



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.08.2019 Patentblatt 2019/32

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

(21) Anmeldenummer: **19020030.3**

(22) Anmeldetag: **17.01.2019**

(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:
KH MA MD TN

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

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

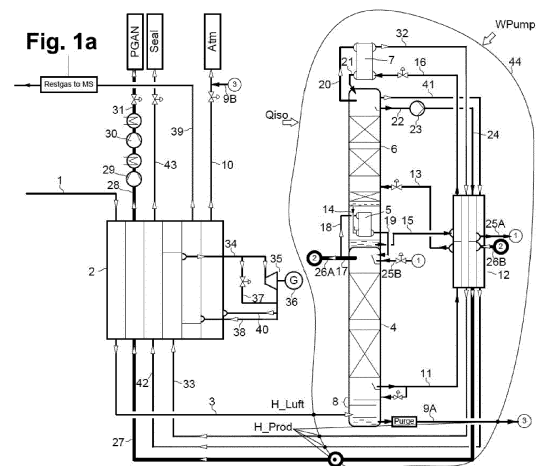
(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar**
Linde AG
Technology & Innovation
Corporate Intellectual Property
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)

(30) Priorität: **02.02.2018 DE 102018000842**

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR GEWINNUNG VON DRUCKSTICKSTOFF DURCH TIEFTEMPERATURZERLEGUNG VON LUFT**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur Gewinnung von Druckstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Destillationssäulen-System. Das Destillationssäulen-System weist eine Hochdrucksäule (4), eine Niederdrucksäule (6) sowie einen Hauptkondensator (5) und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (7) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind. Verdichtete und gereinigte Einsatzluft (1) wird in einem Hauptwärmetauscher (2) abgekühlt und zum mindestens größten Teil gasförmig in die Hochdrucksäule (4) eingeleitet (3). Ein sauerstoffangereicherter Flüssigstrom (11, 13) wird aus der Hochdrucksäule (4) entnommen und in die Niederdrucksäule eingeleitet. Ein gasförmiger Stickstoffstrom (17, 26A, 26B, 27) wird aus der Hochdrucksäule (4) entnommen, im Hauptwärmetauscher (2) angewärmt und als gasförmiges Druckstickstoffprodukt (28, 31) abgezogen. Der Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (7) ist als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet. Die Hochdrucksäule (4) weist einen Sperrbodenabschnitt (8) auf, der unmittelbar oberhalb der Stelle angeordnet ist, an der die Einsatzluft (3) eingeleitet wird, und ein bis fünf theoretische beziehungsweise praktische Böden aufweist. Der sauerstoffangereicherte Flüssigstrom (11), der in die Niederdrucksäule (6) eingeleitet wird, wird oberhalb des Sperrbodenabschnitts (8) aus der Hochdrucksäule (4) entnommen. Unterhalb der Sperrbodenabschnitts (8) wird ein Spülstrom (9A) entnommen und aus dem Destillationssäulen-System entfernt (9B). Der gasförmige Stickstoffstrom (26A, 26B) wird vor seiner Anwärmung im Hauptwärmetauscher (2) in einem Un-

terkühlungs-Gegenströmer (12) in indirektem Wärmeaustausch mit dem sauerstoffangereicherten Flüssigstrom (11) aus der Hochdrucksäule (4) angewärmt.



Beschreibung

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

[0002] Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf Systeme mit Entnahme von Stickstoffprodukt aus der Hochdrucksäule. Das Stickstoffprodukt kann aus beiden Säulen stammen, zum Beispiel durch Herausführen von gasförmigem Stickstoff (GAN) sowohl unmittelbar aus der Niederdrucksäule als auch aus der Hochdrucksäule. Alternativ kann mindestens ein Teil des Niederdrucksäulenstickstoffs flüssig (LIN) entnommen, in die Hochdrucksäule eingespeist und von dort als GAN-Produkt abgezogen werden. Derartige Verfahren mit "Zurückpumpen" von Niederdrucksäulen-LIN in die Hochdrucksäule sind aus US 20042444 17 A1, Figur 2, DE 19933557 oder EP 1022530 bekannt. Bei solchen Prozessen werden in der Regel Hauptkondensatoren und Niederdrucksäulen-Kopfcondensatoren eingesetzt, die auf ihrer Verdampfungsseite als Badverdampfer ausgebildet sind. Dies stellt die bewährteste Verdampferform dar, bei der insbesondere keine betriebstechnischen Schwierigkeiten aufgrund schwerer als Sauerstoff flüchtiger Komponenten wie zum Beispiel Propan zu erwarten sind. Energetisch sind Badkondensatoren allerdings nicht optimal, weil die hydrostatische Höhe im Flüssigkeitsbad zu einer erhöhten Verdampfungstemperatur führt.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren und eine entsprechende Vorrichtung hinsichtlich des Energieverbrauchs zu verbessern und gleichzeitig den sicheren Betrieb des Systems zu erlauben.

[0004] Diese Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0005] Die Verwendung eines Forced-Flow-Verdampfers als Niederdrucksäulen-Kopfcondensator erlaubt eine besonders niedrigere Druckdifferenz zwischen verdampfendem und kondensierendem Strom bei dergleichen mittleren Temperaturdifferenz wie bei einem Badverdampfer. Dies verringert spürbar den Energieverbrauch der Anlage, beispielsweise um 3,2 % bei einem Produktabgabedruck im Stickstoff von 10 bar, der dem Hochdrucksäulendruck entspricht; rechnet man eine Weiterverdichtung von 10 auf 60 bar mit ein, so liegt die Energieersparnis bei 2,2 % des Gesamtenergieverbrauchs.

[0006] Allerdings verschwindet mit dem Flüssigkeitsbad über der Niederdrucksäule auch die Möglichkeit, einen Spülstrom zu entnehmen und Schwersiedende, insbesondere Propan, auszuschleusen. Dies wird bei der Erfindung dadurch kompensiert, dass ein Spülstrom vom Sumpf der Hochdrucksäule abgezogen wird. Oberhalb dieser Entnahme (und der Zuspelung der Einsatzluft) ist ein Sperrbodenabschnitt vorgesehen, der die Schwersiedenden, insbesondere Propan, im Sumpf der Hochdrucksäule zurückhält. Der sauerstoffangereicherte Flüssigstrom für die Niederdrucksäule wird oberhalb des Sperrbodenabschnitts entnommen und enthält weniger Schwersiedende und insbesondere praktisch kein Propan mehr. Schon mit zwei theoretischen Böden in dem Sperrbodenabschnitt werden bei einem Propangehalt von 0,0075 ppm in der Luft stromabwärts der Luftreinigung (mit einer beispielhaften Annahme für Propanrückhaltung im Molekularsieb der Luftreinigung von ca. 85%) 99,8 % des Propans mit dem Spülstrom entfernt. Auch N₂O wird dabei zu 84 % abgeschieden (relativ zu der N₂O-Menge, welche die Luftreinigung passiert). Die Abscheidungsgrade anderer Komponenten liegen bei 69 % bei C₂H₆, 15 % bei C₂H₄ und etwa 2,5 % bei Methan, das weniger kritisch ist. Unter "Schwersiedenden" werden hier Stoffe verstanden, die eine höhere Verdampfungstemperatur als Sauerstoff aufweisen.

