



(11) **EP 4 343 247 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.03.2024 Patentblatt 2024/13

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
F25J 3/04^(2006.01) F25J 1/00^(2006.01)
F25J 1/02^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23198887.4**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
F25J 3/0426; F25J 1/0012; F25J 1/0015;
F25J 1/0017; F25J 1/002; F25J 1/0222;
F25J 1/0256; F25J 3/04854

(22) Anmeldetag: **21.09.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Herzog, Friedhelm**
47803 Krefeld (DE)
• **Schlotmann, Alexander**
47803 Krefeld (DE)
• **Corvey, Stephan**
38486 Apenburg/Winterfeld (DE)

(30) Priorität: **23.09.2022 DE 102022124518**

(74) Vertreter: **Münzel, Joachim R.**
Messer Group GmbH
Messer-Platz 1
65812 Bad Soden (DE)

(71) Anmelder: **Messer SE & Co. KGaA**
65812 Bad Soden (DE)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON LUFTGASEN**

(57) Ein Verfahren zum Herstellen und/oder Verflüssigen von Luftgasen, bei in einer Einrichtung zur Luftzerlegung Luft in eine Mehrzahl von Gaskomponenten getrennt wird, von denen wenigstens eine zumindest teilweise verflüssigt wird, wobei die Luft und/oder die wenigstens eine Gaskomponente in wenigstens einem ersten Wärmetauscher mit einem Wärmeübertragungsmedium in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird, ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmeübertragungsmedium wenigstens teilweise in einem Zwischenkreislauf geführt wird und die von der Luft und/oder der wenigstens einen Gaskomponente aufgenommene Wärme an einem im Zwischenkreislauf integrierten zweiten Wärmetauscher vom Wärmeübertragungsmedium auf tiefkalt verflüssigten, kalten überkritischen oder kalten gasförmigen Wasserstoff übertragen wird.

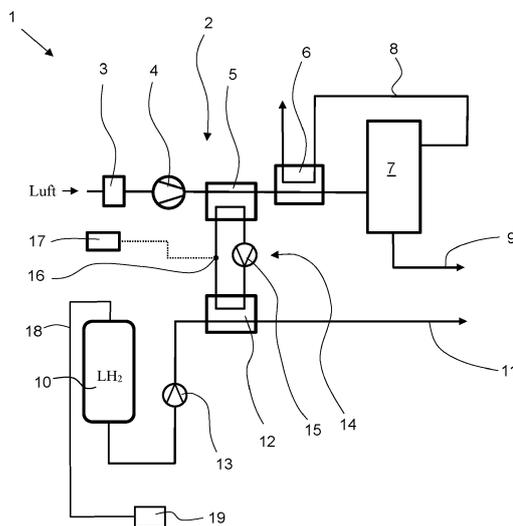


Fig. 1

EP 4 343 247 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen und/oder Verflüssigen von Luftgasen, bei dem in einer Einrichtung zur Luftzerlegung Luft in eine Mehrzahl von Gaskomponenten getrennt wird, von denen wenigstens eine verflüssigt wird, wobei die Luft und/oder die wenigstens eine Gaskomponente in wenigstens einem ersten Wärmetauscher mit einem Wärmeübertragungsmedium in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird. Die Erfindung betrifft des Weiteren eine entsprechende Vorrichtung.

[0002] Beispielsweise sind Verfahren bzw. Vorrichtungen bekannt, bei denen als Grundlage zur Herstellung hochreiner Luftgase, wie Stickstoff, Sauerstoff oder Argon, das Linde-Verfahren eingesetzt wird. Üblicherweise wird bei diesen Verfahren Umgebungsluft angesaugt, gereinigt und auf einen Druck von beispielsweise 6 bar verdichtet. Anschließend wird die verdichtete Luft durch thermischen Kontakt mit einem Wärmeübertragungsmedium, beispielsweise Wasser, auf Umgebungstemperatur und im weiteren Verlauf durch thermischen Kontakt mit den erzeugten Luftgasen, hier im Folgenden auch "Gaskomponenten" genannt, auf eine Temperatur von -170 °C bis -193 °C abgekühlt. Durch Entspannung wird die verdichtete Luft weiter abgekühlt, wobei sie sich teilweise verflüssigt, um anschließend in einer Trennkolonne in ihre Hauptbestandteile Stickstoff und Sauerstoff zerlegt zu werden. Argon und ggf. weitere Edelgase werden in ähnlicher Weise in weiteren Verfahrensschritten erzeugt. Zur weiteren Lagerung oder Verwendung können die in Gasform erzeugten Gaskomponenten, insbesondere Stickstoff, durch thermischen Kontakt mit einem Kälteträger verflüssigt werden. Die erzeugten Gaskomponenten werden in ein Rohrleitungsnetz eingespeist oder in Tankwagen ihrer Verwendung zugeführt. Dieses Verfahren hat sich zur Erzeugung hochreiner Luftgase vielfach bewährt, ist aber aufgrund der Abfolge von Verdichtungs- und Kühschritten mit einem hohen Energieaufwand verknüpft.

[0003] Ein alternative Verfahren zur Zerlegung von Luft ist beispielsweise das Druckwechsel-Adsorptionsverfahren (PSA-Verfahren). Die bei diesem Verfahren in reiner Form dargestellte Luftgaskomponente, beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff, liegt jedoch in der Regel bei Umgebungstemperatur vor und wird zum Zwecke der Lagerung nach ihrer Herstellung mit beträchtlichem Energieaufwand verflüssigt.

