

# (11) **EP 2 703 757 A1**

# (12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 05.03.2014 Patentblatt 2014/10

(51) Int Cl.: **F25J 3/04** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 12007213.7

(22) Anmeldetag: 18.10.2012

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

**BA ME** 

(30) Priorität: 04.09.2012 DE 102012017484

(71) Anmelder: Linde Aktiengesellschaft 80331 München (DE)

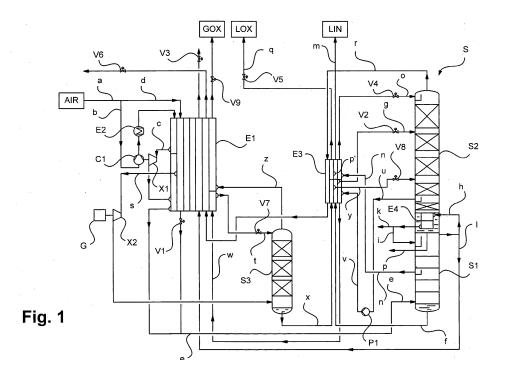
(72) Erfinder: Lautenschlager, Tobias 82194 Gröbenzell (DE)

(74) Vertreter: Imhof, Dietmar
Linde AG
Legal Services Intellectual Property
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)

# (54) Verfahren und Anlage zur Erzeugung flüssiger und gasförmiger Sauerstoffprodukte durch Tieftemperaturzerlegung von Luft

(57) Verfahren zur Erzeugung zumindest eines flüssigen Sauerstoffprodukts (LOX) und eines gasförmigen Sauerstoffprodukts (GOX) durch Tieftemperaturzerlegung von Luft (AIR) in einem Destillationssäulensystem (S) einer Luftzerlegungsanlage, bei dem zur Gewinnung des flüssigen Sauerstoffprodukts (LOX) eine Flüssigfraktion mit einem ersten, höheren Sauerstoffgehalt aus einer Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) entnommen und flüssig aus der Luftzerlegungsanlage

herausgeführt wird, und bei dem zur Gewinnung des gasförmigen Sauerstoffprodukts (GOX) eine Flüssigfraktion mit einem zweiten, geringeren Sauerstoffgehalt aus derselben Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) entnommen, zumindest in einer Mischsäule (S3) bei einem Mischsäulendruck gegen Mischsäulenluft verdampft, und gasförmig aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt wird. Eine entsprechende Luftzerlegungsanlage ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.



EP 2 703 757 A1

15

20

40

45

#### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung flüssiger und gasförmiger Sauerstoffprodukte durch Tieftemperaturzerlegung von Luft unter Verwendung einer Mischsäule und eine entsprechende Luftzerlegungsanlage.

1

Stand der Technik

[0002] Die Herstellung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gemischen, nachfolgend als Sauerstoffprodukte bezeichnet, erfolgt üblicherweise durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in Luftzerlegungsanlagen mit an sich bekannten Destillationssäulensystemen. Diese können als Zweisäulensysteme, insbesondere als klassische Doppelsäulensysteme, aber auch als Drei- oder Mehrsäulensysteme ausgebildet sein. Ferner können Vorrichtungen zur Gewinnung weiterer Luftkomponenten, insbesondere der Edelgase Krypton, Xenon und/oder Argon, vorgesehen sein.

**[0003]** Für eine Reihe von industriellen Anwendungen wird zumindest nicht ausschließlich reiner Sauerstoff benötigt. Dies eröffnet die Möglichkeit, Luftzerlegungsanlagen hinsichtlich ihrer Erstellungs- und Betriebskosten, insbesondere ihres Energieverbrauchs, zu optimieren (siehe beispielsweise Kapitel 3.8 in Kerry, F.G.: Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification. Boca Raton: CRC Press, 2006).

[0004] Beispielsweise können hierzu Luftzerlegungsanlagen mit so genannten Mischsäulen eingesetzt werden, wie sie in EP 0 531 182 A1, EP 0 697 576 A1, EP 0 698 772 A1, EP 1 139 046 A1, DE 101 39 727 A1, DE 102 28 111 A1, DE 199 51 521 A1 sowie US 5 490 391 A dargestellt sind. In eine Mischsäule werden am oberen Ende ein flüssiger, sauerstoffreicher Strom und am unteren Ende ein gasförmiger Luftstrom eingespeist und einander entgegengeschickt. Durch intensiven Kontakt geht ein gewisser Anteil des leichter flüchtigen Stickstoffs aus dem Luftstrom in den sauerstoffreichen Strom über. Der sauerstoffreiche Strom wird in der Mischsäule verdampft und an deren oberem Ende als gasförmiger, "unreiner" Sauerstoff abgezogen. Der unreine Sauerstoff kann der Luftzerlegungsanlage als gasförmiges Sauerstoffprodukt entnommen werden. Der Luftstrom seinerseits wird verflüssigt, in gewissem Umfang mit Sauerstoff angereichert, und am unteren Ende der Mischsäule abgezogen. Der verflüssigte Luftstrom kann anschließend an energetisch und/oder trenntechnisch geeigneter Stelle in das verwendete Destillationssäulensystem eingespeist werden. Durch die Verwendung einer Mischsäule kann die für die Stofftrennung erforderliche Energie auf Kosten der Reinheit des gasförmigen Sauerstoffprodukts beträchtlich reduziert werden.

**[0005]** Nachteilig an bekannten Anlagen, die mit Mischsäulen arbeiten, ist die eingeschränkte Entnahmemöglichkeit von flüssigen Produkten, weil diese, wie unten erläutert, als reine Gasanlagen ausgebildet sind. So

ist die maximale Entnahmemenge von Flüssigstickstoff und Flüssigsauerstoff in Anlagen mit Mischsäulen üblicherweise auf höchstens 0,5% der insgesamt eingesetzten Luftmenge begrenzt.

