



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.03.2018 Patentblatt 2018/10**

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

(21) Anmeldenummer: **17020268.3**

(22) Anmeldetag: **23.06.2017**

(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**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA MD**

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

(72) Erfinder: **Golubev, Dimitri**  
**82538 Geretsried (DE)**

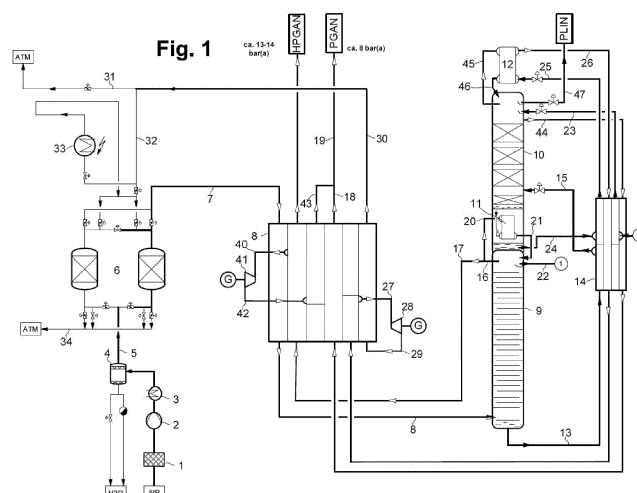
(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar**  
**Linde AG**  
**Technology & Innovation**  
**Corporate Intellectual Property**  
**Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14**  
**82049 Pullach (DE)**

(30) Priorität: **12.07.2016 EP 16001534**

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG VON DRUCKSTICKSTOFF UND FLÜSSIGSTICKSTOFF DURCH TIEFTEMPATURZERLEGUNG VON LUFT**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Erzeugung von Druckstickstoff und Flüssigstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem DestillationssäulenSystem, das eine Hochdrucksäule (9) und eine Niederdrucksäule (10) sowie einen Hauptkondensator (11) und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (12) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind. Luft (AIR) wird in einem Hauptluftverdichter (2) verdichtet, gereinigt (6), in einem Hauptwärmetauscher (8) abgekühlt und in die Hochdrucksäule (9) eingeleitet (8). Ein erster Teil (44) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule (10) wird als erstes Druckstickstoffprodukt (18, 19, PGAN) abgezogen. Ein zweiter Teil (45) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Nie-

derdrucksäule (10) wird in dem Verflüssigungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (12) mindestens teilweise verflüssigt. Der im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (12) erzeugte Dampf wird als Restgasstrom (26) abgezogen und in einer ersten Entspannungsmaschine (28) arbeitsleistend entspannt. Ein zweiter Druckstickstoffstrom (17) vom Kopf der Hochdrucksäule (9) wird in einer zweiten Entspannungsmaschine (41) arbeitsleistend entspannt und anschließend als zweites Druckstickstoffprodukt (43, 19, PGAN) abgezogen. Ein Teil (47) des im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (12) verflüssigten Stickstoffs (46) wird als Flüssigstickstoffprodukt (PLIN) abgezogen.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Druckstickstoff und Flüssigstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

**[0002]** Die Herstellung von Luftprodukten in flüssigem oder gasförmigem Zustand durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in Luftzerlegungsanlagen ist bekannt. Derartige Luftzerlegungsanlagen weisen Destillationssäulen-Systeme auf, die beispielsweise als Zweisäulensysteme, insbesondere als klassische Linde-Doppelsäulensysteme, aber auch als Drei- oder Mehrsäulensysteme ausgebildet sein können. Ferner können Vorrichtungen zur Gewinnung weiterer Luftkomponenten, insbesondere der Edelgase Krypton, Xenon und/oder Argon, vorgesehen sein (vgl. beispielsweise F.G. Kerry, Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification, Boca Raton: CRC Press, 2006; Kapitel 3: Air Separation Technology). Das Destillationssäulen-System der Erfindung kann als klassisches Doppelsäulensystem ausgebildet sein, aber auch als Drei- oder Mehrsäulensystem. Es können zusätzlich zu den Kolonnen zur Stickstoff-Sauerstoff-Trennung weitere Vorrichtungen zur Gewinnung anderer Luftkomponenten aufweisen, beispielsweise zur Gewinnung von unreinem, reinem oder hoch reinem Sauerstoff oder Edelgasen.

**[0003]** Ein "Hauptwärmetauscher" dient zur Abkühlung von Einsatzluft in indirektem Wärmeaustausch mit Rückströmen aus dem Destillationssäulen-System. Er kann aus einem einzelnen oder mehreren parallel und/oder seriell geschalteten und funktionell verbundenen Wärmetauscherabschnitten gebildet sein, zum Beispiel aus einem oder mehreren Plattenwärmetauscher-Blöcken.

**[0004]** Als "Kondensator-Verdampfer" wird ein Wärmetauscher bezeichnet, in dem ein erster, kondensierender Fluidstrom in indirektem Wärmeaustausch mit einem zweiten, verdampfenden Fluidstrom tritt. Jeder Kondensator-Verdampfer weist einen Verflüssigungsraum und einen Verdampfungsraum auf, die aus Verflüssigungspassagen beziehungsweise Verdampfungspassagen bestehen. In dem Verflüssigungsraum wird die Kondensation (Verflüssigung) des ersten Fluidstroms durchgeführt, in dem Verdampfungsraum die Verdampfung des zweiten Fluidstroms. Verdampfungs- und Verflüssigungsraum werden durch Gruppen von Passagen gebildet, die untereinander in Wärmeaustauschbeziehung stehen. Der Verdampfungsraum eines Kondensator-Verdampfers kann als Badverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet sein.

**[0005]** Eine "Entspannungsmaschine" kann eine beliebige Bauweise aufweisen. Vorzugsweise werden hier Turbinen (Turboexpander) eingesetzt.

**[0006]** Übliche Doppelsäulenverfahren weisen lediglich einen einzigen Kondensator-Verdampfer, den Hauptkondensator, auf und werden unter relativ niedri-

gem Druck betrieben, nämlich knapp über Atmosphärendruck am Kopf der Niederdrucksäule. Wenn große Mengen an Druckstickstoff gewonnen werden sollen, kommt ein abgewandeltes Doppelsäulenverfahren zum Einsatz, das unter höherem Druck betrieben wird. Dadurch ist es möglich, einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator einzusetzen und mit einer sauerstoffreichen Restfraktion aus dem Destillationssäulen-System zu kühlen. Ein derartiges Verfahren ist aus US 4453957 bekannt.

**[0007]** Bisher wurden derartige Verfahren nicht für eine nennenswerte Flüssigproduktion von mehr als 5 mol-% der Stickstoff-Produktmenge in Erwägung gezogen.

**[0008]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die für eine relativ hohe Flüssigproduktion von 6 bis 10 mol-% der Stickstoff-Produktmenge oder mehr mit einer relativ hoher Stickstoffprodukt-Ausbeute im Verfahren von ca. 60 % geeignet sind und überdies effizient zu betreiben sind. (Die Stickstoff-Ausbeute hängt von weiteren Parametern ab, zum Beispiel von der Produktreinheit.)

**[0009]** Diese Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

**[0010]** Hierbei wird ein zweiter Druckstickstoffstrom vom Kopf der Hochdrucksäule abgezogen und in einer zweiten Entspannungsmaschine auf einen Druck entspannt, der noch den Abzug dieses Stroms als Druckprodukt erlaubt, vorzugsweise auf etwa des Druck des ersten Druckstickstoffstroms vom Kopf der Niederdrucksäule. Außerdem wird ein Teil des im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator verflüssigten Stickstoffs als Flüssigstickstoffprodukt abgezogen.

**[0011]** Auf diese Weise kann die für die höhere Flüssigproduktion benötigte Kälte mit minimalem zusätzlichem Aufwand effizient erzeugt werden. Die zweite Turbine mit einer von der ersten Turbine abweichenden Eintrittstemperatur verbessert außerdem das Temperaturprofil im Hauptwärmetauscher (geringerer thermodynamische Verluste in Folge von geringeren Temperaturdifferenzen).

**[0012]** Bei der Erfindung werden vorzugsweise mehr als 90 mol-% des gasförmigen Stickstoffprodukts unter demselben Druck gewonnen, nämlich demjenigen der Niederdrucksäule.

**[0013]** Es sind Anwendungen bekannt, bei denen neben großen Mengen an Druckstickstoff unter etwa 8 bar auch relativ viel an flüssigem Produkt (LIN) benötigt wird. Zu diesen Anwendungen zählen zum Beispiel Petrochemie-Komplexe oder Gas-Standorte mit Onsite-Gaseversorgung von Kunden aus dem Bereich Halbleiterindustrie. Das flüssige Produkt wird dabei entweder zur Deckung von Bedarfsspitzen (speziell im Falle von Petrochemie-Anlagen fallen diese sehr groß aus) und/oder zum Bedienen des externen Flüssigmarktes verwendet. (Die obige Druckangabe ist - wie alle folgenden, soweit nichts Anderes angegeben ist - als Absolutdruck zu verstehen.)