[0007] Grundsätzlich kann mit den genannten Maßnahmen ein sicherer Betrieb der Anlage gewährleistet werden. Diese Maßnahmen sind für sich bekannt aus WO 2016131545 A1, werden dort aber bei relativ hohem Verfahrensdruck angewendet, der dazu führt, dass es keine Vorverflüssigung gibt, also keine Verflüssigung der Einsatzluft stromaufwärts der Destillation, sondern die gesamte Luft gasförmig in die Hochdrucksäule eingeleitet wird.

[0008] Insgesamt gibt es folgende Unterschiede zwischen dem eingangs genannten Verfahren gemäß US 20042444 17 A1, Figur 2 und demjenigen von WO 2016131545 A1 :

US 20042444 17 A1	WO 2016131545 A1
Hoher Luftdruck, deutlich über Hochdrucksäulendruck.	Gesamtluft wird lediglich auf Hochdrucksäulendruck verdichtet.
10 % Flüssigkeitsproduktion	Gasförmiger Hochdruck-Stickstoff als Hauptprodukt
Großer Drosselstrom (Gesamtluft ohne Turbinenluft) über 232	Kein Drosselstrom
Badverdampfer	Forced-Flow-Verdampfer
Restgasturbine macht nur Kälte (treibt keinen Kaltverdichter an)	Restgasturbine macht nur Druck (treibt Kaltverdichter an)

[0009] Die beiden Verfahren haben einen derart unterschiedlichen Charakter, dass eine Kombination für den unvoreingenommenen Fachmann in keinem Fall in Frage käme.

[0010] Die Einsatzluft enthält bei US 20042444 17 A1 wegen des relativ geringen Drucks im Prozess (beziehungsweise relativ geringer Druckdifferenz zu den aus dem Rektifikationssystem austretenden Strömen) auch einen geringfügigen Flüssiganteil bei der Einspeisung in die Hochdrucksäule - dies gälte selbst bei sehr geringer Flüssigproduktgewinnung oder reinem Gasbetrieb. Deshalb würde relativ viel Flüssigkeit im Sumpf der Hochdrucksäule landen, wenn man die oben genannten Maßnahmen (siehe auch WO 2016131545 A1) auf eines dieser Verfahren anwendete. Diese Menge würde insgesamt mit dem Spülstrom abgezogen und die Produktausbeute spürbar verringern beziehungsweise den Energieverbrauch der Anlage negativ beeinflussen.

[0011] Aus diesem Grunde enthält Patentanspruch 1 noch ein weiteres Merkmal, gemäß dem der gasförmige Stickstoffstrom aus der Hochdrucksäule vor seiner Anwärmung im Hauptwärmetauscher in einem Unterkühlungs-Gegenströmer in indirektem Wärmeaustausch mit dem sauerstoffangereicherter Flüssigstrom aus der Hochdrucksäule angewärmt wird. Es erscheint auf den ersten Blick unklar, was diese Maßnahme mit der Ausschleusung der Schwersiedenden zu tun haben soll. Sie führt jedenfalls zu einer Erhöhung der Enthalpie des gasförmigen Stickstoffstroms beim Eintritt in den Hauptwärmetauscher. Da die Enthalpiedifferenz eines Bilanzkreises um das Destillationssäulen-System herum (bei unveränderten Produktmengen und konstantem Wärmeeinfall aus der Umgebung) unverändert bleibt, bewirkt dies eine Temperaturerhöhung am kalten Ende des Hauptwärmetauschers. Dies spürt der sich abkühlende Einsatzluftstrom; er weist daher ebenfalls eine höhere Enthalpie und eine höhere Temperatur als ohne Anwärmung des Stickstoffs im Unterkühlungs-Gegenströmer auf. Diese Enthalpieerhöhung verhindert oder vermindert eine Vorverflüssigung der Luft und führt in vielen Fällen sogar dazu, dass der Luftstrom am Eintritt in die Hochdrucksäule leicht überhitzt ist, seine Temperatur also etwas über der Taupunkttemperatur liegt; die Temperaturdifferenz zum Taupunkt beträgt im Fall der Überhitzung beispielsweise 1,4 K (beim Verfahren mit "Zurückpumpen" von Niederdrucksäulen-LIN in die Hochdrucksäule und Entnahme des Stickstoffproduktes hauptsächlich aus der Hochdrucksäule). Damit enthält die Einsatzluft beim Eintritt in die Hochdrucksäule keine Flüssigkeit mehr, und der Spülstrom besteht nur noch aus der Rücklaufflüssigkeit, die unten aus dem Sperrbodenabschnitt austritt.

[0012] Bezogen auf eine Einsatzluftmenge von 100.000 Nm³/h ist diese durch die Anwärmung des Druckstickstoffs im Unterkühlungs-Gegenströmer erzeugte Überhitzung der Einsatzluft wesentlich und entspricht einer Flüssigproduktion von ca. 1.000 Nm³/h Flüssigstickstoff. Es kann also beispielsweise etwa 1 % der Luftmenge als Flüssigprodukt gewonnen, ohne dass Vorverflüssigung entsteht; vielmehr kann die gesamte Luftmenge gasförmig in die Hochdrucksäule eingeleitet werden. Aber auch bei höheren Mengen an Flüssigstickstoffproduktion (bis etwa 2 % der Luftmenge) bleibt eine gewisse Überhitzung im Luftstrom bestehen, da mit steigender Flüssigproduktion der Einsatzluftdruck angehoben wird.

[0013] In einem konkreten Zahlenbeispiel für eine Anlage mit 100.000 Nm³/h Einsatzluft und einer Flüssigproduktion von weniger als 0,1 % der Einsatzluftmenge wird im Folgenden die Erfindung mit einer Betriebsweise ohne Leitung des Druckstickstoffs durch den Unterkühlungs-Gegenströmer verglichen. Verzichtet man auf diese Maßnahmen, strömen 96.600 Nm³/h Luft mit 8,50 bar und einem Dampfanteil von 0,9966864 in die Hochdrucksäule ein, das heißt 320 Nm³/h Luft gehen flüssig in die Hochdrucksäule (Vorverflüssigung). Betreibt man das Verfahren demgegenüber erfindungsgemäß, werden 96.105 Nm³/h unter 8,55 bar mit einer Überhitzung von 1,405 K (mit ähnlicher Größe des Hauptwärmetauschers bzw. mit gleicher mittleren Temperatur im Hauptwärmetauscher im Vergleich zum Fall mit Anwärmung des Druckstickstoffs im Unterkühlungs-Gegenströmer) in die Hochdrucksäule eingespeist. Obwohl diese Temperaturdifferenz zum Taupunkt auf den ersten Blick gering wirkt, hat sie einen sehr großen Effekt auf den Prozess, weil sie ja die gesamte in die Hochdrucksäule einströmende Luftmenge betrifft.