**[0006]** Es besteht daher der Bedarf nach verbesserten Verfahren und Vorrichtungen zur Erzeugung flüssiger und gasförmiger Sauerstoffprodukte durch Tieftemperaturzerlegung von Luft, bei denen größere Anteile flüssiger Produkte gewonnen werden können.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Vor diesem Hintergrund werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung flüssiger und gasförmiger Sauerstoffprodukte durch Tieftemperaturzerlegung von Luft mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vorgeschlagen. Bevorzugte Ausgestaltungen sind Gegenstand der jeweiligen abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Vorteile der Erfindung

[0008] Ein erfindungsgemäßes Verfahren dient der Erzeugung zumindest eines flüssigen Sauerstoffprodukts und eines gasförmigen Sauerstoffprodukts durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Hierzu wird ein Destillationssäulensystem einer Luftzerlegungsanlage verwendet. Zur Gewinnung des flüssigen Sauerstoffprodukts wird eine Flüssigfraktion mit einem ersten, höheren Sauerstoffgehalt aus einer Trennsäule des Destillationssäulensystems entnommen und flüssig aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt. Zur Gewinnung des gasförmigen Sauerstoffprodukts wird eine Flüssigfraktion mit einem zweiten, geringeren Sauerstofigehalt aus derselben Trennsäule des Destillationssäulensystems entnommen und zumindest in einer Mischsäule bei einem Mischsäulendruck gegen Mischsäulenluft verdampft, wie eingangs erläutert. Das gasförmige Sauerstoffprodukt wird ebenfalls, jedoch im gasförmigen Zustand, aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt.

[0009] Das flüssige Sauerstoffprodukt wird nachfolgend auch als "reiner", das gasförmige Sauerstoffprodukt auch als "unreiner" Sauerstoff bezeichnet, wobei die möglichen Gehalte an Sauerstoff unten angegeben sind. Die Reinheit des "reinen" Sauerstoffprodukts richtet sich nach dem Typ der verwendeten Luftzerlegungsanlage und den Anforderungen der jeweiligen Verbraucher. Die Herstellung "unreiner" gasförmiger Sauerstoffprodukte lässt sich, wie erläutert, mit Mischsäulen energetisch günstig realisieren. Die Begriffe "höherer" und "geringerer" Sauerstoffgehalt beziehen sich aufeinander.

[0010] Im Rahmen dieser Anmeldung ist von der Gewinnung von Sauerstoff- und Stickstoffprodukten die Rede. Ein "Produkt" verlässt die erläuterte Anlage und wird beispielsweise in einem Tank eingelagert oder verbraucht. Es nimmt also nicht mehr nur ausschließlich an den anlageninternen Kreisläufen teil, kann jedoch vor dem Verlassen der Anlage entsprechend verwendet wer-

25

40

45

den, beispielsweise als Kälteträger in einem Wärmetauscher. Der Begriff "Produkt" umfasst also nicht solche Fraktionen oder Ströme, die in der Anlage selbst verbleiben und ausschließlich dort, beispielsweise als Rücklauf, Kühlmittel oder Spülgas, verwendet werden.

[0011] Der Begriff "Produkt" beinhaltet ferner eine Mengenangabe. Ein "Produkt" entspricht mindestens 1%, insbesondere mindestens 2%, beispielsweise mindestens 5% oder mindestens 10% der in einer entsprechenden Anlage eingesetzten Luftmenge. Geringere Mengen auch herkömmlicherweise in ausgesprochenen Gasanlagen anfallender und einer solchen Anlage gegebenenfalls entnehmbarer Flüssigfraktionen stellen damit keine "Produkte" im Sinne dieser Anmeldung dar. Wie nachfolgend erläutert, wird durch die Entnahme von Flüssigprodukten einer Luftzerlegungsanlage eine beträchtliche Kältemenge "entzogen", die sonst durch Verdampfung dieser Flüssigprodukte zum Teil zurückgewonnen werden könnte. Eine derartige Entnahme wirkt sich jedoch erst ab einer bestimmten Entnahmemenge, also erst dann, wenn tatsächlich ein "Produkt" im Sinne der oben getroffenen Definition entnommen wird, aus.

[0012] Die Anforderungen industrieller Verbraucher an die Produkte von Luftzerlegungsanlagen und deren hierdurch bedingte Konstruktionsprinzipien unterscheiden sich mitunter beträchtlich. So sind für bestimmte Einsatzszenarien ausgesprochene Gasanlagen bekannt, in denen bevorzugt oder ausschließlich gasförmige Produkte, beispielsweise Sauerstoff und/oder Stickstoff, gewonnen werden können. Andere Anwendungen erfordern hingegen Flüssigprodukte und damit ausgesprochene Flüssiganlagen.

[0013] Die Entnahme von Flüssigprodukten aus Gasanlagen ist in der Regel nicht möglich, auch wenn solche Flüssigprodukte dort als Zwischenprodukte, beispielsweise in einer Trennsäule, anfallen. Die dort verwendeten Konstruktionsprinzipien können daher auch nicht ohne weiteres auf Flüssiganlagen übertragen werden. In Gasanlagen können die als Zwischenprodukte gewonnenen kryogenen Flüssigkeiten verdampft und zur Kühlung insbesondere der eingesetzten Luft verwendet werden. Wenn einer Luftzerlegungsanlage jedoch Flüssigprodukte, beispielsweise flüssiger Sauerstoff und/oder Stickstoff, entnommen werden sollen, wird dem System hierdurch diese Kältemenge entzogen. Die in Flüssiganlagen "fehlende" Kälte muss daher zusätzlich erzeugt werden, und zwar letztlich in Form von Verdichterleistung.

