11 wird als gasförmiges Stickstoffprodukt unter Druck (DGAN) abgeführt. Alternativ oder zusätzlich kann ein Teil 20 des Druckstickstoffs aus einer Zwischenstufe des Kreislaufverdichters herausgeführt und bei einem Druck zwischen dem Betriebsdruck der Einzelsäule 4 und dem Enddruck des Kreislaufverdichters 9 als gasförmiges Druckstickstoffprodukt (DGAN') gewonnen werden. In beiden Fällen dient der Kreislaufverdichter 9 gleichzeitig als Produktverdichter.

[0015] Der Kondensator-Verdampfer 14 ist in dem Beispiel von Figur 1 unmittelbar im Sumpf der Einzelsäule angeordnet. Auf seiner Verdampfungsseite verdampft die sauerstoffangereicherte Sumpfflüssigkeit der Einzelsäule 4 unter deren Betriebsdruck unter Bildung eines Dampfs mit einem Sauerstoffgehalt von etwa 80 %. Während ein erster Teil des im Kondensator-Verdampfer 14 erzeugten Dampfs in der Einzelsäule 4 aufsteigt ("erstes sauerstoffangereichertes Gas"), wird ein zweiter Teil 21 ("zweites sauerstoffangereichertes Gas") zum kalten Ende des Hauptwärmetauschers 2 geführt. Nach Anwärmung auf eine Zwischentemperatur strömt diese Fraktion über Leitung 22 zu einer Restgasturbine 23 und wird dort arbeitsleistend von etwa 3 bar auf etwa 1,5 bar entspannt. Das arbeitsleistend entspannte sauerstoffangereicherte Gas 24 wird im Hauptwärmetauscher 2 vollständig angewärmt und über Leitung 25 als unreines Sauerstoffprodukt UGOX abgegeben. Es kann als Regeneriergas in der nicht dargestellten Luftreinigung und/oder als gasförmiges Nebenprodukt verwendet und/oder in die Atmosphäre abgegeben werden. Die Turbine 23 kann über einen Bypass 26 geregelt werden. Eine kleine Flüssigkeitsmenge 27 wird kontinuierlich oder intermittierend als Spülflüssigkeit aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers 14 abgeführt.

[0016] Kälte wird hier durch arbeitsleistende Entspannung eines sauerstoffangereicherten Gases 21 aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers 14 bewerkstelligt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von gasförmigem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Destilliersäulensystem, das eine Einzelsäule (4) aufweist, wobei bei dem Verfahren

- Einsatzluft (1) in einem Luftverdichter verdichtet, in einem Hauptwärmetauscher (2) abgekühlt und der Einzelsäule (4) zugeführt (3) wird,
- eine stickstoffreiche Fraktion (5, 7, 8) aus dem Destilliersäulensystem abgezogen und mindestens zu einem ersten Teil in einem Kreislaufverdichter (9) verdichtet wird,
- der erste Teil (12, 13) der stickstoffreichen

Fraktion (5, 7, 8) stromabwärts des Kreislaufverdichters (9) dem Verflüssigungsraum eines Kondensator-Verdampfers (14) zugeführt und dort unter einem Druck kondensiert wird, der höher als der Betriebsdruck der Einzelsäule (4) ist, wobei stickstoffreiche Flüssigkeit (15, 16) gebildet wird,

- eine flüssige sauerstoffangereicherte Fraktion aus dem Destilliersäulensystem im Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14) mindestens teilweise verdampft wird,
- aus dem im Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14) gebildeten Dampf (232) ein erstes sauerstoffangereichertes Gas erzeugt, in die Einzelsäule (4) eingeleitet und dort als aufsteigender Dampf verwendet wird und
- ein zweiter Teil (19, 20) der stickstoffreichen Fraktion (5, 7, 8) zumindest zeitweise als gasförmiges Stickstoffprodukt abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet, daß**
- ein zweites sauerstoffangereichertes Gas (21) aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14) entnommen, arbeitsleistend entspannt (23) und im Hauptwärmetauscher (2) angewärmt wird.

2. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gesamte Rücklauf Flüssigkeit für die Einzelsäule (4) in dem Kondensator-Verdampfer (14) erzeugt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Luftverdichter und Kreislaufverdichter (9) durch eine einzige Maschine gebildet werden.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Teil der bei der arbeitsleistenden Entspannung (23) des zweiten sauerstoffangereicherten Gases (21) erzeugten mechanischen Energie zur Verdichtung (9) des ersten Teils und/oder des zweiten Teils der stickstoffreichen Fraktion (5, 7, 8) eingesetzt wird.

5. Vorrichtung zur Gewinnung von gasförmigem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft mit einem Destilliersäulensystem, das eine Einzelsäule (4) aufweist, und mit

- einem Luftverdichter,
- einer Einsatzluftleitung (1, 3), die von dem Luftverdichter durch einen Hauptwärmetauscher (2) in die Einzelsäule (4) führt,
- einem Kreislaufverdichter (9) zur Verdichtung des ersten Teils einer stickstoffreichen Fraktion (5, 7, 8) aus dem Destilliersäulensystem,

- einer Kreislaufleitung (12, 13), die vom Austritt des Kreislaufverdichters (9) zu dem Verflüssigungsraum eines Kondensator-Verdampfers (14) führt wird,
- Mitteln zur Zuführung einer flüssigen sauerstoffangereicherten Fraktion aus dem Destilliersäulensystem zum Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14),
- Mitteln zur Erzeugung eines ersten sauerstoffangereicherten Gases aus dem im Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14) gebildeten Dampf und zu dessen Einleitung in die Einzelsäule (4) und mit
- einer Gasproduktleitung zum Abziehen eines zweiten Teils (19, 20) der stickstoffreichen Fraktion (5, 7, 8) als gasförmiges Stickstoffprodukt, **gekennzeichnet durch**
- eine Entspannungsmaschine (23) zur arbeitssleistenden Entspannung eines zweiten sauerstoffangereicherten Gases (21) aus dem Verdampfungsraum des Kondensator-Verdampfers (14).

#### Claims

1. Process for producing gaseous nitrogen by cryogenic separation of air in a distillation column system which includes a single column (4), in which process
  - feed air (1) is compressed in an air compressor, cooled in a main heat exchanger (2) and fed (3) to the single column (4),
  - a nitrogen-rich fraction (5, 7, 8) is extracted from the distillation column system and at least a first part of this fraction is compressed in a cycle compressor (9),
  - the first part (12, 13) of the nitrogen-rich fraction (5, 7, 8), downstream of the cycle compressor (9), is fed to the liquefaction space of a condenser-evaporator (14), where it is condensed under a pressure which is higher than the operating pressure of the single column (4), forming nitrogen-rich liquid (15, 16),
  - a liquid oxygen-enriched fraction from the distillation column system is at least partially evaporated in the evaporation space of the condenser-evaporator (14),
  - a first oxygen-enriched gas is generated from the vapour (232) formed in the evaporation space of the condenser-evaporator (14), is introduced into the single column (4) and is used therein as rising vapour, and
  - a second part (19, 20) of the nitrogen-rich fraction (5, 7, 8) is extracted at least from time to time as gaseous nitrogen product,

#### characterized in that

- a second oxygen-enriched gas (21) is removed from the evaporation space of the condenser-evaporator (14), subjected to work-performing expansion (23) and warmed in the main heat exchanger (2).
2. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** all of the reflux liquid for the single column (4) is generated in the condenser-evaporator (14).
  3. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** air compressor and cycle compressor (9) are formed by a single machine.
  4. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** at least part of the mechanical energy which is generated during the work-performing expansion (23) of the second oxygen-enriched gas (21) is used for the compression of the first part and/or the second part of the nitrogen-rich fraction (5, 7, 8).
  5. An apparatus for producing gaseous nitrogen by cryogenic separation of air, having a distillation column system which includes a single column (4), and having
    - an air compressor,
    - a feed air line (1, 3) which leads from the air compressor through a main heat exchanger (2) into the single column (4),
    - a cycle compressor (9) for compressing the first part of a nitrogen-rich fraction (5, 7, 8) from the distillation column system,
    - a cycle line (12, 13) which leads from the outlet of the cycle compressor (9) to the liquefaction space of a condenser-evaporator (14),
    - means for feeding a liquid oxygen-enriched fraction from the distillation column system to the evaporation space of the condenser-evaporator (14),
    - means for generating a first oxygen-enriched gas from the vapour formed in the evaporation space of the condenser-evaporator (14) and for introducing this vapour into the single column (4), and having
    - a gas product line for extracting a second part (19, 20) of the nitrogen-rich fraction (5, 7, 8) as gaseous nitrogen product,

