

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 336 806 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.08.2003 Patentblatt 2003/34

(51) Int Cl.7: **F25J 3/08**

(21) Anmeldenummer: **03002408.7**

(22) Anmeldetag: **04.02.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder: **Voit, Jürgen**
86938 Schondorf a.A. (DE)

(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar**
LINDE AG
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)

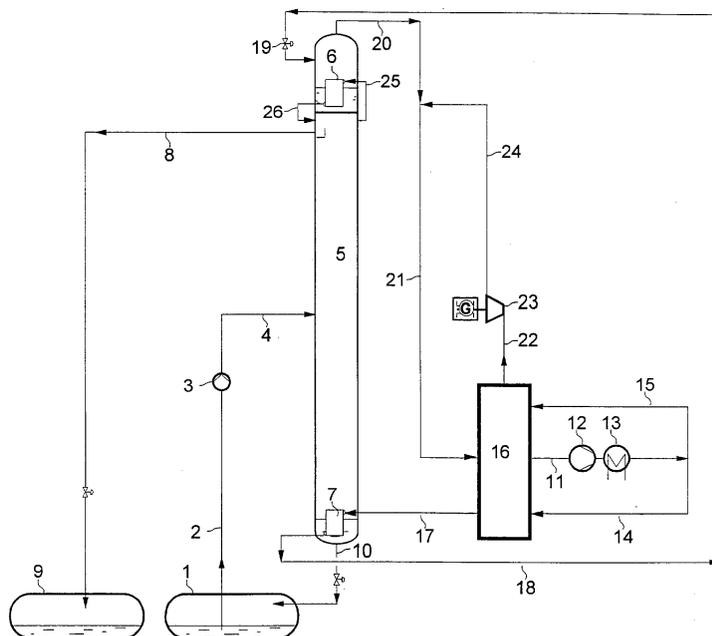
(30) Priorität: **07.02.2002 DE 10205094**

(71) Anmelder: **Linde AG**
65189 Wiesbaden (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs aus weniger reinem Stickstoff in einem Destilliersäulen-System, das mindestens eine erste Trennsäule (5) aufweist. Ein Strom (4) weniger reinen Stickstoffs wird in die erste Trennsäule (5) eingeleitet. Der Trennsäule des Destilliersäulen-Systems wird ein hoch reines Stickstoffprodukt (8) entnommen. Das Destilliersäulen-System umfasst außerdem einen ersten Kondensator-Verdampfer (6), der einen Verflüssigungsraum und einen Verdampfungsraum aufweist. Im Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) wird Rücklaufflüssigkeit (26) für die

oder eine der Trennsäulen (5) erzeugt. Im Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) wird ein Wärmeaustausch-Fluid (18) verdampft. Das Wärmeaustausch-Fluid (20, 21, 11) wird stromabwärts des ersten Kondensator-Verdampfers (6) einem Verdichter (12) zugeleitet. Mindestens ein Teil (14) des Wärmeaustausch-Fluids stromabwärts des Verdichters (11) wird dem Verflüssigungsraum eines zweiten Kondensator-Verdampfers (7) zugeleitet. Im Verdampfungsraum des zweiten Kondensator-Verdampfers (7) wird in dem aufsteigender Dampf für die oder eine der Trennsäulen (5) erzeugt.



EP 1 336 806 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrefft ein Verfahren zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs aus weniger reinem Stickstoff in einem Destilliersäulen-System, das mindestens eine erste Trennsäule aufweist, wobei bei dem Verfahren ein Strom weniger reinen Stickstoffs in die erste Trennsäule eingeleitet wird und der beziehungsweise einer Trennsäule des Destilliersäulen-Systems ein hoch reines Stickstoffprodukt entnommen wird, wobei das Destilliersäulen-System außerdem einen ersten Kondensator-Verdampfer umfasst, der einen Verflüssigungsraum und einen Verdampfungsraum aufweist, im Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers Rücklauf Flüssigkeit für die oder eine der Trennsäulen erzeugt und im Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers ein Wärmeaustausch-Fluid verdampft wird, und wobei das Wärmeaustausch-Fluid stromabwärts des ersten Kondensator-Verdampfers einem Verdichter zugeleitet wird.