[0014] Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anwärmung des Druckstickstoffs im Unterkühlungs-Gegenströmer wird also der Anteil der Luft, die flüssig in die Hochdrucksäule geleitet wird, bei einem Verfahren reduziert, bei dem ansonsten mehr Vorverflüssigung auftreten würde. Diese "Reduktion" kann bis Null gehen oder auch darüber hinaus zu einer Überhitzung der in die Hochdrucksäule eingespeisten Luft führen, also zu einer Erwärmung über den Taupunkt hinaus. Die Erfindung bezieht sich nicht auf Verfahren, bei denen bereits ohne Einleitung des Druckstickstoffs in den Unterkühlungs-Gegenströmer keine Vorverflüssigung auftritt.

[0015] Die beschriebene Maßnahme ist apparativ relativ einfach, aber sehr wirksam. Sie nutzt eine ohnehin benötigte Apparatur, den Unterkühlungs-Gegenströmer, und erlaubt eine stabile Einstellung der Spülstrommenge, die aus dem Hochdrucksäulensumpf entnommen wird, bei guter Produktausbeute und relativ geringem Energieverbrauch. Insgesamt ergibt sich ein besonders effizientes Verfahren zur Gewinnung von Druckstickstoff.

[0016] Die Betriebsdrücke bei dem erfindungsgemäßen Verfahren betragen: Niederdrucksäule (am Kopf): beispielsweise 4,0 bis 7,0 bar, vorzugsweise 4,5 bis 6,5 bar

[0017] Hochdrucksäule (am Kopf):
beispielsweise 7 bis 12 bar, vorzugsweise 8 bis 11 bar

[0018] Niederdrucksäulen-Kopfcondensator auf der Verdampfungsseite:
beispielsweise 1,5 bis 3,5 bar, vorzugsweise 1,9 bis 3,2 bar

[0019] Mit Hilfe der Erfindung kann die Vorverflüssigung reduziert werden. In einzelnen Fällen wird noch eine verminderte Vorverflüssigung auftreten. Vorzugsweise wird die Vorverflüssigung durch die Erfindung jedoch vollständig beseitigt, das heißt, die Einsatzluft strömt komplett gasförmig unter Tautemperatur oder mit leichter Überhitzung in die Hoch-

drucksäule. Unter "leichter Überhitzung" wird hier eine Temperaturdifferenz von mindestens 0,1 K, beispielsweise (je nach Flüssigproduktion) 0,1 K bis 2,0 K, vorzugsweise 0,2 K bis 1,8 K verstanden.

[0020] Vorzugsweise wird der als Forced-Flow-Verdampfer betriebene Verdampfungsraum mit einer sauerstoffreichen Flüssigkeit aus der Niederdrucksäule betrieben; diese kann insbesondere aus dem Sumpf der Niederdrucksäule stammen. Das im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators erzeugte Gas wird vorzugsweise als Restgas in dem Hauptwärmetauscher auf eine Zwischentemperatur angewärmt und anschließend in einer Restgasturbine arbeitsleistend entspannt, danach wieder in den Hauptwärmetauscher eingeführt und auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt. Hierdurch kann auf wirtschaftliche Weise Kälte für das Verfahren gewonnen werden.

[0021] Die Restgasturbine kann von einem elektrischen Generator oder von einem Verdichter gebremst werden. Letzterer kann zum Beispiel das angewärmte entspannte Restgas oder einen Teil davon verdichten.

[0022] Weiter erhöht werden kann die Effizienz des Verfahrens, wenn auch der Verdampfungsraum des Hauptkondensators als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist.

[0023] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung gemäß Patentanspruch 10. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann durch Vorrichtungsmerkmale ergänzt werden, die den Merkmalen einzelner, mehrerer oder aller abhängigen Verfahrensansprüche entsprechen.

[0024] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand von in den Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei zeigen:

Figur 1a ein erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung mit Generatorturbine,

Figur 1b eine Variante von Figur 1a mit Gewinnung eines Flüssigstickstoffprodukts,

Figur 2 ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung mit Booster-Turbine,

Figur 3 eine Variante von Figur 2 und

Figur 4 ein drittes Ausführungsbeispiel der Erfindung mit Entnahme von GAN-Produkt aus beiden Säulen.

[0025] Über Leitung 1 strömt in **Figur 1a** verdichtete und gereinigte Einsatzluft heran. Die anfänglichen Stufen eines Luftverdichters, einer Vorkühlung und einer Luftreinigung sind hier nicht dargestellt und werden bei den Ausführungsbeispielen in bekannter Weise ausgeführt. Die Luft 1 wird in dem Hauptwärmetauscher 2 auf fast ihren Taupunkt abgekühlt und strömt mit gewisser Überhitzung über Leitung 3 in den Sumpf der Hochdrucksäule 4 des Destillationssäulen-Systems. Das Destillationssäulen-System weist außerdem einen Hauptkondensator 5, eine Niederdrucksäule 6 und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator 7 auf. Die beiden Kondensatoren sind als Kondensator-Verdampfer ausgebildet; ihre Verdampfungsräume werden jeweils als Forced-Flow-Verdampfer betrieben.

[0026] Erfindungsgemäß weist die Hochdrucksäule 4 einen Sperrbodenabschnitt 8 auf, der unmittelbar oberhalb der Stelle angeordnet ist, an der die Einsatzluft 3 eingeleitet wird. Er besteht beispielsweise aus ein bis fünf, vorzugsweise aus zwei bis drei klassischen Rektifizierböden. Alternativ kann auch ein Abschnitt geordneter Packung von beispielsweise ein bis fünf, vorzugsweise zwei bis drei theoretischen Böden eingesetzt werden. Dieser Abschnitt hält schwersiedende Bestandteile der Luft, insbesondere Propan zurück, die mit einem Spülstrom 9A (Purge) aus dem Sumpf der Hochdrucksäule 4 entnommen und mit diesem aus dem Destillationssäulen-System entfernt werden. Der Spülstrom 9B kann dazu, wie dargestellt, in einem warmen Abfallstrom 10 eingeführt werden.