[0014] Die Erfindung entfaltet ihre besonderen Vorteile in Anlagen, die dafür verwendet werden, ein gasförmiges Sauerstoffprodukt mit beispielsweise weniger als 98 mol- (Molprozent) Reinheit und gleichzeitig hierzu größere Mengen eines im hier verwendeten Sinn "reinen" flüssigen Sauerstoffprodukts herzustellen. Das Verfahren erweist sich hierbei als hocheffizient und erlaubt die Gewinnung von 1 % bis 5% oder 1 % bis 10% der insgesamt der Luftzerlegungsanlage in komprimierter Form zugeführten Luft (im Rahmen dieser Anmeldung als "Gesamt-

luft" bezeichnet) in Form flüssiger Produkte. Wenngleich diese Anmeldung vornehmlich die Entnahme flüssigen Sauerstoffs beschreibt, kann in entsprechender Weise auch flüssiger Stickstoff gewonnen werden.

[0015] Dem hier vorgestellten Verfahren kann beispielsweise eine Luftzerlegungsanlage mit einem Doppelsäulensystem zugrunde liegen. Derartige Doppelsäulensysteme umfassen eine Hochdrucktrennsäule und eine Niederdrucktrennsäule zur Trennung von Sauerstoff und Stickstoff. Die Hochdrucktrennsäule arbeitet bei einem Betriebsdruck von beispielsweise 5 bis 7,5 bar, insbesondere von 5,5 bis 6 bar, und die Niederdrucktrennsäule bei einem Betriebsdruck von beispielsweise 1,3 bis 1,8 bar, insbesondere von 1,3 bis 1,6 bar. Hierbei, und bei den nachfolgend angegebenen Drücken, handelt es sich um Absolutdrücke. Die Hochdrucktrennsäule und die Niederdrucktrennsäule können auch zumindest teilweise baulich voneinander getrennt sein. Es handelt sich in diesem Fall um die eingangs erwähnten Zweisäulensysteme.

[0016] Die Erfindung kann jedoch auch mit Drei- oder Mehrsäulensystemen zur Trennung von Sauerstoff und Stickstoff und/oder mit Destillationssäulensystemen, die zur Gewinnung weiterer Komponenten eingerichtet sind, realisiert werden. In diesem Fall wird im Rahmen dieser Anmeldung die Trennsäule mit dem höchsten Betriebsdruck als "Hochdrucktrennsäule" bezeichnet. Die Trennsäule, der üblicherweise Sauerstoff, beispielsweise ein sauerstoffreicher Strom mit mehr als 99 mol-%, entnommen wird, wird im Sprachgebrauch dieser Anmeldung dann als "Niederdrucktrennsäule" bezeichnet. In bestimmten Fällen kann die Mischsäule auch unter einem höheren Druck als die Hochdrucktrennsäule betrieben werden.

[0017] In einem entsprechenden Verfahren werden die Flüssigfraktion mit dem ersten Sauerstoffgehalt und die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt vorteilhafterweise in unterschiedlichen Höhen aus der Niederdrucktrennsäule entnommen. Beispielsweise werden die Flüssigfraktion mit dem ersten Sauerstoffgehalt aus dem Sumpf der Niederdrucktrennsäule und die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt in einer dem zweiten Sauerstoffgehalt entsprechenden Höhe seitlich aus der Niederdrucktrennsäule entnommen. Die Entnahmehöhe aus der Niederdrucktrennsäule korreliert bekanntermaßen unmittelbar mit dem Sauerstoffgehalt bei den jeweils verwendeten Betriebsbedingungen, so dass der Fachmann eine entsprechende Beziehung unschwer herstellen kann. Die Entnahme seitlich aus der Niederdrucktrennsäule erweist sich energetisch als besonders günstig. Auf diese Weise kann insbesondere vermieden werden, wertvollen "reinen" Sauerstoff unnötigerweise für die Herstellung des unreinen, gasförmigen Sauerstoffprodukts zu verbrauchen. Der beispielsweise aus dem Sumpf der Niederdrucktrennsäule entnommene "reine" Sauerstoff weist beispielsweise 99,6 mol-% Sauerstoffgehalt auf und wurde damit bereits fast vollständig von Argon getrennt. Hierzu wurde eine entsprechende

40

Trennarbeit aufgewandt. Die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt, die der Niederdrucktrennsäule seitlich entnommen werden kann, weist hingegen beispielsweise 97 mol-% Sauerstoff und 3 mol-% Argon auf. Die zur Trennung von Sauerstoff und Argon erforderliche Arbeit kann damit eingespart werden. Mit anderen Worten ist es energetisch günstiger, für ein in "unreiner" Form benötigtes gasförmiges Sauerstoffprodukt eine unreine Ausgangsfraktion zu verwenden als eine "reine" Fraktion in einer Mischsäule zu verunreinigen.

[0018] Der flüssige sauerstoffreiche Strom, der in die Mischsäule eingespeist wird, also jener sauerstoffreiche Strom, der der erfindungsgemäß entnommenen Flüssigfraktion mit dem zweiten, geringeren Sauerstoffgehalt entspricht, weist vorteilhafterweise einen Sauerstoffgehalt von 70 bis 99 mol-%, insbesondere 90 bis 98 mol-%, auf. Der erste Sauerstoffgehalt, der sich in dem flüssigen Sauerstoffprodukt wiederfindet, entspricht vorteilhafterweise wenigstens 99 mol-%, insbesondere wenigstens 99,5 mol-%. Der erste liegt vorteilhafterweise immer über dem zweiten Sauerstoffgehalt.

[0019] Vorteilhafterweise wird in einem entsprechenden Verfahren die Flüssigfraktion mit dem ersten Sauerstoffgehalt nach der Entnahme aus der Trennsäule des Destillationssäulensystems in zumindest einem Wärmetauscher unterkühlt. Dies ermöglicht es, die Flüssigfraktion anschließend sicher in einen Tank zu überführen, ohne dass hierbei zwangsläufig auftretende Wärmeverluste zu einer übermäßigen Verdampfung führen würden.