**[0014]** Diese Aufgaben wurden bis jetzt beispielsweise

durch Einsatz von "Spectra"-Verfahren (siehe z. B. US 4966002 oder US 5582034) in Kombination mit einem externen und intermittierend betriebenen Verflüssiger gelöst. Alternativ kommen allein Spectra-Anlagen zum Einsatz, wobei die Flüssigproduktion auf Kosten von stark reduzierter Gasversorgung zeitweise bewerkstelligt wird. Im ersten Fall werden praktisch zwei Anlagen benötigt was besonders hohe Investitionskosten nach sich zieht. Im zweiten Fall wird zwar nur eine Anlage verwendet, diese hat jedoch sehr eingeschränkte Möglichkeit zur Flüssigproduktion; speziell bei 8-bar-Ausführungen ist die Flüssigproduktion nicht nur eingeschränkt, sondern auch ineffizient wegen eines relativ geringen Druckgefälles an der Turbine; sie kann den gewünschten Bedarf an Flüssigkeit in der Regel nicht abdecken. Darüber hinaus weist der Spectra-Prozess gegenüber dem bei der Erfindung verwendeten Zwei-Säulen-Verfahren eine relativ niedrige Effizienz auf.

**[0015]** Besonders günstig lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren betreiben, wenn der erste Druckstickstoffstrom unter einem Druck von 8,0 bis 9,0 bar insbesondere 8,4 bis 9,0 bar vom Kopf der Niedersaule abgezogen wird.

**[0016]** Vorzugsweise wird der zweite Druckstickstoffstrom in der Entspannungsmaschine auf etwa den Druck der ersten Druckstickstoffstroms entspannt; anschließend werden die beiden Druckstickstoffströme zusammengeführt und als ein gemeinsamer Druckstickstoffproduktstrom abgezogen. Die Zusammenführung erfolgt am einfachsten innerhalb des Hauptwärmetauschers; grundsätzlich kann sie jedoch auch im Warmen, also stromabwärts des Hauptwärmetauschers durchgeführt werden.

**[0017]** Die beiden Eintrittstemperaturen der Entspannungsmaschinen sind vorzugsweise verschieden, insbesondere ist die zweite Zwischentemperatur mindestens 10 K höher als erste Zwischentemperatur. Beispielsweise liegt die Temperaturdifferenz bei 90 bis 30 K, vorzugsweise 70 bis 50 K.

**[0018]** In einer ersten Variante der Erfindung sind beide Entspannungsmaschinen mit einem Generator oder einer dissipativen Bremse gekoppelt. Bevorzugt werden Generatorturbinen eingesetzt. Hier wird zwar keine Energie unmittelbar in den Prozess zurückgeführt. Dafür ist diese Variante besonders flexibel hinsichtlich unterschiedlicher Lastfälle.

**[0019]** Weniger flexibel, dafür kostengünstiger ist eine zweite Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei treiben die beiden Entspannungsmaschinen je eine Verdichterstufe an, und ein Prozessstrom wird nacheinander in den beiden Verdichterstufen verdichtet. Alternativ kann nur eine der beiden Turbinen, zum Beispiel die Druckstickstoffturbine ("zweite Entspannungsmaschine"), mit einer Verdichterstufe gekoppelt sein und die andere, (zum Beispiel die Restgasturbine ("erste Entspannungsmaschine"), mit einem Generator.

**[0020]** Dieser Prozessstrom kann zum Beispiel durch einen der folgenden Ströme gebildet werden:

- Mindestens einen Teil der gereinigten Einsatzaft, der dann stromabwärts der beiden Verdichterstufen in den Hauptwärmetauscher eingeleitet wird.
- Mindestens einen Teil des ersten und/oder zweiten Druckstickstoffproduktstroms, der dann stromabwärts der beiden Verdichterstufen als Druckstickstoffprodukt abgezogen wird.

**[0021]** Grundsätzlich können die beiden Kondensator-Verdampfer als klassische Badverdampfer ausgebildet sein.

**[0022]** Vorzugsweise ist Niedersaule-Kopf-Kondensator jedoch auf seiner Verdampfungsseite als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet. Dadurch entstehen kein hydrostatischer Druckverlust auf der Verdampfungsseite und auch ein vergleichsweise niedriger Druck auf der Verflüssigungsseite.

**[0023]** Alternativ oder zusätzlich ist der Hauptkondensator auf seiner Verdampfungsseite als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet. Dadurch entstehen im Vergleich mit einem Badverdampfer ein geringerer hydrostatischer Druckverlust auf der Verdampfungsseite und auch ein vergleichsweise niedriger Druck auf der Verflüssigungsseite.

**[0024]** In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird im ersten Betriebsmodus mindestens ein Teil des verflüssigten Stickstoffs unter Druck verdampft und anschließend als Druckstickstoffprodukt gewonnen. Die entsprechende Verdampfungseinrichtung wird mit externer Wärme betrieben, das heißt die Wärmequelle ist insbesondere kein Prozessstrom der Tieftemperaturerlegung. Im zweiten Betriebsmodus wird kein verflüssigter Stickstoff oder nur eine geringere Menge als im ersten Betriebsmodus (beispielsweise weniger als 50 %) in der Verdampfungseinrichtung verdampft. Die Verdampfungseinrichtung weist insbesondere einen luftbeheizten Verdampfer, einen Wasserbadverdampfer und/oder einen Feststoffkältespeicher auf.

**[0025]** Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Erzeugung von Druckstickstoff und Flüssigstickstoff durch Tieftemperaturerlegung von Luft gemäß Patentanspruch 14. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann durch Vorrichtungsmerkmale ergänzt werden, die den Merkmalen einzelner, mehrerer oder aller abhängigen Verfahrensansprüche entsprechen.

**[0026]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden beispielsweise die folgenden Drücke und Temperaturen eingesetzt:

Betriebsdrücke (jeweils am Kopf der Säulen):

Hochdrucksäule: beispielsweise 12 bis 17 bar, vorzugsweise 13 bis 15 bar  
Niedersaule: beispielsweise 6 bis 10 bar, vorzugsweise 7 bis 9 bar

Niedersaule-Kopf-Kondensator:

Verdampfungsraum: beispielsweise 2 bis 5 bar, vorzugsweise 3 bis 4 bar

Luftdrücke:

Eintrittstemperaturen der beiden Turbinen (Entspannungsmaschinen):

"Erste Zwischentemperatur" (Restgasturbine): beispielsweise 160 bis 120 K, vorzugsweise 150 bis 130 K

"Zweite Zwischentemperatur" (Stickstoffturbine): beispielsweise 220 bis 180 K, vorzugsweise 210 bis 190 K

**[0027]** Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand von in den Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei zeigen:

- Figur 1 ein erstes Ausführungsbeispiel mit Generatorturbinen,
- Figur 2 ein zweites Ausführungsbeispiel mit Turbinen-Boostern, die seriell geschaltet sind und Luft verdichten,
- Figur 3 ein drittes Ausführungsbeispiel mit Turbinen-Boostern, die seriell geschaltet sind und Stickstoff verdichten,
- Figur 4 eine erste Variante von Figur 1 mit Unterkühlung des Flüssigstickstoffprodukts,
- Figur 5 eine zweite Variante von Figur 1 mit Reinsauerstoffgewinnung,
- Figur 6 eine dritte Variante von Figur 1 mit einer Zusatzsäule für Spülflüssigkeit aus der Hochdrucksäule,
- Figur 7 eine Abwandlung des Systems von Figur 6 und
- Figur 8 ein System mit zeitweiser externer Verdampfung von Flüssigstickstoff.

**[0028]** In Figur 1 wird die gesamte Einsatzluft (AIR) über ein Filter 1 von einem Hauptluftverdichter 2 mit Nachkühlung 3 (und nicht dargestellter Zwischenkühlung) auf einen Druck von ca. 14,6 bar verdichtet. Das anschließende Vorkühlungssystem weist einen Direktkontaktkühler 4 auf. Die vorgekühlte Einsatzluft 5 wird einer Reinigungseinrichtung 6 zugeführt, vorzugsweise einem umschaltbaren Molekularsieb-Adsorber.

**[0029]** Über Leitung 7 strömt die gesamte gereinigte Einsatzluft (bis auf kleinere Abzweigungen, zum Beispiel für Instrumentenluft) dem Hauptwärmetauscher 8 zu. Sie wird dort bis zum kalten Ende abgekühlt. Die kalte, vollständig oder fast vollständig gasförmige Luft 8 wird in die Hochdrucksäule 9 eingeleitet. Die Hochdrucksäule 9 ist Teil eines Destillationssäulen-Systems, das außerdem eine Niederdrucksäule 10, einen Hauptkondensator 11 und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator 12 aufweist. Die beiden Kondensator-Verdampfer 11, 12 sind

verdampfungsseitig als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet.

**[0030]** Flüssiger Rohsauerstoff 13 vom Sumpf der Hochdrucksäule 9 wird in einem Unterkühlungs-Gegenströmer 14 abgekühlt und über Leitung 15 der Niederdrucksäule 10 an einer Zwischenstelle zugeleitet. Der gasförmige Kopfstickstoff 16 der Hochdrucksäule 9 wird zu einem ersten Teil 17 als erster Druckstickstoffstrom abgezogen und zum Hauptwärmetauscher 8 geführt. Ein zweiter Teil 20 des gasförmigen Kopfstickstoffs 16 wird in dem Verflüssigungsraum des Hauptkondensators 11 mindestens teilweise verflüssigt. Der dabei erzeugte flüssige Stickstoff 21 wird zu einem ersten Teil als Rücklauf in der Hochdrucksäule 9 eingesetzt. Der Rest 22/23 wird im Unterkühlungs-Gegenströmer 14 abgekühlt und auf den Kopf der Niederdrucksäule 10 aufgegeben.