[0027] Oberhalb des Sperrbodenabschnitts 8 wird ein sauerstoffangereicherter Flüssigstrom 11 aus der Hochdrucksäule 4 entnommen, in einem Unterkühlungs-Gegenströmer 12 abgekühlt und über Leitung 13 der Niederdrucksäule 6 an einer Zwischenstelle zugeführt. Dieser Strom ist praktisch frei von Propan und anderen schwersiedenden Komponenten. Dies gilt dann auch für alle anderen sauerstoffreichen Fraktionen in der Niederdrucksäule, insbesondere für die Sumpfflüssigkeit, die sowohl im Hauptkondensator 5 (über Leitung 14) als auch im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator 7 (über die Leitungen 15 und 16) gefahrlos verdampft werden kann. Im Niederdrucksäulen-Kopfcondensator 7 kann problemlos eine vollständige Verdampfung durchgeführt werden. Mit zwei theoretischen Böden in dem Sperrbodenabschnitt werden bei einem Propangehalt von 0,0075 ppm in der Luft stromabwärts der Luftreinigung (mit einer beispielhaften Annahme für Propanrückhaltung im Molekularsieb der Luftreinigung von ca. 85%) 99,8 % des Propan mit dem Spülstrom entfernt. Auch N_2O wird dabei zu 84 % abgeschieden (relativ zu der N_2O -Menge, welche die Luftreinigung passiert). Die Abscheidungsgrade anderer Komponenten liegen bei 69 % bei C_2H_6 , 15 % bei C_2H_4 und etwa 2,5 % bei Methan, das weniger kritisch ist.

[0028] Im Hauptkondensator 5 wird ein Teil 18 des Stickstoff-Kopfgases 17 der Hochdrucksäule 4 kondensiert. Der dabei gewonnene flüssige Stickstoff 19 wird als Rücklauf in die Hochdrucksäule 4 zurückgeleitet. Der Niederdrucksäulen-Kopfcondensator verflüssigt Kopfgas 20 der Niederdrucksäule 6. Dabei erzeugter flüssiger Stickstoff 21 wird in die Niederdrucksäule 6 zurückgeleitet. Ein Teil davon wird gleich wieder als Flüssigstickstoffstrom 22 aus der Niederdrucksäule 6 abgezogen. (Alternativ könnte dieser Strom auch direkt vom Verflüssigungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators 7 abgenommen werden.) Eine Pumpe 23 bringt den Flüssigstickstoffstrom 22 auf etwa Hochdrucksäulendruck. Die Druckflüssigkeit 24 wird über den Unterkühlungs-Gegenströmer 12 und Leitung 25A/25B auf den Kopf der Hochdrucksäule 4 aufgegeben.

[0029] Ein gasförmiger Stickstoffstrom vom Kopf der Hochdrucksäule 4 wird über Leitung 17/26A/26B entnommen und zunächst erfindungsgemäß im Unterkühlungs-Gegenströmer 12 angewärmt. Anschließend wird der Stickstoff 27 im Hauptwärmetauscher auf etwas Umgebungstemperatur angewärmt und kann bei 28 als gasförmiges Druckstickstoffprodukt unter Hochdrucksäulendruck abgezogen werden. In diesem Beispiel wird er allerdings noch weiter verdichtet

5 durch einen oder z. B. zwei Stickstoffverdichter 29, 30 jeweils mit Zwischen- beziehungsweise Nachkühlung, sodass das endgültige Druckstickstoffprodukt 31 (PGAN) hier einen Druck von beispielsweise 120 oder 150 bar aufweist.

[0030] Durch die Verdampfung der Niederdrucksäulen-Sumpfflüssigkeit 16 in dem Niederdrucksäulen-Kopf-kondensator 7 wird ein Restgas 32 erzeugt, das zunächst im Unterkühlungs-Gegenströmer 12 angewärmt wird. Anschließend strömt es über Leitung 33 zum Hauptwärmetauscher 2, in dem es auf eine Zwischentemperatur angewärmt wird. An-

10 schließend wird es in einer Restgasturbine 35 mit Bypass 37 arbeitsleistend entspannt. Das entspannte Restgas wird in zwei Teilen wieder in den Hauptwärmetauscher eingeführt und auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt. Ein erster Teil 38 wird über Leitung 39 als Regeneriergas der Luftreinigung zugeführt. Der Rest 40 wird über Leitung 10 in die Atmosphäre (ATM) abgegeben.

[0031] Ein Teil 41 des Kopfgases der Niederdrucksäule 6 wird über die Leitungen 42 und 43 und durch den Unterkühlungs-Gegenströmer 12 und den Hauptwärmetauscher 2 als Dichtgas (Seal) abgegeben.

[0032] Die Linie 44 zeigt den Bilanzkreis um das Destillationssäulen-System. Sie schneidet die Spülgasleitung 9A, die Restgasleitung 33 und die Dichtgasleitung 41 und vor Allem die Einsatzluftleitung 3 und die Druckstickstoffleitung 27 (hier fett dargestellt). H_Luft bedeutet die Enthalpie des Luftstroms, H_Prod die Enthalpie der Produktströme, WPump die durch die Pumpe 23 eingebrachte Wärme.

20 **[0033]** **Figur 1b** unterscheidet sich nur dadurch von Figur 1a, dass ein Teil 125C des im Unterkühlungs-Gegenströmer 12 angewärmten Flüssigstickstoffs 22 als Flüssigprodukt LIN abgezogen wird. Alternativ kann der gesamte Strom 25A über Leitung 125C geführt werden; das gesamte gasförmige Stickstoffprodukt, das aus der Niederdrucksäule 6 stammt, wird dann über Leitung 41 aus der Niederdrucksäule 6 abgezogen.

[0034] **Figur 2** unterscheidet sich nur dadurch von Figur 1a, dass die Turbine 35 von einem Verdichter 236 gebremst wird. Dieser bringt den Teil 39 des angewärmten entspannten Restgases auf den Druck, der benötigt wird, um es als Regeneriergas in der Luftreinigung einzusetzen. Dadurch kann der Druck im Destillationssäulen-System und am Austritt des (nicht dargestellten) Luftverdichters reduziert und die Energie direkt am Luftverdichter gespart werden. Beispielsweise wird dabei der Druck am MAC um ca. 500 mbar oder sogar mehr abgesenkt.

[0035] In **Figur 3** wird abweichend von Figur 2 das gesamte entspannte und angewärmte Restgas 339 im turbinengetriebenen Verdichter 236 verdichtet. Ein erster Teil 340 des verdichteten Restgases wird wie in Figur 2 als Regeneriergas eingesetzt; der Rest 341 wird in einem Drosselventil entspannt und in die Atmosphäre (Atm) abgelassen.

[0036] Bei dem Verfahren von **Figur 4** wird im Unterschied zu den vorangegangenen Ausführungsbeispielen kein flüssiger Stickstoff aus der Niederdrucksäule 6 in die Hochdrucksäule gepumpt. Vielmehr wird das gesamte Stickstoffprodukt der Niederdrucksäule 6 über Leitung 41/42 direkt gasförmig entnommen und im Warmen in einem weiteren Stickstoffverdichter 129 auf Hochdrucksäulendruck gebracht. Es kann dann dem Produkt aus der Hochdrucksäule 28 zugemischt oder separat über Leitung 43 abgezogen werden.