[0020] Die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt wird ihrerseits nach der Entnahme aus der Trennsäule des Destillationssäulensystems und/oder nach dem Verdampfen in der Mischsäule in zumindest einem Wärmetauscher erwärmt. Zur Erwärmung der Flüssigfraktion nach der Entnahme aus dem Destillationssäulensystem kann derselbe Wärmetauscher verwendet werden, der auch zur Unterkühlung der Flüssigfraktion mit dem ersten Sauerstoffgehalt nach der Entnahme aus dem Destillationssäulensystem dient. Vor oder nach dem Verdampfen in der Mischsäule kann die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt jedoch auch durch einen Hauptwärmetauscher der Luftzerlegungsanlage geführt und dort weiter erwärmt werden.

[0021] Vorteilhafterweise wird die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt nach der Entnahme aus der Trennsäule des Destillationssäulensystems mittels wenigstens einer Pumpe und wenigstens eines Entspannungsventils kopfseitig in die Mischsäule eingespeist. Der Druck wird dabei auf den Mischsäulendruck erhöht, der oberhalb des Drucks der Niederdrucktrennsäule liegt, der die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt vorteilhafterweise entnommen wird.

[0022] Das erläuterte Verfahren ist vorteilhafterweise als so genanntes HAP-Verfahren (High Air Pressure) realisiert. Die der Luftzerlegungsanlage insgesamt zugeführte Gesamtluft wird dabei vorteilhafterweise in einem Hauptverdichter auf einen Einspeisedruck von 6 bis

30 bar, insbesondere von 7 bis 20 bar, beispielsweise von 10 bis 14 bar, verdichtet. Vorzugsweise stellt dabei der Hauptverdichter die einzige mit externer Energie angetriebene Maschine zur Verdichtung von Luft dar. Unter einer "einzigen Maschine" wird hier beispielsweise ein einstufiger oder mehrstufiger Verdichter verstanden, dessen Stufen alle mit dem gleichen Antrieb verbunden sind, wobei alle Stufen in demselben Gehäuse untergebracht oder mit demselben Getriebe verbunden sind. In diesem Luftverdichter wird vorzugsweise die Gesamtluft auf einen Druck verdichtet, der beispielsweise deutlich über dem Betriebsdruck der Säule mit dem höchsten Druckniveau liegt. Neben dieser Verdichtung können gleichwohl Teilströme, beispielsweise in Boostern, die mit Expansionsturbinen gekoppelt sind, "nachverdichtet" werden, wozu aber keine externe Energie zugeführt wird. [0023] In dem Verfahren kann der Einspeisedruck alternativ oder zusätzlich auch im Verhältnis zum Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule angegeben werden. Dies bedeutet hier, dass die Druckdifferenz zwischen dem Einspeisedruck und dem Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule nicht nur dem natürlichen Druckabfall durch Leitungen, Wärmetauscher und andere Apparate entspricht, sondern mindestens 1 bar, insbesondere mindestens 3 bar, vorzugsweise mindestens 5 bar, beträgt. Die Druckdifferenz zwischen dem Einspeisedruck und dem Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule beträgt beispielsweise 5 bis 25 bar, insbesondere 7 bis 15 bar.

[0024] Vorteilhafterweise wird zumindest ein erster Teilstrom der Gesamtluft zumindest in einer ersten Entspannungsmaschine auf den Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule entspannt und in die Hochdrucktrennsäule eingespeist. Hierdurch kann zusätzliche Kälte gewonnen werden.

[0025] Der erste Teilstrom kann vor der Entspannung in der ersten Entspannungsmaschine in einem mit der ersten Entspannungsmaschine gekoppelten Booster verdichtet und/oder vor und/oder nach der Entspannung in der ersten Entspannungsmaschine abgekühlt werden. Durch eine Abkühlung nach der Verdichtung, z.B. durch Wasserkühlung und/oder durch eine Abkühlung auf eine Zwischentemperatur in einem Hauptwärmetauscher, kann die entstehende Verdichtungswärme abgeführt werden. Wird nach der Entspannung das dann kalte Gas durch das kalte Ende des Hauptwärmetauschers geführt, kann eine weitere Abkühlung bewirkt werden.

[0026] Als Mischsäulenluft wird vorteilhafterweise ein zweiter Teilstrom der Gesamtluft verwendet, der zumindest in einer zweiten Entspannungsmaschine auf den Mischsäulendruck entspannt und in einem unteren Bereich in die Mischsäule eingespeist wird. Auch dies trägt dazu bei, den Kältebedarf der Anlage zu decken. Die beiden Entspannungsmaschinen weisen unterschiedliche Eintrittstemperaturen auf, das heißt die Eintrittstemperatur der zweiten Entspannungsmaschine ist insbesondere mindestens 5 K höher oder niedriger als diejenige der ersten Entspannungsmaschine.

[0027] Je nach baulichen oder energetischen Erwä-

gungen kann der erste und/oder der zweite Teilstrom auf unterschiedliche Weise gekühlt werden, so dass sich das Verfahren beispielsweise hinsichtlich kleinerer Volumina für den Hauptwärmetauscher einerseits oder hinsichtlich einer maximalen Energieeinsparung optimieren lässt.

**[0028]** Auch der zweite Teilstrom kann vor und/oder nach der Entspannung in der zweiten Entspannungsmaschine abgekühlt werden, so dass sich die jeweils gewünschten Temperaturen erzielen lassen.

[0029] Eine der beiden Entspannungsmaschinen ist vorzugsweise mit einem Booster gekoppelt. Durch diese Kopplung kann die Expansionsarbeit sinnvoll genutzt werden. Vorteilhafterweise wird dabei genau die Luftmenge, die in die mit dem Booster gekoppelte Entspannungsmaschine eingeleitet wird, vorher durch den Booster geführt, der vorteilhafterweise als Warmverdichter ausgebildet ist.

[0030] Die andere der beiden Entspannungsmaschinen wird vorteilhafterweise eine mechanisch mit einem Generator und/oder einer Ölbremse gekoppelt, in dem bzw. der die frei werdende Expansionsarbeit entsprechend umgesetzt werden kann.