**[0031]** Eine flüssige sauerstoffreiche Fraktion 24 vom Sumpf der Niederdrucksäule beziehungsweise aus dem Verdampfungsraum des Hauptkondensators 11 wird im Unterkühlungs-Gegenströmer 14 abgekühlt und über Leitung 25 als Kühlmittelstrom in den Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators 12 eingeleitet und dort mindestens teilweise verdampft. Der im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators 12 erzeugte Dampf wird als Restgasstrom 26 abgezogen und im Hauptwärmetauscher 8 auf eine erste Zwischentemperatur von beispielsweise 142 K angewärmt. Der Restgasstrom 27 wird bei der ersten Zwischentemperatur in eine erste Entspannungsmaschine 28 eingeleitet, die hier als Generatorturbine ausgebildet ist, und dort arbeitsleistend auf knapp über Atmosphärendruck entspannt. Der arbeitsleistend entspannte Restgasstrom 29 wird im Hauptwärmetauscher 8 vollständig, das heißt auf etwa Umgebungstemperatur, angewärmt.

**[0032]** Das warme Restgas 30 kann über Leitung 31 direkt in die Atmosphäre (ATM) abgelassen werden. Alternativ oder teilweise kann es über Leitung 32 als Regeneriergas in der Reinigungseinrichtung 6 eingesetzt werden, gegebenenfalls nach Erwärmung in einem Regeneriergaserhitzer 33. Verbrauchtes Regeneriergas wird über Leitung 34 in die Atmosphäre entlassen.

**[0033]** Ein erster Teil 44 des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule 10 wird als erster Druckstickstoffstrom entnommen, im Hauptwärmetauscher 8 angewärmt und als erstes Druckstickstoffprodukt (PGAN) abgezogen 18, 19. Ein zweiter Teil 45 des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule 10 wird in dem Verflüssigungsraum Niederdrucksäulen-Kopfcondensators 12 mindestens teilweise verflüssigt. Ein Teil 47 des im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator 12 verflüssigten Stickstoffs 46 wird als Flüssigstickstoffprodukt (PLIN) abgezogen.

**[0034]** Der zweite Druckstickstoffstrom 17 aus der Hochdrucksäule 9 wird im Hauptwärmetauscher 8 auf eine zweite Zwischentemperatur von 207 K angewärmt. Der zweite Druckstickstoffstrom 40 wird unter der zweiten Zwischentemperatur in eine zweite Entspannungs-

maschine 41 eingeleitet und dort auf etwa den Betriebsdruck am Kopf der Niederdrucksäule 10 arbeitsleistend entspannt. Die zweite Entspannungsmaschine 41 ist hier ebenfalls als Generatorturbine ausgebildet. Der arbeitsleistend entspannte zweite Druckstickstoffstrom 42 wird im Hauptwärmetauscher vollständig angewärmt. Der warme zweite Druckstickstoffstrom 43 wird mit dem warmen ersten Druckstickstoffstrom 18 vereinigt und über Leitung 19 gemeinsam mit dem ersten Druckstickstoffprodukt als zweites Druckstickstoffprodukt abgezogen (PGAN).

**[0035]** Die Verfahren der beiden Figuren 2 und 3 unterscheiden sich dadurch von Figur 1, dass sie die an den Turbinen geleistete Arbeit für die Verdichtung eines Prozessstroms nutzen. Dies wird durch zwei Verdichterstufen (Booster) 70, 72 bewerkstelligt, die mit den Turbinen 28 beziehungsweise 41 gekoppelt und untereinander seriell verbunden sind, sowie je einen Nachkühler 71, 73 aufweisen. Dabei können Verdichter und Turbinen anstelle der dargestellten Konfiguration auch umgekehrt verbunden sein, das heißt die erste Entspannungsmaschine 41 mit der ersten Verdichterstufe 70 und die zweite Entspannungsmaschine 41 mit der zweiten Verdichterstufe 72.

**[0036]** Fakultativ kann ein Teil 50 des zweiten Druckstickstoffstroms 17 aus der Hochdrucksäule 9 bis zum warmen Ende des Hauptwärmetauschers 8 geführt und als Hochdruckprodukt HPGAN unter einem Druck von 13 bis 14 bar abgegeben werden (nicht dargestellt).

**[0037]** In **Figur 2** wird dabei ein Teil der Verdichtung der Gesamtluft 7A, 7B durch diese turbinengetriebenen Verdichterstufen 70, 72 übernommen. Der Hauptluftverdichter muss das beispielsweise nur auf 12,5 bar verdichten. Entsprechend kann am Hauptluftverdichter eine Stufe eingespart werden.

**[0038]** Dagegen wird in **Figur 3** das gesamte Druckstickstoffprodukt 19A, 19B durch die Verdichterstufen 70, 72 geschickt. Dadurch kann der Produktdruck von etwa 8 bar auf etwa 11 bar angehoben werden, ohne dass Energie zugeführt werden muss. Im Vergleich zum Einsatz eines extern angetriebenen Stickstoffverdichters ergibt sich also ebenfalls eine Kosteneinsparung.

**[0039]** **Figur 4** ist identisch mit Figur 1 bis auf einen zusätzlichen Unterkühlungs-Gegenströmer 414, in dem der aus der Niederdrucksäule 10 abgezogene Flüssigstickstoff 47 gegen einen verdampfenden Stickstoffstrom 415/416 unterkühlt wird. Dazu wird über ein Ventil 417 ein kleiner Teil des unterkühlten Flüssigstickstoffs abgezweigt. Der verdampfte Stickstoff 416 wird dem Abgas 29 der Restgasturbine 28 zugemischt und gemeinsam mit diesem im Hauptwärmetauscher 8 angewärmt.

**[0040]** **Figur 5** enthält zusätzlich zu Figur 1 eine Reinsauerstoffsäule 550, in deren Sumpf hochreiner Flüssigsauerstoff erzeugt wird, der über Leitung 551 abgezogen und als hochreines Flüssigsauerstoffprodukt HLOX gewonnen wird. Über Leitung 552 wird eine Sauerstofffraktion aus der Niederdrucksäule 10 abgezogen,

die frei von schwererflüchtigen Bestandteilen ist. Sie wird im Sumpfverdampfer 553 der Reinsauerstoffsäule 550 unterkühlt und über Leitung 554 und Drosselventil 555 auf den Kopf der Reinsauerstoffsäule 550 aufgegeben. Dort werden die leichter flüchtigen Komponenten abgetrennt. Der Sumpfverdampfer 553 wird außerdem von einem Teil 556 des gasförmigen Kopfstickstoffs 16 der Hochdrucksäule 9 beheizt; daraus entstandener Flüssigstickstoff 557 wird auf die Niederdrucksäule 10 aufgegeben. Der unreine gasförmige Sauerstoff 558 vom Kopf der Reinsauerstoffsäule 550 wird mit dem Restgas 26 stromaufwärts der Restgasturbine 28 vermischt.

**[0041]** Im Falle von relativ geringen Drucken (zum Beispiel unter 3 bar) im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators 12 ist es günstig, zusätzliche Maßnahmen zu treffen, zum Beispiel die Anreicherung von Propan an einer unbedenklichen Stelle in der Anlage und die Entsorgung dieser angereicherten Flüssigkeit aus dem Rektifikationssystem (zum Beispiel zum Ejektor, ins Freie oder in den Unreinstickstoffstrom vor der Abblasung in die Atmosphäre). Die Anreicherung kann dabei auf bekannte Weise direkt in der Hochdrucksäule mittels des Einsatzes von den Sperrböden erfolgen.

**[0042]** Wegen der relativ hohen Flüssigproduktion ist die Luft am Eintritt in die Hochdrucksäule bereits vorverflüssigt (zum Beispiel zu etwa 1 % oder auch mehr). Die wegen dieser Vorverflüssigung vorhandene Flüssigkeit wird dabei im Sumpf abgeschieden und kann zusammen mit der Spülflüssigkeit verworfen werden. Dadurch wird aber die Effizienz des Verfahrens deutlich reduziert, da dabei sehr viel an Kälte und auch an Stickstoffmolekülen verloren geht.

**[0043]** Eine Lösung für dieses Problem bietet das Verfahren von **Figur 6**, das ansonsten ebenfalls auf den Prozess von Figur 1 aufsetzt. Durch den Einsatz einer Zusatzsäule 660 für eine Hochdrucksäulen-Spülflüssigkeit 661 aus der Hochdrucksäule 9 kann die Spülmenge, die dann über Leitung 662 abgezogen wird, drastisch reduziert werden.

**[0044]** Die Hochdrucksäule weist ein bis fünf praktische Böden als Sperrböden 663 auf. Der flüssige Rohsauerstoff 13 wird oberhalb der Sperrböden abgezogen, die Hochdrucksäulen-Spülflüssigkeit 661 unterhalb, nämlich direkt aus dem Sumpf; sie enthält sowohl die Rücklaufflüssigkeit aus der Hochdrucksäule beziehungsweise von den Sperrböden, als auch die über Leitung 8 eingeführte vorverflüssigte Luft. Der Strom 661 wird auf den Kopf der Zusatzsäule 660 aufgegeben (gegebenenfalls nach Unterkühlung), reichert sich bei dem Stoffaustausch innerhalb der Säule an Schwererflüchtigen an und wird schließlich - in deutlich geringerer Menge vom Sumpf der Zusatzsäule 660 über Leitung 662 abgezogen. Die abgezogene Menge beträgt beispielsweise etwa 40 bis 50 Nm<sup>3</sup>/h; relativ liegt bei 100.000 Nm<sup>3</sup>/h Gesamtluftmenge das Verhältnis der Strommengen 662 zu 661 beispielsweise zwischen 1 und 10 %. Der Sumpfverdampfer 664 der Zusatzsäule 660 wird mit gasförmig-

ger Luft 665 aus der Hochdrucksäule 9 beheizt. Die im Sumpferdampfer 664 kondensierte Luft 666 wird der Niederdrucksäule 10 zugeleitet. Das in der Zusatzsäule 660 entstehende Kopfgas 667 wird ebenfalls an geeigneter Stelle der Niederdrucksäule 10 zugeführt.