[0002] Mit Hilfe eines derartigen Systems kann beispielsweise am Ort eines Verbrauchers kostengünstig erhältlicher weniger reiner Stickstoff flüssig antransportiert werden; aus dieser weniger reinen tiefkalten Flüssigkeit wird mit einer relativ unkomplizierten Apparatur das benötigte hoch reine Produkt hergestellt.

[0003] Unter "weniger reinem Stickstoff" wird hier eine Fraktion verstanden, die hauptsächlich aus Stickstoff besteht, aber noch verschiedene Verunreinigungen enthält, insbesondere solche, die leichter als Stickstoff sieden, gegebenenfalls auch schwerer siedende Komponenten. Es kann sich beispielsweise um Stickstoff technischer Reinheit handeln. Der "weniger reine Stickstoff" weist beispielsweise eine Reinheit von mindestens 99,9 mol%, vorzugsweise mindestens 99,99 mol% auf. Er enthält noch beispielsweise 0,1 mol% oder weniger, vorzugsweise 0,01 mol% oder weniger, beispielsweise 0,001 mol% an Verunreinigungen. Er wird beispielsweise durch das Produkt einer benachbarten Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage gebildet und/oder einem Flüssigtank entnommen. Das hoch reine Stickstoffprodukt enthält weniger Verunreinigungen als das Einsatzgemisch. Es weist zum Beispiel noch Verunreinigungen im Umfang von 0,1 ppm oder weniger, vorzugsweise von 0,01 ppm oder weniger auf.

[0004] Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist aus JP 02061481 A US 5421164 bekannt. Dieses System kann aus technisch reinem Stickstoff, der aus einem Speichertank kommt, hoch reinen Stickstoff herstellen. Der Kopfkondensator der (einzigen) Trennsäule ("erster Kondensator-Verdampfer") wird dabei mittels entspannter Sumpfflüssigkeit der Trennsäule gekühlt. Der dabei erzeugte Dampf wird rückverdichtet und in die Trennsäule eingeleitet.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein derartiges Verfahren und/oder eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die wirtschaftlich besonders günstig sind und insbesondere einen relativ geringen Energieverbrauch aufweisen.

[0006] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Wärmeaustausch-Fluid stromabwärts des Verdichters dem Verflüssigungsraum eines zweiten Kondensator-Verdampfers zugeleitet wird, der außerdem einen Verdampfungsraum aufweist, in dem aufsteigender Dampf für die oder eine der Trennsäulen erzeugt wird. Das Wärmeaustausch-Fluid ist damit unabhängig von der Zusammensetzung der Sumpfflüssigkeit der ersten Trennsäule. Es kann beispielsweise durch ein externes Medium oder durch eine andere Fraktion der Trennsäule(n) gebildet werden. Auf diese Weise kann ein Wärmeaustausch-Fluid eingesetzt werden, das einen energetisch besonders günstigen Betrieb des Verfahrens ermöglicht.

[0007] Als Wärmeaustausch-Fluid wird bei der Erfindung beispielsweise eines der in der unten stehenden Tabelle erwähnten Fluide eingesetzt werden (die Konzentrationsangaben an Stickstoff, Argon und Sauerstoff sind als molare Mengen zu verstehen):

Nr.	Bezeichnung	N ₂ -Gehalt	Ar-Gehalt	O ₂ -Gehalt
1	Luft	0,78118	0,00932	0,2095
2	O ₂ -angereichert	0,06	0,005	0,395
3	Unrein-O ₂	0,30	0,005	0,695
4	Reiner O ₂	0,00	0,005	0,995
5	Unrein-N ₂	0,98	0,005	0,0015
6	Reiner N ₂	0,999	0,001	0,00

[0008] Vorzugsweise wird das Wärmeaustausch-Fluid stromabwärts des zweiten Kondensator-Verdampfers entspannt und wieder dem ersten Kondensator-Verdampfer zugeführt, also in einem Kreislauf geführt. Kreislaufverluste können aus der beziehungsweise einer der Trennsäulen ergänzt werden, oder aber aus einer externen Quelle außerhalb des Destilliersäulen-Systems, beispielsweise einer vorgeschalteten Luftzerlegungs-Anlage oder von einem Flüssigtank. In dem Kreislaufsystem kann Kälte durch arbeitseisende Entspannung erzeugt werden, indem ein Fluidstrom aus dem Verdichter vom Wärmeaustausch-Fluid abgezweigt und einer oder mehreren Entspannungsmaschinen (zum

Beispiel Turbinen) zugeleitet wird.