[0031] In dem erläuterten Verfahren wird als Mischsäulendruck vorteilhafterweise ein Druck von 2 bis 6 bar verwendet. Der Mischsäulendruck richtet sich beispielsweise nach dem extern erforderlichen Bereitstellungsdruck für das gasförmige Sauerstoffprodukt oder kann ebenfalls entsprechend energetischer Erwägungen optimiert werden. Im letzteren Fall ist ein Druck von oder nahe bei 2 bar von Vorteil.

[0032] Eine erfindungsgemäße Luftzerlegungsanlage ist zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet. Sie weist Mittel auf, die dafür eingerichtet sind, zur Gewinnung eines flüssigen Sauerstoffprodukts einer Trennsäule eines Destillationssäulensystems der Luftzerlegungsanlage eine Flüssigfraktion mit einem ersten, höheren Sauerstoffgehalt zu entnehmen, und Mittel, die dafür eingerichtet sind, derselben Trennsäule des Destillationssäulensystems eine Flüssigfraktion mit einem zweiten, geringeren Sauerstoffgehalt zu entnehmen und zumindest in einer Mischsäule bei einem Mischsäulendruck gegen Mischsäulenluft zu verdampfen. Die Luftzerlegungsanlage profitiert von den zuvor erläuterten Vorteilen in gleicher Weise, so dass auf diese ausdrücklich verwiesen werden kann.

**[0033]** Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen weiter erläutert.

[0034] Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt eine Luftzerlegungsanlage gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Figur 2 zeigt eine Luftzerlegungsanlage gemäß einer Ausführungsform der Erfindung

Ausführungsformen der Erfindung

[0035] In Figur 1 ist eine Luftzerlegungsanlage gemäß einer Ausführungsform der Erfindung schematisch dargestellt. Die Luftzerlegungsanlage weist unter anderem einen Hauptwärmetauscher E1, ein Destillationssäulensystem S mit einer Hochdrucktrennsäule S1 und einer Niederdrucktrennsäule S2, eine Mischsäule S3, einen Unterkühler E3 und zwei als Expansionsturbinen ausgebildete Entspannungsmaschinen X1 und X2 auf. Die nachfolgend angegebenen Betriebsparameter wie beispielsweise die jeweiligen Betriebsdrücke stellen Beispiele für die oben genannten Bereiche dar.

[0036] Über eine Leitung a kann vorgereinigte und auf einen Druck von beispielsweise 10 bis 14 bar verdichtete Luft AIR in die Anlage 100 eingespeist werden. Zur Verdichtung der Luft AIR wird ein nicht dargestellter Hauptverdichter verwendet, die insgesamt eingespeiste Luft wird als "Gesamtluft" bezeichnet.

[0037] Ein Teil der Gesamtluft aus Leitung a, im Rahmen dieser Anmeldung als "erster Teilstrom" bezeichnet, kann über eine Leitung b einem Booster C1 zugeführt werden. Der Booster C1 kann mit einer ersten Entspannungsturbine X1 gekoppelt sein. Die in dem Booster C1 weiter verdichtete Luft kann anschließend in einem Nachkühler E2 abgekühlt und dem Hauptwärmetauscher E1 an dessen warmem Ende zugeführt werden. Über eine Leitung c kann dieser erste Teilstrom dem Hauptwärmetauscher E1 bei einer Zwischentemperatur entnommen, in der ersten Entspannungsturbine X1 kälteund arbeitsleistend entspannt, und anschließend am kalten Ende erneut durch den Hauptwärmetauscher E1 geführt werden.

[0038] Weitere Luft aus Leitung a kann über eine Leitung d dem Hauptwärmetauscher E1 an dessen warmem Ende zugeführt werden. Ein Teil hiervon kann, gegebenenfalls auch nur bei Bedarf, über ein Entspannungsventil V1 entspannt werden. Ein zweiter Teil der Luft aus Leitung d, und damit ein Teil der Gesamtluft, im Rahmen dieser Anmeldung als "zweiter Teilstrom" bezeichnet, kann dem Hauptwärmetauscher E1 bei einer Zwischentemperatur über eine Leitung s entnommen werden. Die Luft in Leitung s wird, wie unten erläutert, in die Mischsäule S3 eingespeisten. Die Menge der in die Mischsäule S3 eingespeisten Luft kann auch über das Entspannungsventil V1 eingestellt werden.

[0039] Der erste Teilstrom der Luft aus Leitung a und gegebenenfalls die über das Entspannungsventil V1 entspannte Luft liegen nach dem Verlassen des Hauptwärmetauschers E1 an dessen kaltem Ende jeweils bei einer Temperatur nahe der Kondensationstemperatur der Luft vor. Ein entsprechender Luftstrom kann über eine Leitung e in die Hochdrucktrennsäule S1 eingespeist werden. Der Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule S1, und damit der Druck in Leitung e, liegt bei den erläuterten Werten. Die Entspannungsturbine X1 bzw. das Ventil V1 sind entsprechend eingestellt.

[0040] In der Hochdrucktrennsäule S1 erfolgt eine Vor-

40

50

40

45

trennung der Luft. Der Hochdrucktrennsäule S1 kann in einem unteren Bereich bzw. aus dem Sumpf über eine Leitung f eine sauerstoffangereicherte flüssige Sumpffraktion entnommen, in einem Unterkühler E3 abgekühlt und nach Entspannung auf den Betriebsdruck der Niederdrucktrennsäule S2 über ein Entspannungsventil V2 über eine Leitung g in die Niederdrucktrennsäule S2 eingespeist werden.