**[0045]** Das  $C_3H_8$  aus dem Luft-Teilstrom 665 zum Kondensator der Zusatzsäule 660 bleibt im System erhalten. Diese Luftmenge ist jedoch im Vergleich zur Einsatzluftmenge relativ klein (ca. 1 %), sodass die Betriebssicherheit damit nicht beeinflusst wird. Dadurch dass die Spülung 662 jetzt aus der Zusatzsäule 660 entnommen wird, kann die Rücklaufmenge auf den Sperrabschnitt 663 in der Hochdrucksäule erhöht werden. Somit wird mehr Xenon ausgewaschen und die tatsächliche Spülmenge 662 aus der Zusatzsäule kann auch als Xenon-Konzentrat weiterverwendet und -verarbeitet werden; die Xenonausbeute kann bei einem Verfahren nach Figur 6 über 50 % liegen.

**[0046]** Abweichend von der Darstellung in Figur 6 kann die Hochdrucksäulen-Spülflüssigkeit 661 im Unterkühlungs-Gegenströmer 14 unterkühlt werden. Auch der Flüssigstrom 666 aus dem Sumpferdampfer 664 kann im Unterkühlungs-Gegenströmer 14 unterkühlt werden, bevor er in die Niederdrucksäule 10 eingeführt wird.

**[0047]** **Figur 7** unterscheidet sich dadurch von Figur 6, dass der Spülstrom 662 nicht in flüssigem Zustand verworfen wird. Er wird vielmehr über Leitung 762 in die warme Restgasleitung 763 eingeführt, verdampft dort schlagartig und wird dann stark verdünnt in die Atmosphäre abgeblasen.

**[0048]** Das bisher beschriebene Verfahren hat in Betriebsfällen mit relativ geringer Flüssigproduktion (also abweichend vom Auslegungsfall) nur begrenzte Flexibilität. In solchen Fällen sinkt der Druck im Verdampfungsraum des oberen Kondensators und damit auch der Eintrittsdruck der Restgasturbine sowie der Ansaugdruck bei einem eventuell nachgeschaltetem Nachverdichter; dies bezieht sich beispielsweise auf die Verwendung zum Verschneiden von Erdgas zur Einstellung des Brennerts. Ein deutlich verringerter Ansaugdruck beim Nachverdichter geht aber stark in die Dimensionierung der Maschine ein und bedeutet auch eine Begrenzung des üblichen Unterlastverhaltens.

**[0049]** Ein vergleichsweise kostengünstiger und dabei doch relativ effizienter Ausweg aus dieser Situation ist mit der in **Figur 8** dargestellten Verschaltung möglich. In einer ersten Betriebsweise mit verringerter Flüssigkeitsabgabe wird die Flüssigerzeugung in der Anlage nicht deutlich reduziert, sondern es wird ein Teil der aufgewendeten Trenn- bzw. Verflüssigungsenergie aus der Flüssigkeit zurückgewonnen. Dies kann entweder durch den Einsatz eines luft- bzw. dampfbeheizten Notversorgungsverdampfers oder durch Einbindung eines oder mehrerer Kältespeicher realisiert werden. Im letzten Fall wird auch die Kälte des Verflüssigungsprozess teilweise gespeichert - zum Beispiel zwecks Erhöhung der Flüssigproduktion in anderen Betriebsfällen. In der ersten Betriebsweise (Ausspeisephase) kann auch ein Luftteil-

strom verflüssigt werden.

**[0050]** In der Ausspeisephase wird entweder die Leistung des Hauptluftverdichters oder die Leistung des oder der Stickstoff-Produktverdichter reduziert oder es wird alternativ mit unveränderten Leistungen mehr gasförmiges Produkt gewonnen. Selbstverständlich können auch zwei oder drei dieser Maßnahmen in Kombination angewandt werden.

**[0051]** Vor allem bei relativ hohen Produktabgabe- bzw. Zwischendrücken kann es sinnvoll sein diese Lösung anzuwenden, da das Einsparen der Verdichterleistung am Produktverdichter mit steigendem Druck immer höher wird.

**[0052]** In einer zweiten Betriebsweise wird weniger oder kein Flüssigprodukt verdampft. Zum Beispiel werden die zusätzlichen Verfahrensschritte stillgelegt, die in der ersten Betriebsweise genutzt werden.

**[0053]** Im Unterschied zu Figur 1 wird in Figur 8 ein Teil 830 des in der Restgasturbine 28 entspannten Stroms separat angewärmt, bevor er in die Atmosphäre (ATM) abgeblasen wird. Das Stickstoffprodukt 44, 18 aus der Niederdrucksäule 10 wird im Warmen durch zwei zweistufige (820, 821) Stickstoff-Produktverdichter weiter verdichtet, bevor es über Leitung 819 als Druckprodukt abgegeben wird. Der Produktverdichter 820, 821 als Ganzes weist also vier Stufen auf. (Alternativ können auch ein oder drei Stickstoff-Produktverdichter mit einer, drei oder mehr Stufen eingesetzt werden.) Der verdichtete Strom kann entweder vollständig auf den Enddruck gebracht werden; alternativ kann ein Teil zwischen den beiden Stickstoff-Produktverdichtern 820 und 821 auf einem Zwischendruck entnommen werden (nicht dargestellt).

**[0054]** Mindestens ein Teil des Flüssigstickstoffs 47 wird in einem Flüssigstickstofftank 870 gespeichert. Aus diesem Flüssigstickstofftank 870 erfolgt vorzugsweise auch die Flüssigproduktabgabe (in Figur 8 nicht dargestellt). In dem ersten Betriebsmodus wird Flüssigstickstoff 871 mittels einer Pumpe 872 auf einen erhöhten Druck gebracht (beispielsweise etwa den Druck zwischen den beiden Stickstoff-Produktverdichtern 820, 821); alternativ fördert die Pumpe auf den Druck vor dem ersten Stickstoff-Produktverdichter 820 oder auf den Druck hinter dem zweiten Stickstoff-Produktverdichter 821 (nicht dargestellt). Der Hochdruckstickstoff wird in einem atmosphärischen Verdampfer 873 verdampft; alternativ kann auch ein dampfbeheizter Wasserbadverdampfer eingesetzt werden. Der gasförmige Hochdruckstickstoff wird über eine der Leitungen 875a, 875b, 875c mit dem warmen gasförmigen Stickstoff 18 aus der Niederdrucksäule 10 vermischt.

**[0055]** In einem zweiten Betriebsmodus wird der atmosphärische Verdampfer 873 stillgelegt und die gesamte Flüssigkeitsproduktion PLIN wird als Endprodukt abgegeben oder in dem Flüssigstickstofftank 870 gespeichert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Druckstickstoff und Flüssigstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Destillationssäulen-System, das eine Hochdrucksäule (9) und eine Niederdrucksäule (10) sowie einen Hauptkondensator (11) und einen Niederdrucksäulen-Kopf-kondensator (12) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind, wobei

- ein Einsatzluftstrom (AIR) in einem Hauptluftverdichter (2) verdichtet, gereinigt (6), in einem Hauptwärmetauscher (8) abgekühlt und in die Hochdrucksäule (9) eingeleitet (8) wird,
- ein erster Teil (44) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule (10) als erster Druckstickstoffstrom abgezogen, im Hauptwärmetauscher (8) angewärmt und als erstes Druckstickstoffprodukt (18, 19, PGAN) abgezogen wird,
- ein zweiter Teil (45) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule (10) in dem Verflüssigungsraum des Niederdrucksäulen-Kopf-kondensators (12) mindestens teilweise verflüssigt wird,
- ein flüssiger Kühlmittelstrom (25) im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopf-kondensators (12) mindestens teilweise verdampft wird,
- der im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopf-kondensators (12) erzeugte Dampf als Restgasstrom (26) abgezogen und im Hauptwärmetauscher (8) auf eine erste Zwischentemperatur angewärmt wird,
- der Restgasstrom (27) unter der ersten Zwischentemperatur in eine erste Entspannungsmaschine (28) eingeleitet und dort arbeitsleistend entspannt wird,
- der arbeitsleistend entspannte Restgasstrom (29) im Hauptwärmetauscher (8) vollständig angewärmt wird und
- ein zweiter Druckstickstoffstrom (17) vom Kopf der Hochdrucksäule (9) abgezogen und im Hauptwärmetauscher (8) angewärmt wird,