[0009] Dabei ist es günstig, wenn kein Teil des Wärmeaustausch-Fluids in das Innere der ersten Trennsäule oder in das Innere einer der Trennsäulen des Destilliersäulen-Systems eingeführt beziehungsweise zurückgeführt wird.

[0010] Das Destilliersäulen-System kann als Einzelsäulensystem oder als Zwei- oder Mehr-Säulen-System ausgebildet sein. Im Fall eines Zwei-Säulen-Systems wird ein Zwischenprodukt aus der ersten Trennsäule entnommen und einer zweiten Trennsäule zugeleitet; der schließlich das hoch reine Stickstoffprodukt entnommen wird. Die Konfiguration und Verbindung der Säulen eines derartigen Zwei-Säulen-System ist den Ausführungsbeispielen der älteren deutschen Patentanmeldung 10158327 und der dazu korrespondierenden Patentanmeldungen zu entnehmen.

[0011] Insbesondere dann, wenn die Einsatzfraktion mindestens zeitweise aus einem Speichertank herangeführt wird, ist es günstig, wenn der Strom weniger reinen Stickstoffs in flüssiger Form in die erste Trennsäule eingeleitet wird. Hierdurch können die Vorteile flüssiger Lagerung genutzt werden und die Verflüssigungskälte geht nicht verloren, sondern kann in dem Destilliersäulen-System nutzbringend eingesetzt werden.

[0012] Wenn das hoch reine Stickstoffprodukt dem Destilliersäulen-System in flüssiger Form entnommen wird, kann dieses ebenfalls in einem Flüssigtank gelagert beziehungsweise gepuffert werden, bevor es einem Verbraucher zugeleitet wird.

[0013] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs gemäß den Patentansprüchen 9 und 10.

[0014] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0015] In einem ersten Speichertank 1 wird Stickstoff einer Reinheit von 99,99 mol% ("weniger reiner Stickstoff") flüssig gelagert. Der Speichertank 1 wird beispielsweise aus einer benachbarten Luftzerlegungs-Anlage oder von Tankfahrzeugen gespeist. Über eine Einsatzleitung 2, 4 wird flüssiger, weniger reiner Stickstoff mittels einer Pumpe 3 in eine Trennsäule 5 gefördert. Die Zuspeisung erfolgt etwa auf mittlerer Höhe.

[0016] Die Trennsäule (5) ist als Einzelsäule ausgebildet und bildet in dem Ausführungsbeispiel zusammen mit einem Kopfkondensator ("erster Kondensator-Verdampfer") 6 und einem Sumpfverdampfer ("zweiter Kondensator-Verdampfer") 7 das "Destilliersäulen-System". In dem Kopfkondensator wird Kopfdampf 25 der Trennsäule verflüssigt. Das dabei gewonnene Kondensat 26 wird in die Trennsäule 5 zurückgeleitet und zu einem ersten Teil als Rücklauf eingesetzt. Ein zweiter Teil des Kondensats 26 wird vom Kopf der Trennsäule 5 als hoch reines Stickstoffprodukt 8 flüssig entnommen und in einen zweiten Speichertank 9 eingeleitet. Mit einer Restflüssigkeit 10 werden die schwererflüchtigen Verunreinigungen vom Sumpf der Trennsäule abgezogen, der gleichzeitig den Verdampfungsraum des Sumpfverdampfers 7 bildet. Die Restflüssigkeit 10 wird in den ersten Speichertank 1 zurückgeleitet. Alternativ kann die Restflüssigkeit 10 verworfen werden.