[0041] Kopfseitig kann der Hochdrucktrennsäule S1 eine gasförmige, stickstoffreiche Kopffraktion entnommen werden. Zumindest ein Teilstrom hiervon kann über eine Leitung h in einem Kondensator E4, der im Betrieb von einer sauerstoffreichen Sumpffraktion der Niederdrucktrennsäule S2 bedeckt ist, kondensiert werden. Zumindest ein Teil des Kondensats kann als flüssiger Rücklauf über eine Leitung i am Kopf der Hochdrucktrennsäule S1 eingespeist werden. Ein weiterer Teil des Kondensats kann über eine Leitung k dem Unterkühler E3 zugeführt (nicht dargestellt) und über eine Leitung m als flüssiges Stickstoffprodukt LIN beispielsweise in einen Tank eingespeist werden.

[0042] Ein weiterer Teilstrom der kopfseitig der Hochdrucktrennsäule S1 entnommenen gasförmigen, stickstoffreichen Kopffraktion kann über eine Leitung I dem Hauptwärmetauscher E1 zugeführt, in diesem erwärmt und über ein Entspannungsventil V3 entspannt werden. Eine entsprechend erhaltene stickstoffreiche gasförmige Fraktion kann beispielsweise als Dichtgas in den verwendeten Verdichtern verwendet werden.

[0043] Der Hochdrucktrennsäule S1 kann in einer definierten Höhe über eine Leitung n eine stickstoffangereicherte Fraktion entnommen, in dem Unterkühler E3 abgekühlt, und nach Entspannung über ein Entspannungsventil V4 über eine Leitung o als flüssiger stickstoffreicher Strom kopfseitig in die Niederdrucktrennsäule S2 eingespeist werden. Aus dem Sumpf kann der Niederdrucktrennsäule S2 zumindest ein Teil der sauerstoffreichen Sumpffraktion über eine Leitung p entnommen und über einen Anschluss p' dem Unterkühler E3 zugeführt werden. Diese Flüssigfraktion weist einen hohen Sauerstoffgehalt auf, der im Rahmen dieser Anmeldung als "erster" Sauerstoffgehalt bezeichnet wird. Nach der Abkühlung kann diese Fraktion über eine Leitung g und ein Ventil V5 eine sauerstoffreiche flüssige Fraktion als Flüssigsauerstoffprodukt LOX abgegeben, also in flüssiger Form aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt

[0044] Kopfseitig kann der Niederdrucktrennsäule S2 über eine Leitung r eine gasförmige Kopffraktion entnommen, im Hauptwärmetauscher E1 angewärmt und über ein Ventil V6 abgegeben werden. Diese Fraktion kann z.B. zur Regeneration von Adsorptionseinrichtungen zur Aufreinigung der einzuspeisenden Luft AIR verwendet werden.

[0045] Die Luftzerlegungsanlage ist als Mischsäulenanlage ausgebildet. Hierzu kann zumindest ein Teil der Luft aus Leitung d (der "zweite Teilstrom") dem Hauptwärmetauscher E1 bei einer Zwischentemperatur entnommen und über die Leitung s einer zweiten Expansionsturbine X2 zugeführt werden. In der zweiten Expansionsturbine X2, die an eine Energiewandlereinheit G, beispielsweise einen Generator oder eine Ölbremse, angebunden ist, kann die Luft auf einen Druck von beispielsweise 2 bis 4 bar, insbesondere 3 bar, entspannt werden. Die Luft wird dann gasförmig in den unteren Teil einer Mischsäule S3 eingespeist, die bei einem entsprechenden Druck betrieben wird.

10

[0046] Kopfseitig der Mischsäule S3 wird in diese über eine Leitung t eine sauerstoffangereicherte Fraktion eingespeist, die in einer definierten Höhe der Niederdrucktrennsäule S2 über eine Leitung u flüssig und mit dem im Rahmen dieser Anmeldung als "zweitem Sauerstoffgehalt" bezeichneten Gehalt an Sauerstoff entnommen wird. Die über die Leitung u entnommene Fraktion wird über eine Pumpe P1 auf einen Druck oberhalb des Drucks der Mischsäule S3 gepumpt, über Leitungen vund w in dem Unterkühler E3 und dann in dem Hauptwärmetauscher E1 jeweils auf eine Zwischentemperatur angewärmt, und über ein Ventil V7 und die Leitung t in die Mischsäule S3 eingespeist.

[0047] Durch den intensiven Kontakt und damit direkten Wärmetausch mit der sauerstoffangereicherten Fraktion aus Leitung t wird die gasförmig in den unteren Teil der Mischsäule S3 eingespeiste Luft verflüssigt. Die verflüssigte Luft kann in einem unteren Bereich der Mischsäule S3 über eine Leitung x abgezogen, in dem Unterkühler E3 auf eine Zwischentemperatur abgekühlt, und über eine Leitung y und ein Entspannungsventil V8 in die Niederdrucktrennsäule S2 eingespeist ("eingeblasen") werden

**[0048]** Vom Kopf der Mischsäule S3 kann über eine Leitung z eine gasförmige sauerstoffreiche Fraktion entnommen, in dem Hauptwärmetauscher E1 angewärmt, und über ein Ventil V9 als gasförmiges Sauerstoffprodukt abgegeben werden.

**[0049]** In Figur 2 ist eine Luftzerlegungsanlage gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung schematisch dargestellt. Diese weist die wesentlichen Komponenten der zuvor in Bezug auf Figur 1 erläuterten Luftzerlegungsanlage auf und wird entsprechend betrieben. Auf eine wiederholte Erläuterung wird verzichtet.

[0050] Abweichend zu der in Figur 1 getroffenen Anordnung wird hier jedoch der zweite Teilstrom der Luft nach der Entspannung in der Expansionsturbine X2 durch das kalte Ende des Hauptwärmetauschers E1 geführt, der erste Teilstrom hingegen nicht. Alternative Anordnungen können jedoch auch eine entsprechende Kühlung beider Teilströme in dem Hauptwärmetauscher E1 vorsehen.