### **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der zweite Druckstickstoffstrom (17) im Hauptwärmetauscher (8) auf eine zweite Zwischentemperatur angewärmt wird,
- der zweite Druckstickstoffstrom (40) unter der zweiten Zwischentemperatur in eine zweite Entspannungsmaschine (41) eingeleitet und dort arbeitsleistend entspannt wird,
- der arbeitsleistend entspannte zweite Druckstickstoffstrom (42) im Hauptwärmetauscher (8) vollständig angewärmt und als zweites Druck-

stickstoffprodukt (43, 19, PGAN) abgezogen wird und

- ein Teil (47) des im Niederdrucksäulen-Kopf-kondensator (12) verflüssigten Stickstoffs (46) als Flüssigstickstoffprodukt (PLIN) abgezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Druckstickstoffstrom (44) unter einem Druck von 8,0 bis 9,0 bar insbesondere 8,4 bis 9,0 bar vom Kopf der Niederdrucksäule (10) abgezogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der arbeitsleistend entspannte zweite Druckstickstoffstrom (42, 43) mit dem ersten Druckstickstoffstrom (44, 18) zusammengeführt wird und das erste Druckstickstoffprodukt und das zweite Druckstickstoffprodukt als ein gemeinsamer Druckstickstoffproduktstrom (19, PGAN) abgezogen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Zwischentemperatur mindestens 10 K höher als erste Zwischentemperatur ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste und die zweite Entspannungsmaschine (28, 41) mit einem Generator oder einer dissipative Bremse gekoppelt sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** jede der beiden Entspannungsmaschinen (28, 41) je eine Verdichterstufe (70, 72) antreibt, wobei ein Prozessstrom (7A, 19A) nacheinander in den beiden Verdichterstufen verdichtet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Prozessstrom durch mindestens einen Teil der gereinigten Einsatzluft (7A) gebildet wird, der stromabwärts der beiden Verdichterstufen (70, 72) in den Hauptwärmetauscher (8) eingeleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Prozessstrom durch mindestens einen Teil des ersten und/oder zweiten Druckstickstoffproduktstroms (19A) gebildet wird, der stromabwärts der beiden Verdichterstufen als Druckstickstoffprodukt (19B, PGAN) abgezogen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Niederdrucksäulen-Kopf-kondensator (12) auf seiner Verdampfungsseite als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hauptkondensator (11) auf seiner Verdampfungsseite als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist. 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Sauerstofffraktion (552) aus der Niederdrucksäule (10) abgezogen und einer Reinsauerstoffsäule (550) zugeleitet wird, wobei aus dem Sumpf der Reinsauerstoffsäule (550) ein hoch reines Flüssigsauerstoffprodukt abgezogen wird und die Reinsauerstoffsäule insbesondere einen Sumpfverdampfer aufweist, der mit mindestens einem Teil der Sauerstofffraktion (552) und/oder mit gasförmigem Stickstoff (556) vom Kopf der Hochdrucksäule (9) beheizt wird. 10 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Hochdrucksäulen-Spülflüssigkeit (661) aus der Hochdrucksäule abgezogen und in eine Zusatzsäule (660) eingeleitet wird, die einen Sumpfverdampfer (664) aufweist, der insbesondere mit einem Luft-Teilstrom (665) beheizt wird, wobei aus dem Sumpf der Zusatzsäule (664) ein Spülstrom entnommen und verworfen oder einer Xenon-Gewinnung zugeführt wird. 20 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem ersten Betriebsmodus mindestens ein Teil des (871) verflüssigten Stickstoffs (47) 30
- in flüssigem Zustand auf einen erhöhten Druck gebracht (872),
  - in einer mit externer Wärme betriebenen Verdampfungseinrichtung (873) verdampft und 35
  - anschließend als Druckstickstoffprodukt (874, 819) gewonnen wird,
- und in einem zweiten Betriebsmodus kein verflüssigter Stickstoff (47) oder eine geringere Menge als im ersten Betriebsmodus in der mit externer Wärme betriebenen Verdampfungseinrichtung (873) verdampft wird, 40
- wobei die mit externer Wärme betriebene Verdampfungseinrichtung (873) insbesondere 45
- einen luftbeheizten Verdampfer,
  - einen Wasserbadverdampfer und/oder
  - einen Feststoffkältespeicher 50
- aufweist.
14. Vorrichtung zur Erzeugung von Druckstickstoff und Flüssigstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft mit 55
- einem Destillationssäulen-System, das eine

Hochdrucksäule (9) und eine Niederdrucksäule (10) sowie einen Hauptkondensator (11) und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (12) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind,

- einem Hauptluftverdichter (2) zum Verdichten eines Einsatzluftstroms (AIR),
- einer Reinigungseinrichtung (6) zum Reinigen der verdichteten Einsatzluft (5)
- einem Hauptwärmetauscher (8) zum Abkühlen gereinigter Einsatzluft (7),
- Mitteln zum Einleiten (8) der abgekühlten Einsatzluft in die Hochdrucksäule (9),
- Mitteln zum Abziehen eines ersten Teils (44) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule (10) als erster Druckstickstoffstrom
- Mitteln zum Anwärmen des ersten Druckstickstoffstroms im Hauptwärmetauscher (8),
- Mitteln zum Abziehen des angewärmten ersten Druckstickstoffstroms als erstes Druckstickstoffprodukt (18, 19, PGAN),
- Mitteln zum Einleiten eines zweiten Teils (45) des gasförmigen Kopfstickstoffs der Niederdrucksäule (10) in den Verflüssigungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (12),
- Mitteln zum Einleiten eines flüssigen Kühlmittelstroms (25) in den Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (12),
- Mitteln zum Abziehen des im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (12) erzeugten Dampfs als Restgasstrom (26),
- Mitteln zum Einleiten des Restgasstroms (26) in den Hauptwärmetauscher,
- Mitteln zum Abziehen aus dem Hauptwärmetauscher (8) des Restgasstroms (27) bei einer ersten Zwischentemperatur,
- einer ersten Entspannungsmaschine (28) zur arbeitsleistenden Entspannung des auf die erste Zwischentemperatur angewärmten Restgasstroms (27),
- Mitteln zur vollständigen Anwärmung des arbeitsleistend entspannten Restgasstroms (29) im Hauptwärmetauscher (8),
- Mittel zum Abziehen eines zweiten Druckstickstoffstroms (17) vom Kopf der Hochdrucksäule (9) und mit
- Mittel zum Anwärmen des zweiten Druckstickstoffstroms (17) im Hauptwärmetauscher (8),

#### gekennzeichnet durch

- Mittel zum Abziehen des zweiten Druckstickstoffstroms (17) aus dem Hauptwärmetauscher (8) bei einer zweiten Zwischentemperatur,
- Mittel zur vollständigen Anwärmung des arbeitsleistend entspannten zweiten Druckstickstoffstroms (42) im Hauptwärmetauscher (8),



- Mittel zum Abziehen des angewärmten zweiten Druckstickstoffstroms als zweites Druckstickstoffprodukt (43, 19, PGAN) und
- Mittel zum Abziehen eines Teils (47) des im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (12) verflüssigten Stickstoffs (46) als Flüssigstickstoffprodukt (PLIN).