[0017] Das in dem Ausführungsbeispiel gezeigte System weist einen Kreislauf auf, der zum Beispiel mit dem Fluid Nr. 5 aus der oben stehenden Tabelle als Wärmeaustausch-Fluid betrieben wird und zur Kühlung beziehungsweise Beheizung der beiden Kondensator-Verdampfer 6 und 7 dient. Gasförmiges Wärmeaustausch-Fluid 11 wird in einem Verdichter 12 mit Nachkühler 13 auf ein Druck von beispielsweise 6 bis 16 bar, vorzugsweise 10 bis 12 bar gebracht und anschließend in einem ersten Teilstrom 14 und einen zweiten Teilstrom 15 aufgeteilt.

[0018] Der erste Teilstrom 14 des Wärmeaustausch-Fluids wird in einen Kreislauf-Wärmetauscher 16 eingeleitet, dort abgekühlt, am kalten Ende des Kreislauf-Wärmetauschers 16 entnommen (17) und dem Verflüssigungsraum des Sumpfverdampfers 7 zugeleitet. Das verflüssigte Wärmeaustausch-Fluid 18 wird in einem Drosselventil 19 auf etwa den Eintrittsdruck des Verdichters 12 (beispielsweise 5 bis 15 bar, vorzugsweise 9 bis 10 bar) entspannt und im Verdampfungsraum des Kopfkondensators 6 verdampft. Dabei gebildetes Gas 20 wird über Leitung 21 zum kalten Ende des Kreislauf-Wärmetauschers 16 und weiter über Leitung 11 zum Eintritt des Verdichters 12 zurückgeführt.

[0019] Nur auf eine Zwischentemperatur abgekühlt wird der zweite Teilstrom 15 des verdichteten Wärmeaustausch-Fluids. Unter dieser Zwischentemperatur wird der zweite Teilstrom 22 zum Eintritt einer Generator-gebremsten Turbine 23 geleitet, dort arbeitsleistend auf etwa den Eintrittsdruck des Verdichters 12 entspannt und schließlich über die Leitungen 24, 21, 11 wieder dem Verdichter 12 zugeführt.

[0020] Die Vorrichtungsteile bzw. Verfahrensschritte zur internen Kälteerzeugung 15, 22, 23 und 24 können entfallen, wenn stattdessen Fremdkälte zum Ausgleich der Kälteverluste eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs aus weniger reinem Stickstoff in einem Destilliersäulen-System, das mindestens eine erste Trennsäule (5) aufweist, wobei bei dem Verfahren ein Strom (4) weniger reinen Stickstoffs in die erste Trennsäule (5) eingeleitet wird und der beziehungsweise einer Trennsäule des Destilliersäulen-Systems ein hoch reines Stickstoffprodukt (8) entnommen wird, wobei das Destilliersäulen-System außerdem einen ersten Kondensator-Verdampfer (6) umfasst, der einen Verflüssigungsraum und einen Verdampfungsraum

aufweist, im Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) Rücklaufflüssigkeit (26) für die oder eine der Trennsäulen (5) erzeugt und im Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) ein Wärmeaustausch-Fluid (18) verdampft wird, und wobei das Wärmeaustausch-Fluid (20, 21, 11) stromabwärts des ersten Kondensator-Verdampfers (6) einem Verdichter (12) zugeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Teil (14) des Wärmeaustausch-Fluids stromabwärts des Verdichters (11) dem Verflüssigungsraum eines zweiten Kondensator-Verdampfers (7) zugeleitet wird, der außerdem einen Verdampfungsraum aufweist, in dem aufsteigender Dampf für die oder eine der Trennsäulen (5) erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wärmeaustausch-Fluid (18) stromabwärts des zweiten Kondensator-Verdampfers (7) entspannt (19) und wieder dem ersten Kondensator-Verdampfer (6) zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** kein Teil des Wärmeaustausch-Fluids in das Innere der ersten Trennsäule (5) eingeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** kein Teil des Wärmeaustausch-Fluids in das Innere einer der Trennsäulen (5) des Destilliersäulen-Systems eingeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Destilliersäulen-System als Einzelsäulensystem ausgebildet ist.