[0051] Die in den Figuren 1 und 2 gezeigten Anordnungen sind auf unterschiedliche Ziele hin optimiert. Die Anordnung der Figur 1 erlaubt dabei ein kleineres Volumen für den Hauptwärmetauscher, ist aber dafür energetisch nicht vollständig optimiert. Die in Figur 2 gezeigte Anordnung ist energetisch besser optimiert bzw. optimierbar, benötigt aber einen größeren Hauptwärmetau-

15

20

30

35

40

45

50

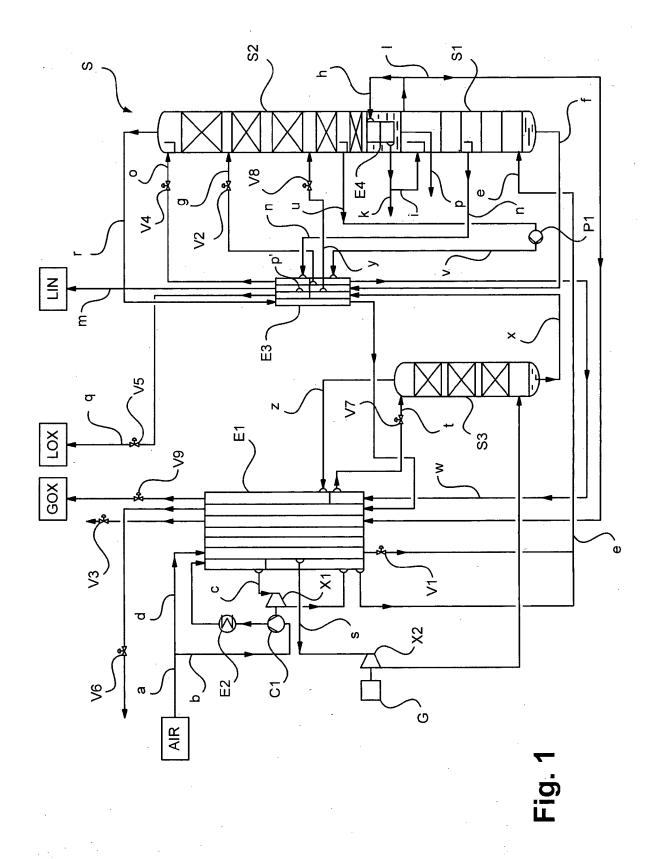
scher.

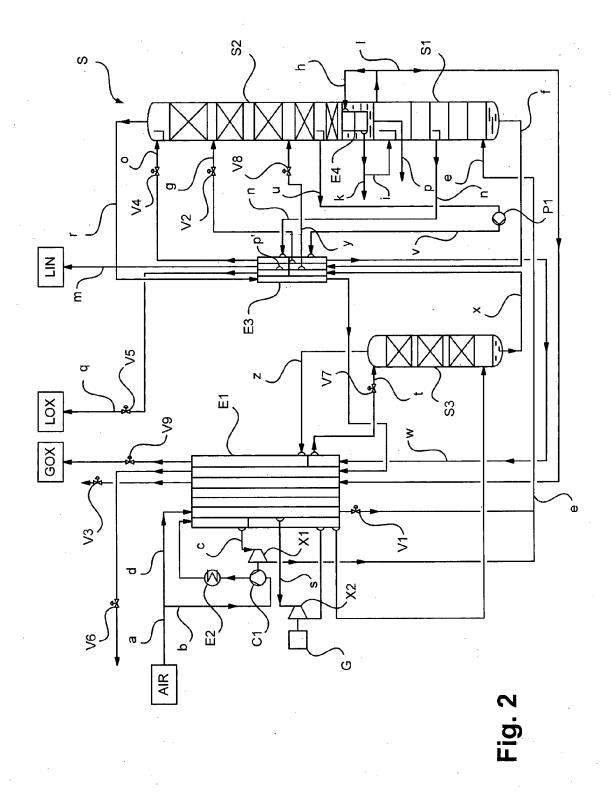
#### Patentansprüche

- Verfahren zur Erzeugung zumindest eines flüssigen Sauerstoffprodukts (LOX) und eines gasförmigen Sauerstoffprodukts (GOX) durch Tieftemperaturzerlegung von Luft (AIR) in einem Destillationssäulensystem (S) einer Luftzerlegungsanlage, das eine Hochdrucktrennsäule (S1) aufweist, bei dem zur Gewinnung des flüssigen Sauerstoffprodukts (LOX) eine Flüssigfraktion mit einem ersten, höheren Sauerstoffgehalt aus einer Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) entnommen und flüssig aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt wird, und bei dem zur Gewinnung des gasförmigen Sauerstoffprodukts (GOX) eine Flüssigfraktion mit einem zweiten, geringeren Sauerstoffgehalt aus derselben Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) entnommen, in einer Mischsäule (S3) gegen Mischsäulenluft verdampft, und gasförmig aus der Luftzerlegungsanlage herausgeführt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Destillationssäulensystem (S) mit einer Hochdrucktrennsäule (S1) und einer Niederdrucktrennsäule (S2) verwendet wird, und die Flüssigfraktion mit dem ersten Sauerstoffgehalt und die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt in unterschiedlichen Höhen aus der Niederdrucktrennsäule (S2) entnommen werden.
- 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem als der erste Sauerstoffgehalt ein Sauerstoffgehalt von wenigstens 99 Molprozent, insbesondere wenigstens 99,5 Molprozent, und als der zweite Sauerstoffgehalt ein Sauerstoffgehalt von 70 bis 99 Molprozent, insbesondere 90 bis 98 Molprozent, verwendet wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem eine der Luftzerlegungsanlage insgesamt zugeführte Gesamtluft in einem Hauptverdichter auf einen Einspeisedruck von 6 bis 30 bar, insbesondere von 7 bis 20 bar, beispielsweise von 10 bis 14 bar, verdichtet wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem ein erster Teilstrom der Gesamtluft zumindest in einer ersten Entspannungsmaschine (X1) auf den Betriebsdruck der Hochdrucktrennsäule (S1) entspannt und in die Hochdrucktrennsäule (S1) eingespeist wird und bei dem als Mischsäulenluft ein zweiter Teilstrom der Gesamtluft verwendet wird, der in einer Entspannungsmaschine (X2) auf den Mischsäulendruck entspannt und in einem unteren Bereich in die Mischsäule (S3) eingespeist wird, wobei

die beiden Entspannungsmaschinen unterschiedliche Eintrittstemperaturen aufweisen.