Patentansprüche

40 1. Verfahren zur Gewinnung von Druckstickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Destillationssäulen-System, das eine Hochdrucksäule (4), eine Niederdrucksäule (6) sowie einen Hauptkondensator (5) und einen Niederdrucksäulen-Kopf-kondensator (7) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind, wobei

- 45 - verdichtete und gereinigte Einsatzluft (1) in einem Hauptwärmetauscher (2) abgekühlt und mindestens zum größten Teil gasförmig in die Hochdrucksäule (4) eingeleitet (3) wird,
- ein sauerstoffangereicherter Flüssigstrom (11, 13) aus der Hochdrucksäule (4) entnommen und in die Niederdrucksäule eingeleitet wird und
- 50 - ein gasförmiger Stickstoffstrom (17, 26A, 26B, 27) aus der Hochdrucksäule (4) entnommen, im Hauptwärmetauscher (2) angewärmt und als gasförmiges Druckstickstoffprodukt (28, 31) abgezogen wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 55 - der Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopf-kondensators (7) als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist,
- die Hochdrucksäule (4) einen Sperrbodenabschnitt (8) aufweist, der unmittelbar oberhalb der Stelle angeordnet ist, an der die Einsatzluft (3) eingeleitet wird, und ein bis fünf theoretische beziehungsweise praktische Böden aufweist,

- der sauerstoffangereicherte Flüssigstrom (11), der in die Niederdrucksäule (6) eingeleitet wird, oberhalb des Sperrbodenabschnitts (8) aus der Hochdrucksäule (4) entnommen wird,
- unterhalb der Sperrbodenabschnitts (8) ein Spülstrom (9A) entnommen und aus dem Destillationssäulen-System entfernt (9B) wird und
- der gasförmige Stickstoffstrom (26A, 26B) vor seiner Anwärmung im Hauptwärmetauscher (2) in einem Unterkühlungs-Gegenströmer (12) in indirektem Wärmeaustausch mit dem sauerstoffangereicherten Flüssigstrom (11) aus der Hochdrucksäule (4) angewärmt und damit der Anteil der Luft, die flüssig in die Hochdrucksäule geleitet wird, reduziert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verdichtete, gereinigte und abgekühlte Einsatzluft (1) vollständig gasförmig in die Hochdrucksäule (4) eingeleitet (3) wird und insbesondere um mindestens 0,1 K oder mindestens 0,2 K überhitzt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der Niederdrucksäule (6) eine sauerstoffreiche Flüssigkeit (15, 16) entnommen und dem Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (7) zugeleitet wird,
- das im Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (7) erzeugte Gas als Restgas (32, 33) in dem Hauptwärmetauscher (2) auf eine Zwischentemperatur angewärmt und anschließend (34) in einer Restgasturbine (35) arbeitsleistend entspannt wird und
- das arbeitsleistend entspannte Restgas (38, 40) wieder in den Hauptwärmetauscher (2) eingeführt und auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Restgasturbine (35) von einem Generator (36) gebremst wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Restgasturbine (35) von einem Verdichter (236) gebremst wird, der auf etwa Umgebungstemperatur angewärmtes entspanntes Restgas (39, 339) verdichtet, wobei der Verdichter insbesondere im Warmen betrieben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** auch der Verdampfungsraum des Hauptkondensators (5) als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Flüssigstickstoffstrom (22) aus der Niederdrucksäule (6) oder aus dem Verflüssigungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (7) abgezogen und mittels einer Pumpe (23) in die Hochdrucksäule (4) eingeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein gasförmiger Stickstoffstrom (41) aus der Niederdrucksäule (6) abgezogen und als gasförmiges Druckstickstoffprodukt (PGAN, Seal) gewonnen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Flüssigstickstoffstrom (22) aus der Niederdrucksäule (6) entnommen, in dem Unterkühlungs-Gegenströmer (12) angewärmt und als Flüssigstickstoffprodukt (125C, LIN) abgezogen wird.

10. Vorrichtung zur Gewinnung von Druckstickstoff durch Tieftemperaturerlegung von Luft mit einem Destillationssäulen-System, das eine Hochdrucksäule (4), eine Niederdrucksäule (6) sowie einen Hauptkondensator (5) und einen Niederdrucksäulen-Kopfcondensator (7) aufweist, die beide als Kondensator-Verdampfer ausgebildet sind,

- mit einem Hauptwärmetauscher (2) zum Abkühlen verdichteter und gereinigter Einsatzluft (1) und mit Mitteln (3) zum Einleiten im Hauptwärmetauscher (2) abgekühlter Einsatzluft in Gasform in die Hochdrucksäule (4),
- mit Mitteln zum Entnehmen eines sauerstoffangereicherten Flüssigstroms (11, 13) aus der Hochdrucksäule (4) und zum Einleiten des sauerstoffangereicherten Flüssigstroms (11, 13) in die Niederdrucksäule und
- mit einer Produktleitung zum Entnehmen eines gasförmigen Stickstoffstroms (17, 26A, 26B, 27) aus der Hochdrucksäule (4) zum Anwärmen des gasförmigen Stickstoffstroms (17, 26A, 26B, 27) im Hauptwärmetauscher (2) und zum Abziehen des angewärmten gasförmigen Stickstoffstroms (17, 26A, 26B, 27) als gasförmiges Druckstickstoffprodukt (28, 31),

dadurch gekennzeichnet, dass

EP 3 521 739 A1

- der Verdampfungsraum des Niederdrucksäulen-Kopfcondensators (7) als Forced-Flow-Verdampfer ausgebildet ist,
- die Hochdrucksäule (4) einen Sperrbodenabschnitt (8) aufweist, der unmittelbar oberhalb der Stelle angeordnet ist, an der die Einsatzluft (3) eingeleitet wird, und ein bis fünf theoretische beziehungsweise praktische Böden aufweist und
- die Mittel zum Entnehmen eines sauerstoffangereicherten Flüssigstroms (11, 13) aus der Hochdrucksäule (4) oberhalb des Sperrbodenabschnitts (8) mit der Hochdrucksäule (4) verbunden sind,

wobei die Vorrichtung ferner

- eine Spülleitung zum Entnehmen eines Spülstrom (9A) aus der Hochdrucksäule (4) und zum Entfernen (9B) des Spülstroms aus dem Destillationssäulen-System, wobei die Spülleitung unterhalb des Sperrbodenabschnitts (8) mit der Hochdrucksäule (4) verbunden ist und
- einen Unterkühlungs-Gegenströmer (12) zum Anwärmen des gasförmigen Stickstoffstroms (26A, 26B) vor seiner Anwärmung im Hauptwärmetauscher (2) in indirektem Wärmeaustausch mit dem sauerstoffangereicherten Flüssigstrom (11) aus der Hochdrucksäule (4)

aufweist.