#### characterized by

- an expansion machine (23) for the work-performing expansion of a second oxygen-enriched gas (21) from the evaporator space of

the condenser-evaporator (14).

## Revendications

1. Procédé de production d'azote gazeux par séparation d'air à basse température dans un système de colonne de distillation, qui présente une colonne unique (4), où, dans le procédé

- l'air de charge (1) est comprimé dans un compresseur d'air, refroidi dans un échangeur de chaleur principal (2) et acheminé (3) à la colonne unique (4),
- une fraction riche en azote (5, 7, 8) est extraite du système de colonne de distillation et est comprimée pour fournir au moins une première partie dans un compresseur à circulation (9),
- la première partie (12, 13) de la fraction riche en azote (5, 7, 8) est amenée en aval du compresseur à circulation (9) à l'espace de liquéfaction d'un condenseur-évaporateur (14) et y est condensée à une pression qui est supérieure à la pression de fonctionnement de la colonne unique (4), du liquide riche en azote (15, 16) se formant alors,
- une fraction fluide enrichie en oxygène provenant du système de colonne de distillation est au moins partiellement évaporée dans l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14),
- à partir de la vapeur (232) formée dans l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14), un premier gaz enrichi en oxygène est formé, introduit dans la colonne unique (4) et y est utilisé en tant que vapeur montante, et
- une deuxième partie (19, 20) de la fraction riche en azote (5, 7, 8) est extraite au moins temporairement sous forme de produit d'azote gazeux,

## caractérisé en ce que

- un deuxième gaz enrichi en oxygène est extrait de l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14), est détendu en fournissant du travail (23) et est réchauffé dans l'échangeur de chaleur principal (2).

2. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** tout le liquide de retour pour la colonne unique (4) est produit dans le condenseur-évaporateur (14).

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le compresseur d'air et le compresseur à circulation (9) sont formés par une seule machine.

4. procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une partie de l'énergie mécanique produite lors de la détente fournissant du travail (23) du deuxième gaz enrichi en oxygène (21) est utilisée pour la compression de la première partie et/ou de la deuxième partie de la fraction riche en azote (5, 7, 8).

5. Dispositif de production d'azote gazeux par séparation d'air à basse température comprenant un système de colonne de distillation, qui présente une colonne unique (4) et comprenant :

- un compresseur d'air,
- une conduite d'air de charge (1, 3) qui conduit du compresseur d'air à travers un échangeur de chaleur principal (2) dans la colonne unique (4),
- un compresseur à circulation (9) pour la compression de la première partie d'une fraction riche en azote (5, 7, 8) provenant du système de colonne de distillation,
- une conduite de circulation (12, 13) qui est guidée de la sortie du compresseur à circulation (9) jusqu'à l'espace de liquéfaction d'un condenseur-évaporateur (14),
- des moyens pour le transport d'une fraction fluide enrichie en oxygène provenant du système de colonne de distillation jusqu'à l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14),
- des moyens pour produire un premier gaz enrichi en oxygène provenant de la vapeur formée dans l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14) et pour son introduction dans la colonne unique (4) et comprenant
- une conduite de produit de gaz pour l'extraction d'une deuxième partie (19, 20) de la fraction riche en azote (5, 7, 8) sous forme de produit d'azote gazeux,

## caractérisé par

- une machine de détente (23) pour la détente produisant du travail d'un deuxième gaz enrichi en oxygène issu de l'espace d'évaporation du condenseur-évaporateur (14).