10

15

20

25

30

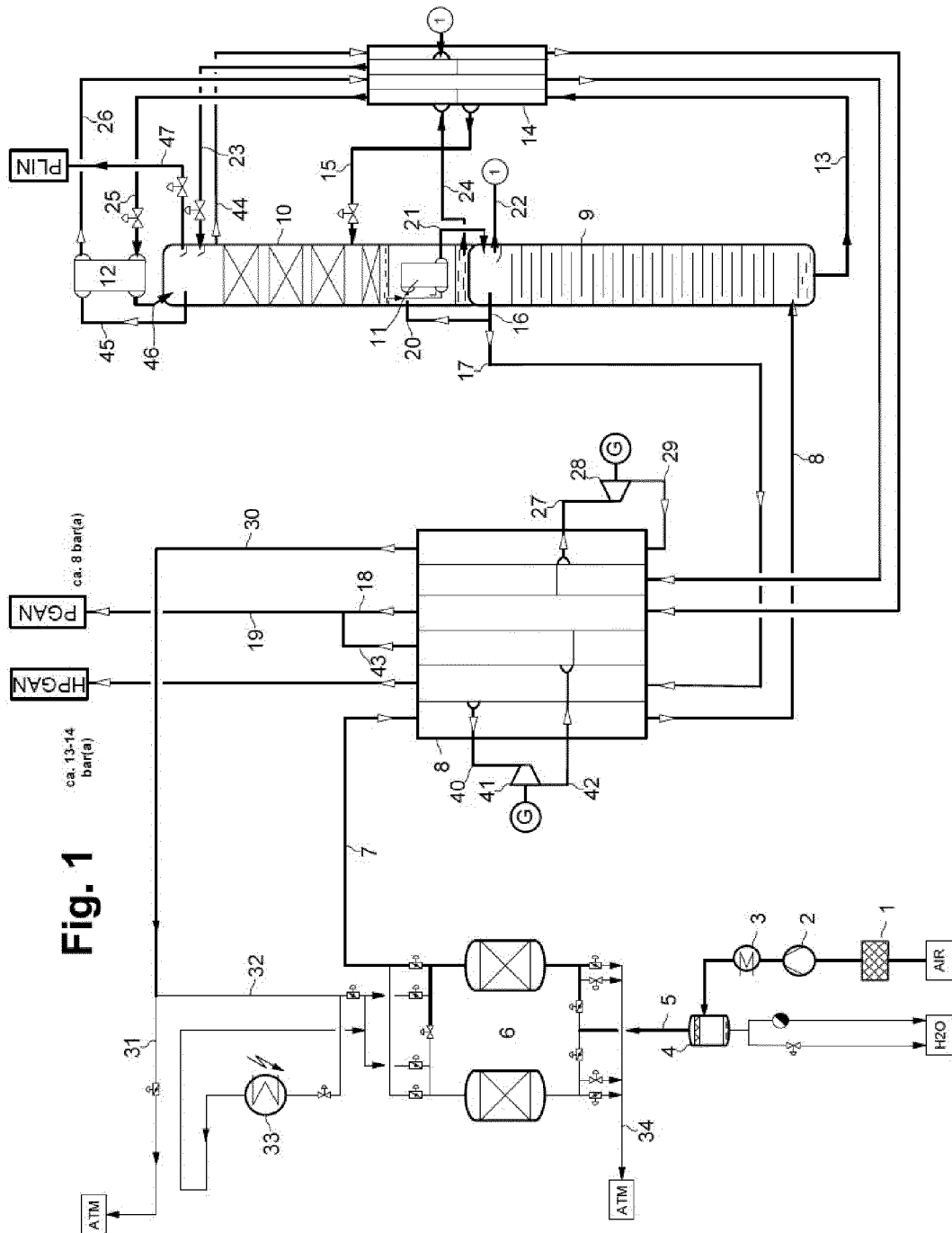
35

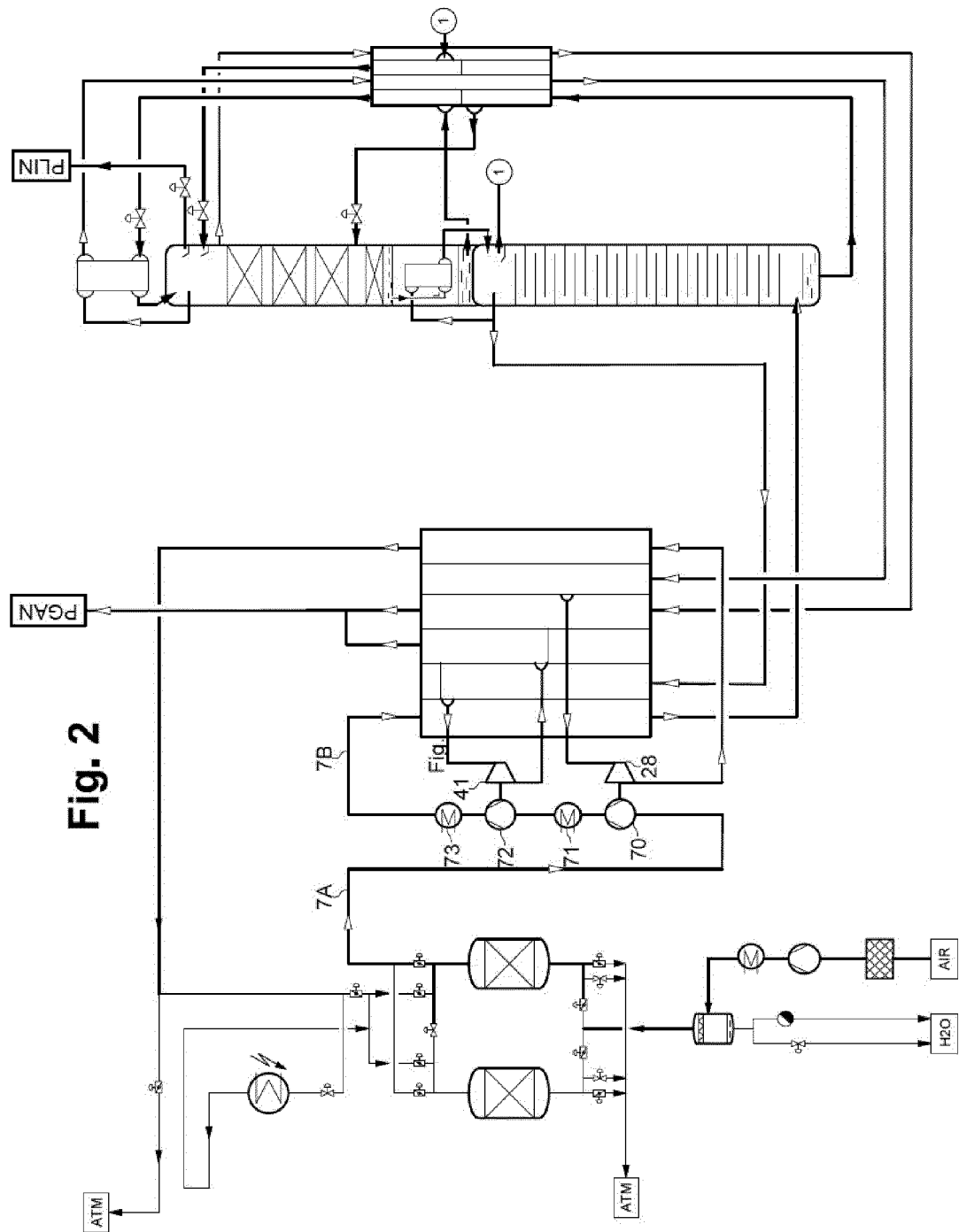
40

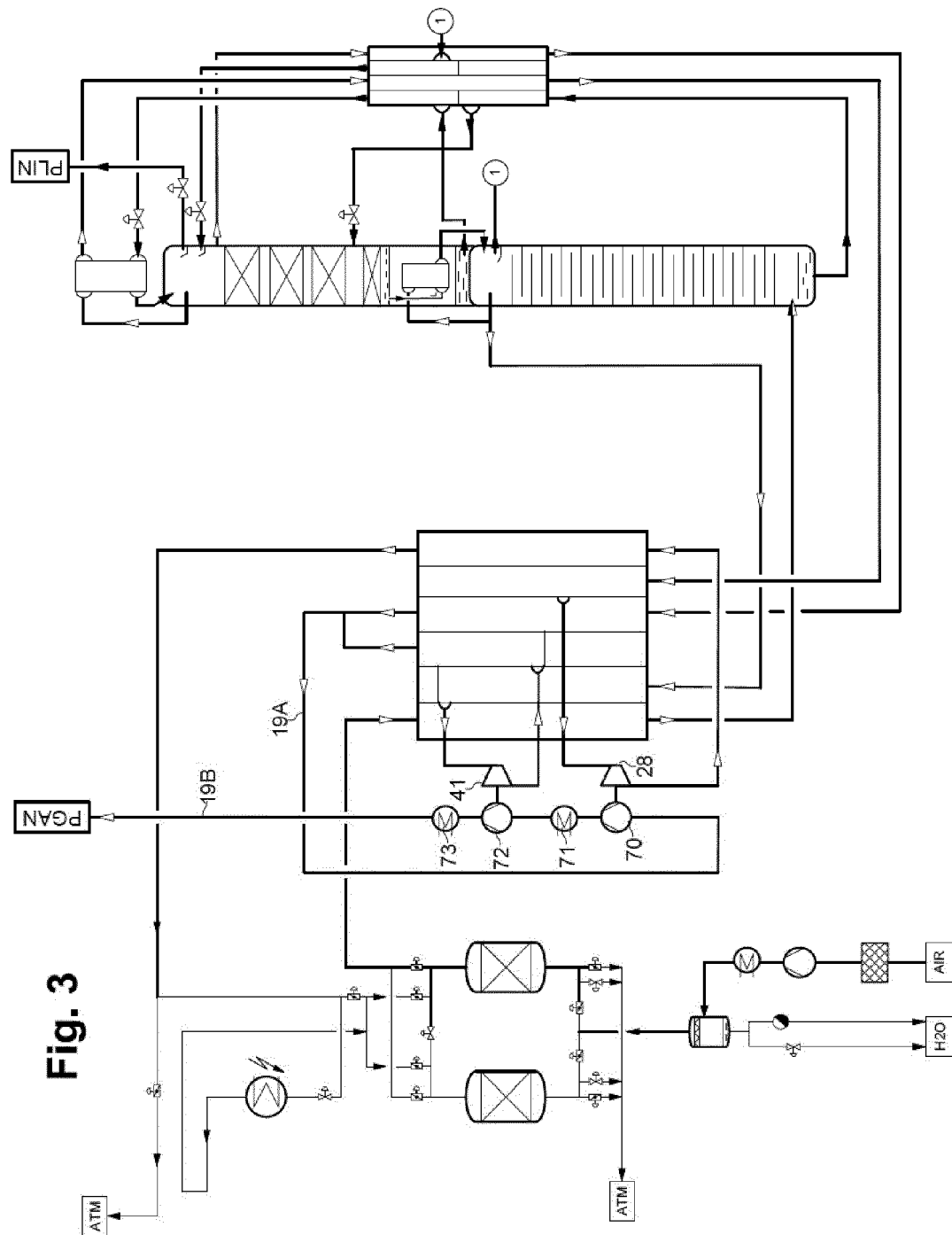
45

50

55