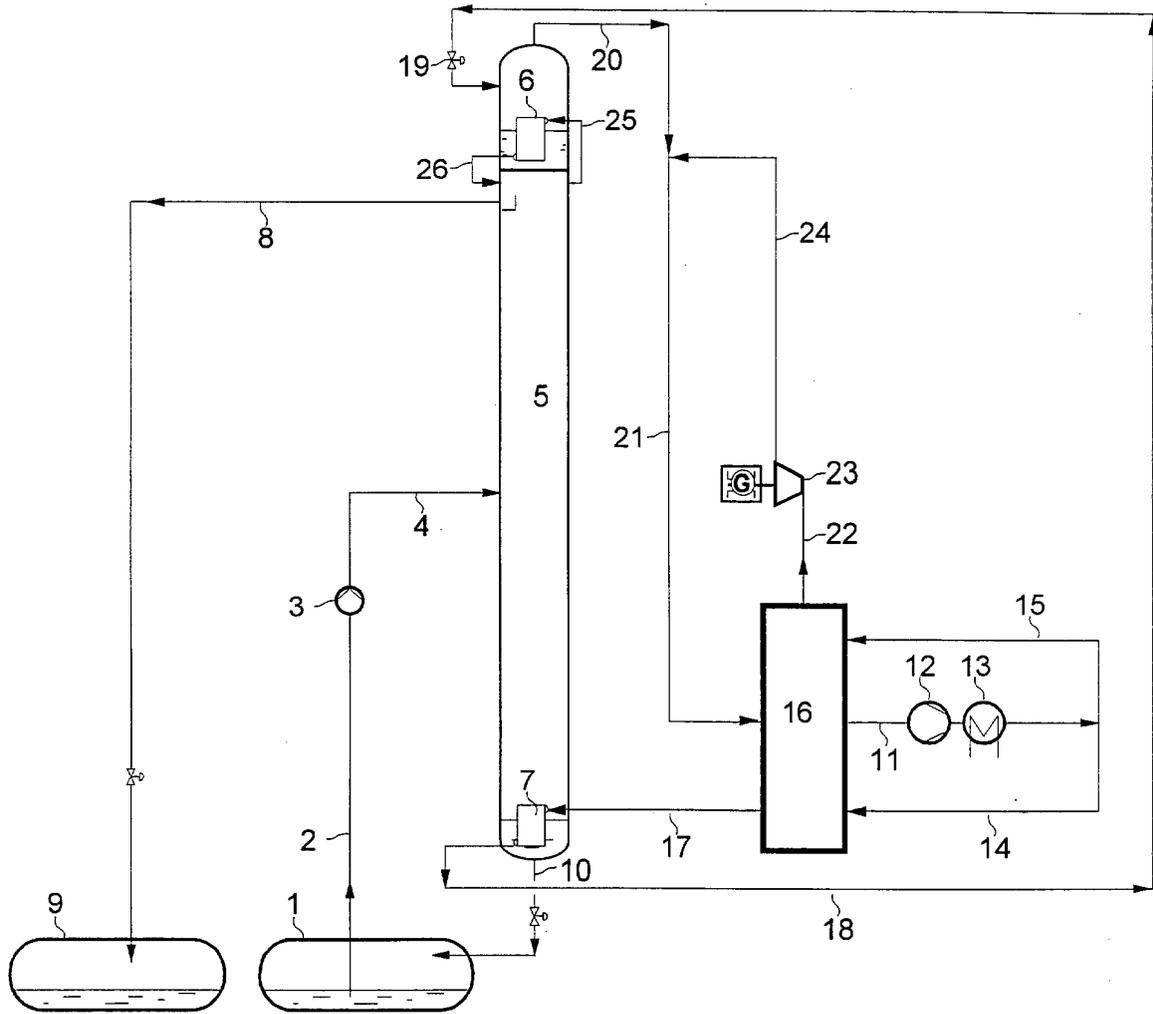
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Destilliersäulen-System eine zweite Trennsäule aufweist, wobei ein Zwischenprodukt aus der ersten Trennsäule entnommen und der zweiten Trennsäule zugeleitet und das hoch reine Stickstoffprodukt der zweiten Trennsäule entnommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Strom weniger reinen Stickstoffs (4) in flüssiger Form in die erste Trennsäule (5) eingeleitet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hoch reine Stickstoffprodukt (8) dem Destilliersäulen-System in flüssiger Form entnommen wird.