- 6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem eine (X1; X2) der beiden Entspannungsmaschinen mit einem Booster (C1) gekoppelt ist, in dem der Luftstrom, der anschließend in die mit dem Booster gekoppelte Entspannungsmaschine eingeleitet wird, vorher verdichtet wird, und bei dem die andere (X2; X1) der beiden Entspannungsmaschinen mechanisch mit einem Generator und/oder einer Ölbremse (G) gekoppelt ist.
- Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem entweder der erste Teilstrom oder die Mischsäule die Mischsäulenluft stromabwärts der arbeitsleistenden Entspannung (X1; X2) abgekühlt wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei dem der erste Teilstrom stromaufwärts der Entspannung in der ersten Entspannungsmaschine (X1) und/oder der zweite Teilstrom stromaufwärts der Entspannung in der zweiten Entspannungsmaschine (X2) abgekühlt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Flüssigfraktion mit dem zweiten Sauerstoffgehalt nach der Entnahme aus der Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) mittels wenigstens einer Pumpe (P1) und wenigstens eines Entspannungsventils (V7) kopfseitig in die Mischsäule (S3) eingespeist wird.
- **10.** Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Mischsäule unter einem Mischsäulendruck von Druck von 2 bis 6 bar betrieben wird.
- 11. Luftzerlegungsanlage, die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet ist, mit Mitteln, die dafür eingerichtet sind, zur Gewinnung eines flüssigen Sauerstoffprodukts (LOX) eine Flüssigfraktion mit einem ersten, höheren Sauerstoffgehalt aus einer Trennsäule (S2) eines Destillationssäulensystems (S) der Luftzerlegungsanlage zu entnehmen, und Mitteln, die dafür eingerichtet sind, eine Flüssigfraktion mit einem zweiten, geringeren Sauerstoffgehalt aus derselben Trennsäule (S2) des Destillationssäulensystems (S) zu entnehmen und zumindest in einer Mischsäule (S3) bei einem Mischsäulendruck gegen Mischsäulenluft zu verdampfen.







# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 12 00 7213

	EINSCHLÄGIGI	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 0 531 182 A1 (A) 10. März 1993 (1993		1-4,9-11	INV. F25J3/04
Υ	* Spalte 3, Zeile ! Abbildung 2 *	5-05-10) 50 - Spalte 4, Zeile 10;	5-8	F2505/04
Х	EP 1 666 824 A1 (L		1-4,9-11	
Υ	7. Juni 2006 (2006 * Absätze [0027] - *	[0029]; Abbildungen 1,6	5-8	
Х	FR 2 895 068 A1 (A)		1-4,9-11	
Υ	22. Juni 2007 (2007)  * Seite 9, Zeile 37  Abbildung 3 *  * Seite 13, Zeilen	2 - Seite 11, Zeile 9;	5-9	
Y,D	EP 0 698 772 A1 (B0 28. Februar 1996 (1	 DC GROUP INC [US]) 1996-02-28) 199 - Spalte 4, Zeile 15;	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Υ	28. Juli 1999 (1999	 IR PROD & CHEM [US]) 9-07-28) [0039]; Abbildung 10b *	1-11	F25J
A	DE 102 09 421 A1 ( 3. April 2003 (2003 * Absätze [0004], [0028], [0029]; Al	3-04-03) [0010], [0014],	6-8	
Der vo		rde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	München	24. Juni 2013	Gör	itz, Dirk
X : von Y : von ande A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate nologischer Hintergrund	tet E : älteres Patentdok nach dem Anmeld g mit einer D : in der Anmeldung gorie L : aus anderen Grün	ument, das jedoc edatum veröffent angeführtes Dok den angeführtes	tlicht worden ist rument

1 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur

<sup>&</sup>amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

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

EP 12 00 7213

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.

24-06-2013

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0531182	A1	10-03-1993	AU AU BR CA CN DE DE EP ES FR US	2075420 1071000 69208412	A A1 A D1 T2 A1 T3 A1	22-12-199 11-02-199 04-05-199 08-02-199 14-04-199 28-03-199 04-07-199 10-03-199 16-04-199 08-03-199
EP 1666824	A1	07-06-2006	KEI	 NE		
FR 2895068	A1	22-06-2007	BR CN FR KR WO	PI0619924 101331374 2895068 20080074175 2007068858	A A1 A	25-10-20 24-12-20 22-06-20 12-08-20 21-06-20
EP 0698772	A1	28-02-1996	AU AU DE DE EP JP US ZA	690295 2851595 69509841 69509841 0698772 H0875349 5490391 9506148	A D1 T2 A1 A	23-04-199 07-03-199 01-07-199 23-09-199 28-02-199 19-03-199 13-02-199
EP 0932000	A2	28-07-1999	CA CN DE DE EP JP US ZA	69925769 0932000 3084682	A D1 T2 A2 B2 A A	22-07-199 20-10-199 21-07-200 04-05-200 28-07-199 04-09-200 24-09-199 19-10-199 20-07-200
	 A1	03-04-2003	KEI	 N C		

**EPO FORM P0461** 

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

#### EP 2 703 757 A1

#### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0531182 A1 [0004]
- EP 0697576 A1 [0004]
- EP 0698772 A1 [0004]
- EP 1139046 A1 [0004]

- DE 10139727 A1 [0004]
- DE 10228111 A1 [0004]
- DE 19951521 A1 [0004]
- US 5490391 A [0004]

## In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

KERRY, F.G. Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification. CRC Press, 2006 [0003]