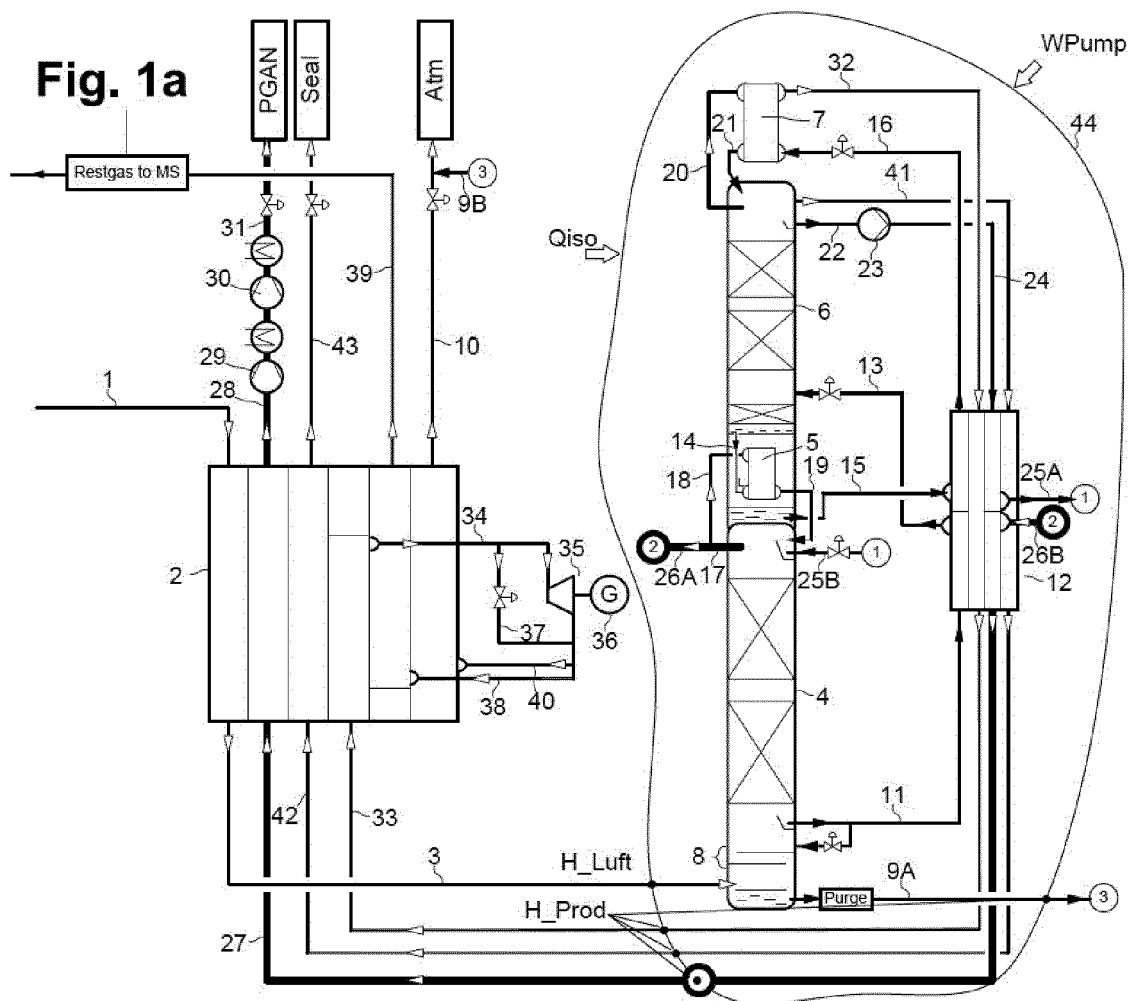


Fig. 1b

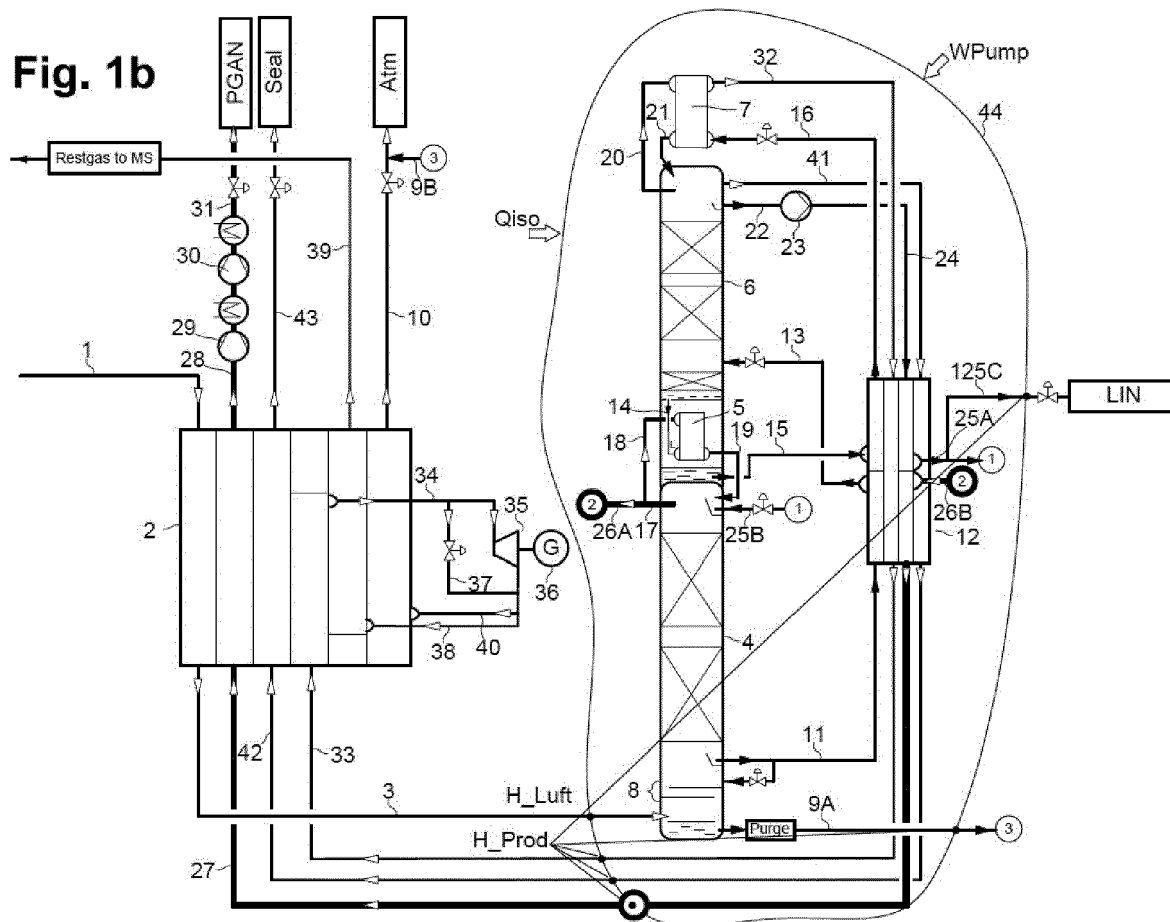


Fig. 2

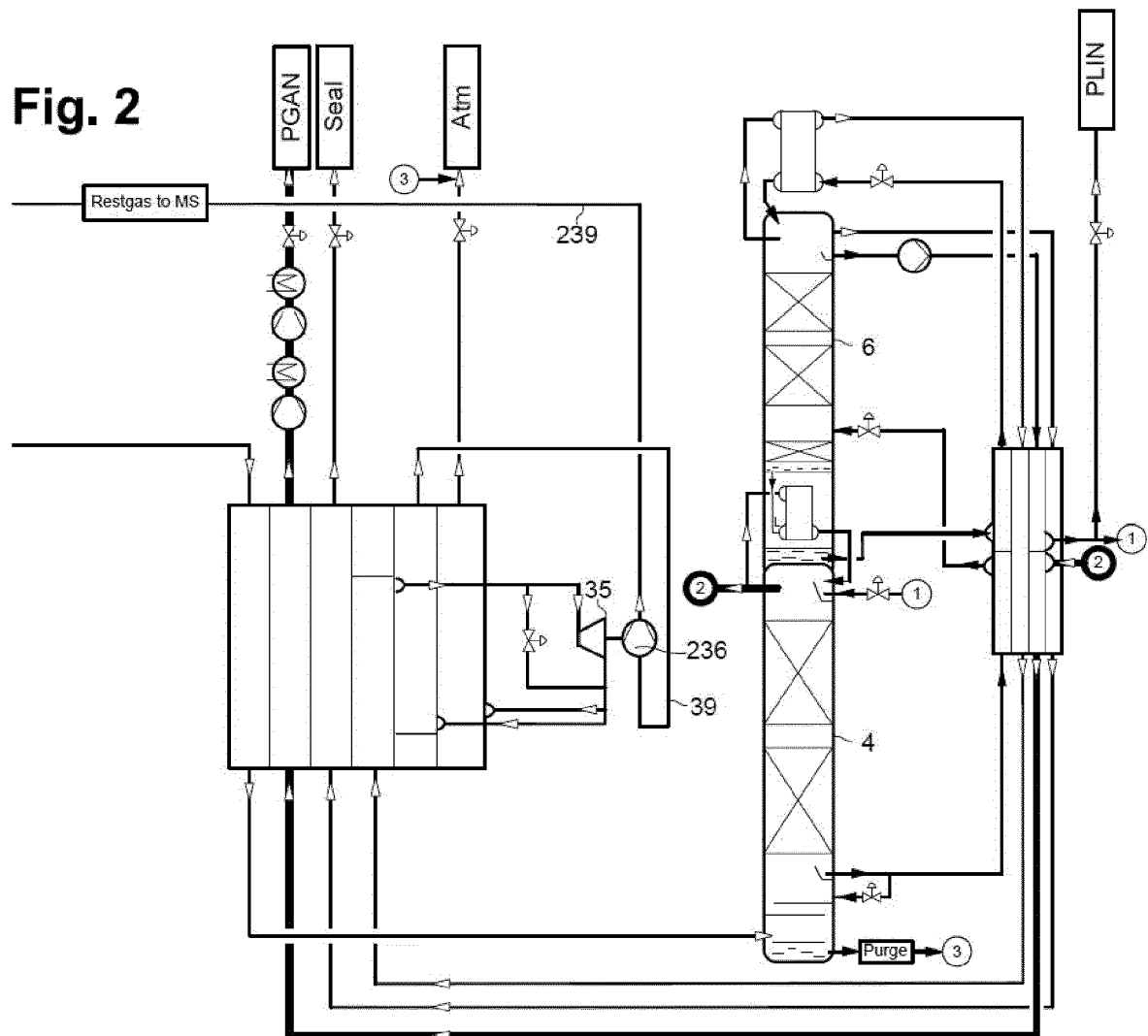


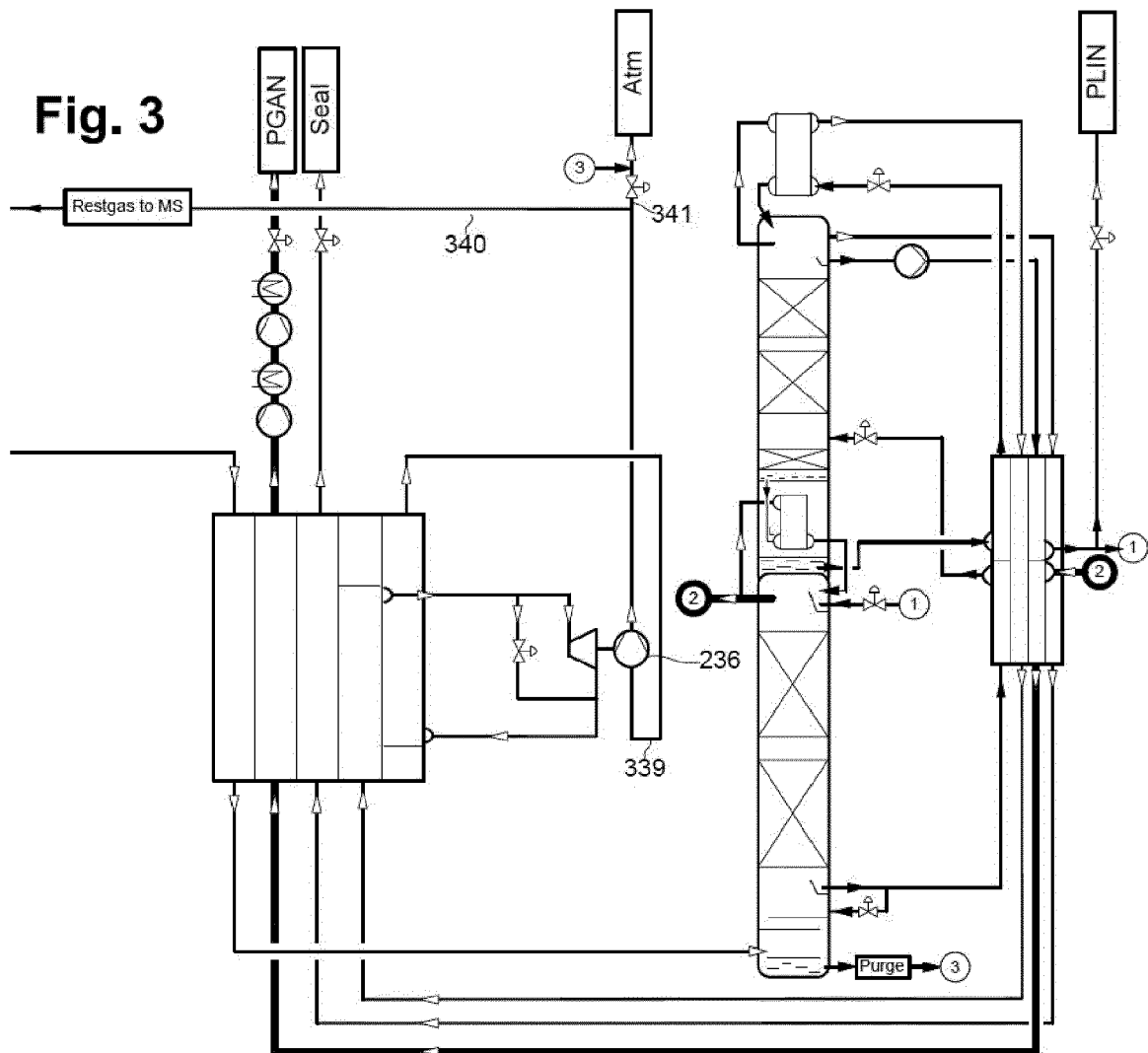
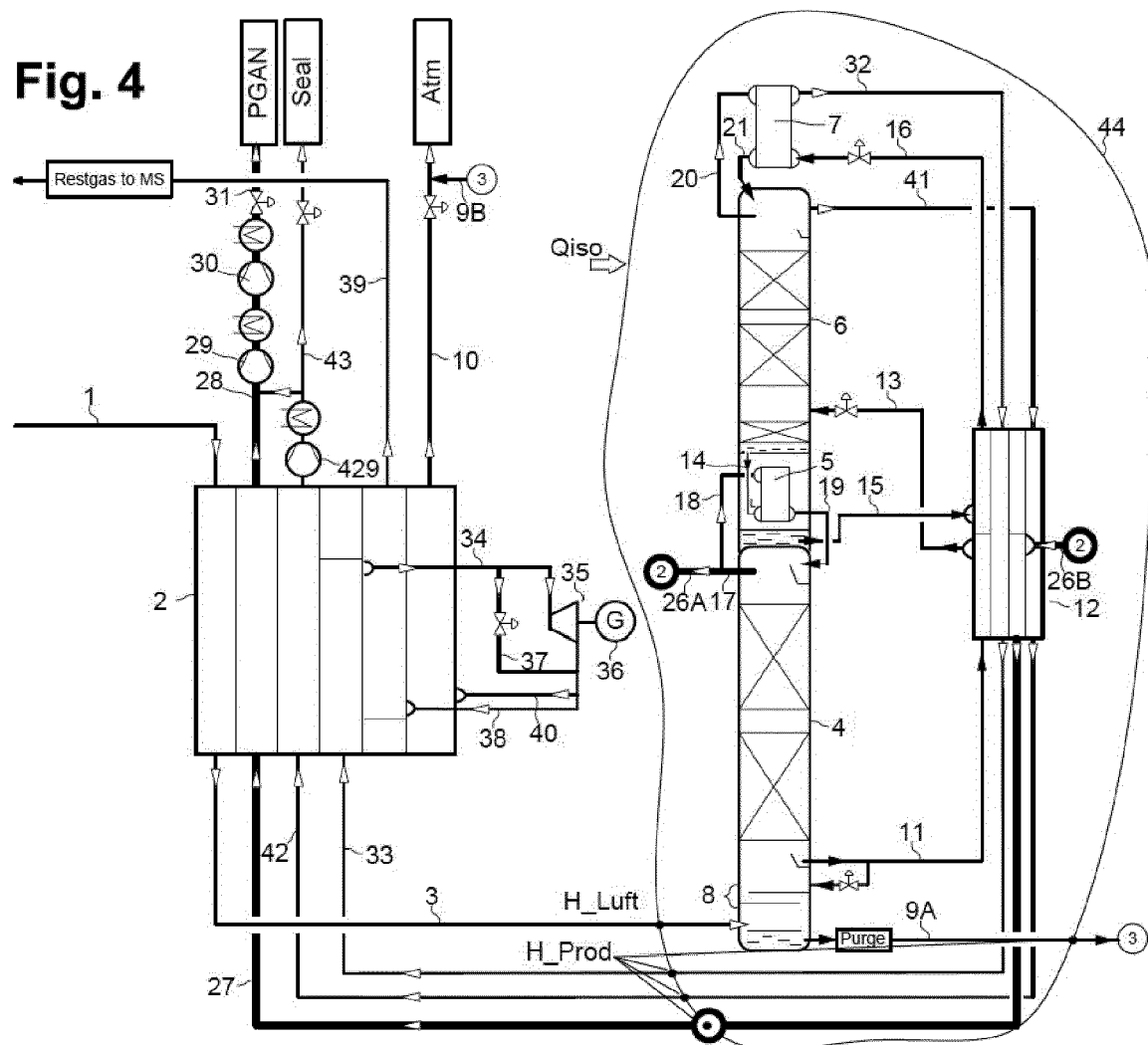
Fig. 3

Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 02 0030

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y,D	WO 2016/131545 A1 (LINDE AG [DE]) 25. August 2016 (2016-08-25) * Abbildung 7 *	1-10	INV. F25J3/04
Y	US 2001/029749 A1 (MOSTELLO ROBERT ANTHONY [US]) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) * Absätze [0016], [0027]; Abbildung 1 *	1-10	