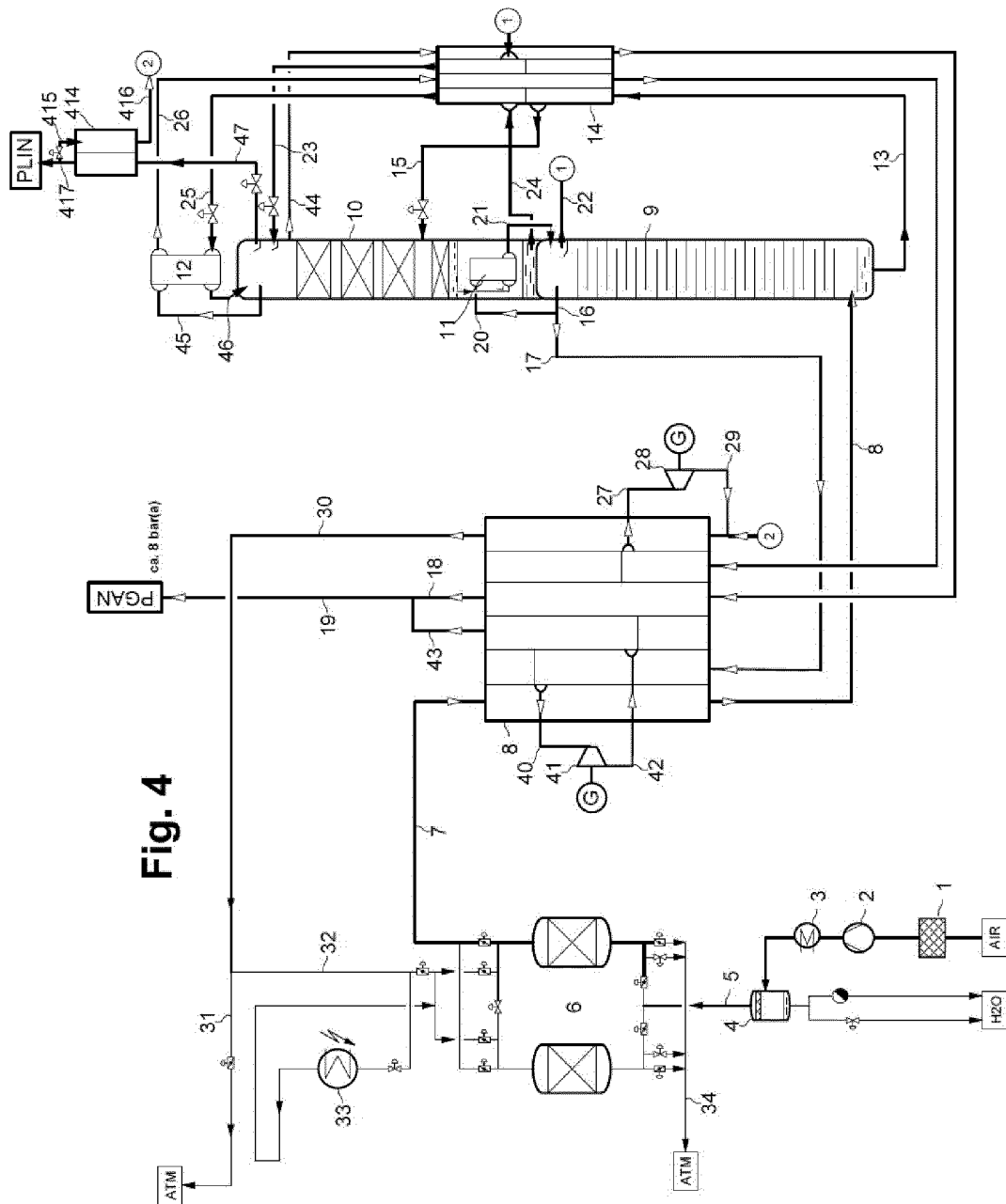
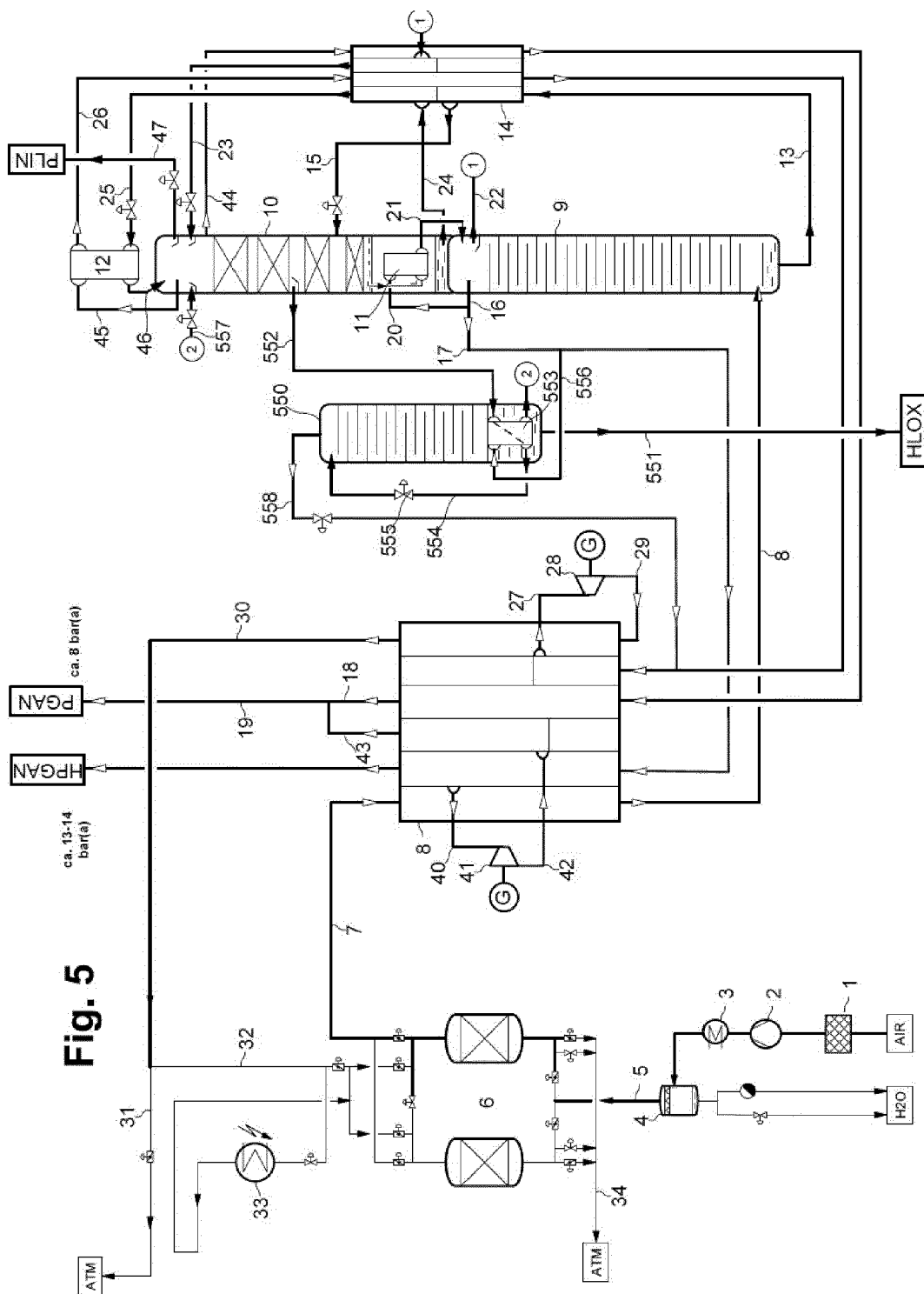
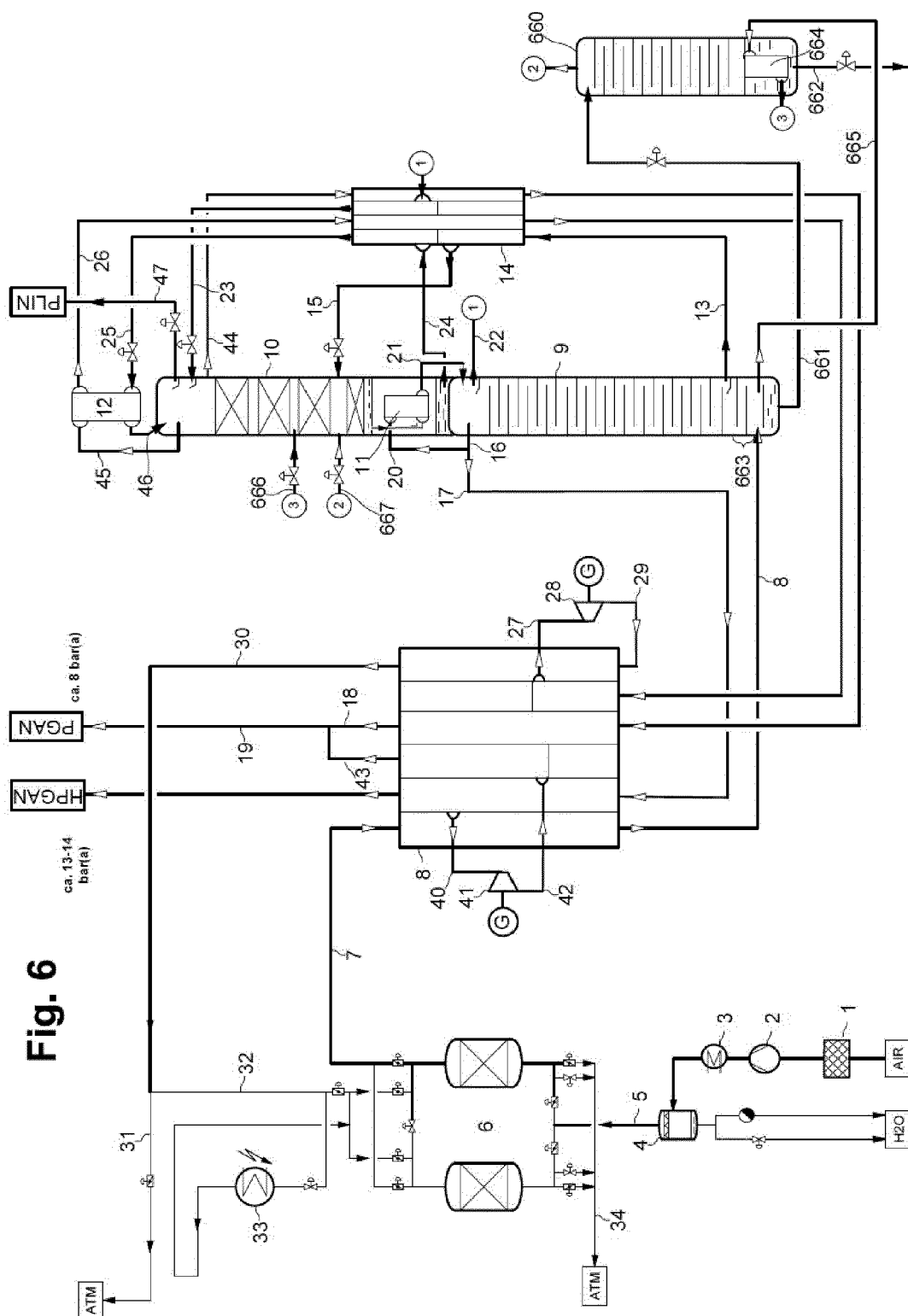
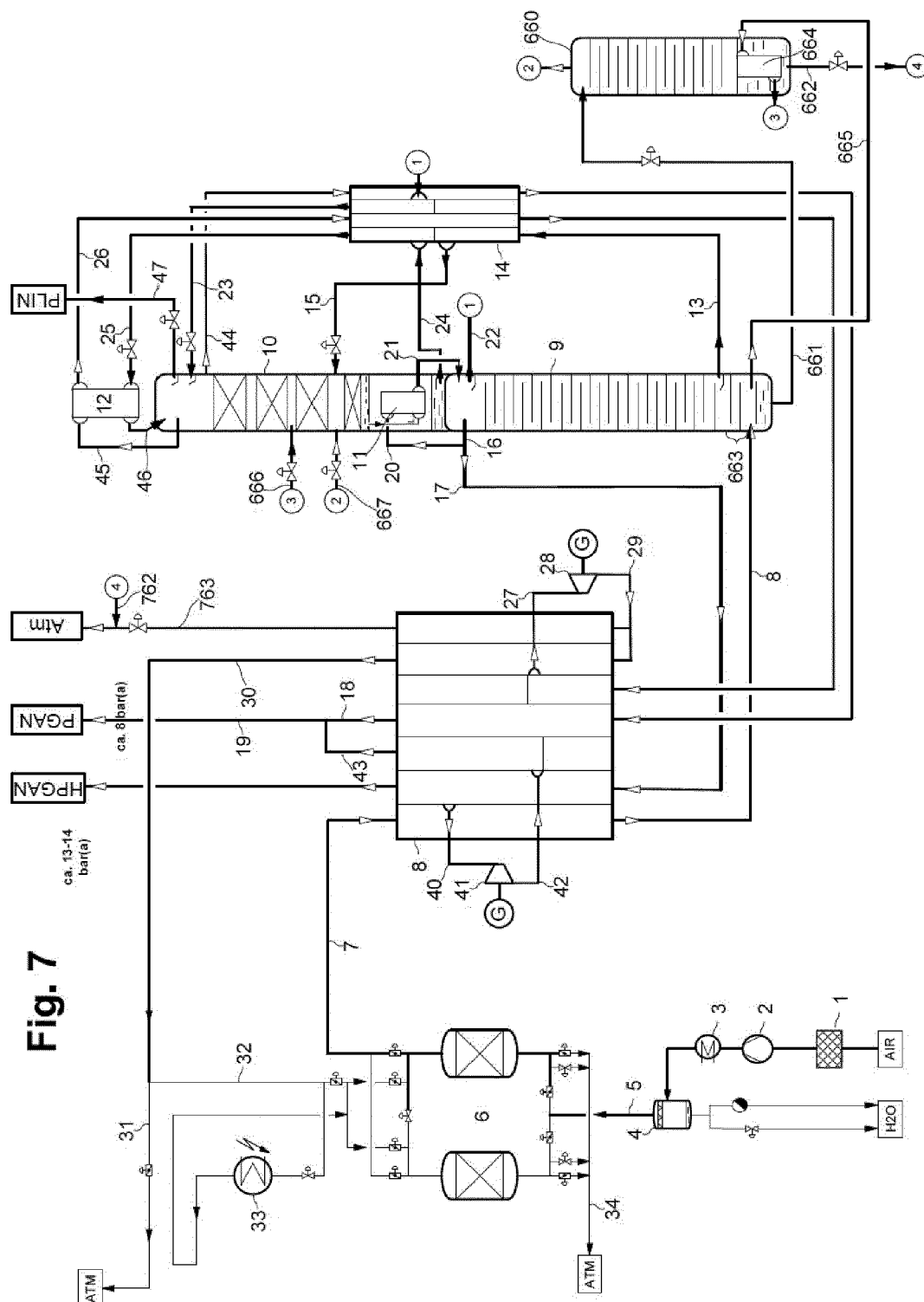