9. Vorrichtung zur Erzeugung hoch reinen Stickstoffs aus weniger reinem Stickstoff mit einem Destilliersäulen-System, das mindestens eine erste Trennsäule (5) aufweist, mit einer Einsatzleitung (2, 4) zur Einleitung eines Stroms weniger reinen Stickstoffs in die erste Trennsäule (5), mit einer Produktleitung (8) zur Entnahme eines hoch reinen Stickstoffprodukts aus dem Destilliersäulen-System, mit einem ersten Kondensator-Verdampfer (6), der einen Verflüssigungsraum und einen Verdampfungsraum aufweist, wobei der Verflüssigungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) in Strömungsverbindung mit dem oberen Bereich der oder einer der Trennsäulen (5) steht und der Verdampfungsraum des ersten Kondensator-Verdampfers (6) mit einer Zuleitung (18) und mit einer Ableitung (20, 21) für ein Wärmeaustausch-Fluid (18) verbunden ist, und die Ableitung (20, 21) zum Eintritt eines Verdichters (12) führt, **gekennzeichnet durch** einen zweiten Kondensator-Verdampfers (7), dessen Verflüssigungsraum mit dem Austritt des Verdichters (11) verbunden ist und dessen Verdampfungsraum in Strömungsverbindung mit dem unteren Bereich der oder einer der Trennsäulen (5) steht.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **gekennzeichnet durch** Mittel zur Herstellung einer Strömungsverbindung zwischen einer Quelle (1) für weniger reinen Stickstoff und der Einsatzleitung (2, 4).





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 00 2408

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 370 435 A (ARREGGER JOHN E) 27. Februar 1968 (1968-02-27) * Abbildung *	1-5,8-10	F25J3/08
X	EP 0 589 646 A (AIR PROD & CHEM) 30. März 1994 (1994-03-30) * Abbildung 6 *	1-5,8,9	
X	DE 199 29 798 A (LINDE AG) 25. Mai 2000 (2000-05-25) * Abbildung 3 *	1-4,6-10	
X	US 4 934 147 A (EYRE DOUGLAS V) 19. Juni 1990 (1990-06-19) * Abbildungen 1,2,5,6 *	1-4,6-10	
A	FR 1 530 665 A (AIR LIQUIDE) 28. Juni 1968 (1968-06-28) * Abbildung *	5,9,10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 411 (C-0979), 31. August 1992 (1992-08-31) & JP 04 139004 A (NIPPON SANZO KK), 13. Mai 1992 (1992-05-13) * Zusammenfassung *	6,9,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 8. Mai 2003	Prüfer Göritz, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 00 2408

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-05-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3370435	A	27-02-1968	KEINE
EP 0589646	A	30-03-1994	US 5351492 A 04-10-1994 CA 2106350 A1 24-03-1994 DE 69302064 D1 09-05-1996 DE 69302064 T2 02-10-1996 EP 0589646 A1 30-03-1994 ES 2085725 T3 01-06-1996 JP 6207775 A 26-07-1994 JP 8020178 B 04-03-1996 KR 9704728 B1 02-04-1997
DE 19929798	A	25-05-2000	DE 19929798 A1 25-05-2000 CN 1255619 A 07-06-2000 EP 1001236 A2 17-05-2000 JP 2000180051 A 30-06-2000 KR 2000035406 A 26-06-2000 SG 74755 A1 22-08-2000 TW 432191 B 01-05-2001 US 6276172 B1 21-08-2001
US 4934147	A	19-06-1990	US 4867772 A 19-09-1989 CA 2003906 A1 29-05-1990 EP 0377354 A1 11-07-1990 JP 2230078 A 12-09-1990
FR 1530665	A	28-06-1968	US 3620032 A 16-11-1971
JP 04139004	A	13-05-1992	JP 3082092 B2 28-08-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82