Y	JP H02 40484 A (HITACHI LTD) 9. Februar 1990 (1990-02-09) * das ganze Dokument *	5	
Y	DE 103 39 224 A1 (LINDE AG [DE]) 31. März 2005 (2005-03-31) * Absätze [0030] - [0032]; Abbildung 2 *	9	
A	EP 0 921 367 A2 (BOC GROUP PLC [GB]) 9. Juni 1999 (1999-06-09) * letzter Zeile, Absatz 29; Abbildung 1 * * Absatz [0035] *	1,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. Juni 2019	Prüfer Göritz, Dirk
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 Patentdokument, 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 19 02 0030

5 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.

06-06-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2016131545 A1	25-08-2016	CN 108207113 A	26-06-2018
		EP 3059536 A1	24-08-2016
		TW 201637998 A	01-11-2016
		US 2018023890 A1	25-01-2018
		WO 2016131545 A1	25-08-2016
US 2001029749 A1	18-10-2001	KEINE	
JP H0240484 A	09-02-1990	KEINE	
DE 10339224 A1	31-03-2005	KEINE	
EP 0921367 A2	09-06-1999	EP 0921367 A2	09-06-1999
		TW 512218 B	01-12-2002
		US 6257019 B1	10-07-2001

EPO FORM P0461

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

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 2004244417 A1 [0002] [0008] [0010]
- DE 19933557 [0002]
- EP 1022530 A [0002]
- WO 2016131545 A1 [0007] [0008] [0010]