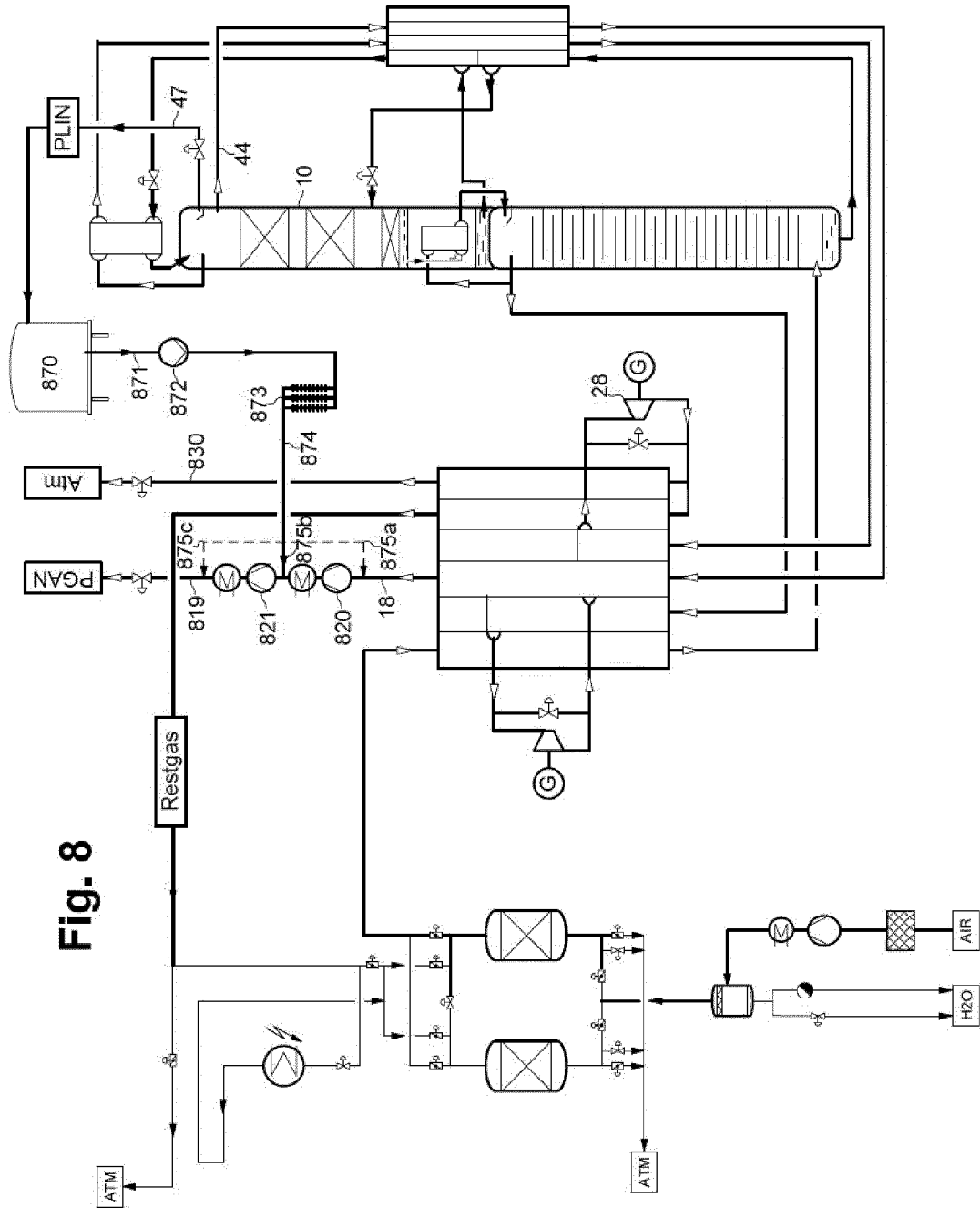
Fig. 4











**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**

- US 4453957 A [0006]
- US 4966002 A [0014]
- US 5582034 A [0014]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Air Separation Technology. **F.G. KERRY**. Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification. CRC Press, 2006 [0002]