[0004] Ein Teil der heutigen Energieversorgung basiert auf flüssigem Erdgas (LNG). Dieses wird in tiefkalt verflüssigter Form bei geringem Druck in großen LNG-Terminals gespeichert und bei Bedarf entnommen. Für die Entnahme wird das LNG mittels kryogener Flüssigpumpen auf hohen Druck gebracht, verdampft und anschließend in Rohrleitungen (Pipelines) eingespeist. Die Kälte des verflüssigten Gases geht dabei in der Regel nutzlos verloren. Außerdem ist für den Verdampfungsprozess Energie erforderlich, die beispielsweise durch

Verfeuerung eines Teils des Gases gewonnen wird und somit die nutzbare Gasmenge bzw. Energiemenge verringert. Ein weiterer Punkt ist der "boil off", also die unerwünschte Verdampfung des im tiefkalt-verflüssigten Zustand gelagerten Gases aufgrund des Wärmeeinfalls durch die Kälteisolation des Lagerbehälters hindurch. Das verdampfte Gas wird üblicherweise unter Einsatz zusätzlicher Energie rekondensiert und dann von den Flüssigpumpen auf den Betriebsdruck in den Pipelines gebracht oder direkt mittels Gaskompressoren in die Rohrleitungen gepresst.

[0005] Da sich die Luftzerlegung und die Nutzung von LNG energetisch zu ergänzen scheinen, gab es bereits Überlegungen, den Kälteinhalt von LNG für Kühlprozesse bei der Erzeugung und/oder Verflüssigung von Luftgasen zu nutzen. Wegen des relativ hohen Siedepunktes (-161 °C) von LNG im Vergleich zu Stickstoff (-196 °C) oder Sauerstoff (-183 °C) ist dies jedoch vergleichsweise ineffizient. Außerdem besteht die Gefahr, dass bei Leckagen in den erforderlichen Wärmetauschern das brennbare Erdgas mit Sauerstoff in Verbindung kommt, was dann leicht eine Explosion zu Folge haben kann. Aus diesen Gründen wurden solche Anlagen bis heute nicht großtechnisch realisiert.

[0006] Eine zunehmend wichtige Rolle dürfte in Zukunft flüssigem Wasserstoff (LH₂) zukommen, der möglicherweise im Rahmen der Dekarbonisierung das LNG ganz oder teilweise verdrängen wird. Die Siedetemperatur von flüssigem Wasserstoff (bei 1013 mbar) beträgt -253 °C, ist also um 92 °C niedriger als bei LNG und damit deutlich niedriger als die Siedepunkte der Luftgase. Eine Verwendung in Kühlprozessen bei der Erzeugung von Luftgasen wäre hier also eher zu empfehlen, jedoch ist die Brand- bzw. Explosionsgefahr bei Wasserstoff ähnlich hoch wie bei Verwendung von LNG.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, eine Möglichkeit zur Erzeugung von Luftgasen unter Einsatz des Kälteinhalts von tiefkaltem Wasserstoff zu schaffen, bei dem die Brand- bzw. Explosionsgefahr minimiert ist.

[0008] Gelöst ist diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 9. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0009] Ein Verfahren der eingangs genannten Art und Zweckbestimmung ist also dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmeübertragungsmedium in einem Zwischenkreislauf geführt wird und die von der Luft und/oder der wenigstens einen Gaskomponente aufgenommene Wärme an einem im Zwischenkreislauf integrierten zweiten Wärmetauscher vom Wärmeübertragungsmedium auf tiefkalt verflüssigten, kalten überkritischen oder kalten gasförmigen Wasserstoff (nachfolgend vereinfacht als "Wasserstoff" bezeichnet) übertragen wird.

[0010] Erfindungsgemäß wird also vorgeschlagen, die Kälte des Wasserstoffs in einem Verfahren zur Luftzerlegung, wie beispielsweise einem Verfahren zur kryoge-

nen Luftzerlegung oder einem PSA-Verfahren, zur Kühlung und/oder Verflüssigung der Luft bzw. einer in diesem Verfahren erzeugten Gaskomponente, wie N₂, O₂, Ar und/und andere Edelgase, zu nutzen und somit den Energiebedarf dieser Anlagen zu reduzieren. Nachfolgend werden die verfahrensgemäß zu kühlende Luft oder die zu kühlende Gaskomponente auch als "zu kühlendes Fluid" bezeichnet.

[0011] Bevorzugt liegt der Wasserstoff bei einer Temperatur vor, die niedriger ist als die Siedetemperatur von zumindest einem der erzeugten Gaskomponenten und befindet sich im tiefkalt-verflüssigten, kalten gasförmigen oder kalten überkritischen Zustand; er kann auch in mehreren Reservoirs bereitgehalten oder durch Rohrleitungen geführt werden, in denen er jeweils im gleichen oder in unterschiedlichen der genannten Zustände vorliegt. Als "kalter" gasförmiger oder überkritischer Zustand soll hier gasförmiger oder überkritischer Wasserstoff verstanden werden, der bei einer Temperatur oberhalb seiner Siedetemperatur bei Umgebungsdruck, jedoch weit unterhalb von 0°C und bevorzugt unterhalb des Siedepunkts der höchst siedenden Gaskomponente vorliegt, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen -185°C und -253°C. Durch die Aufnahme von Wärme aus dem zu kühlenden Fluid heizt sich der Wasserstoff auf; im Falle der Verwendung von Wasserstoff unterhalb seines kritischen Drucks (13 bar) verdampft dieser, oberhalb seines kritischen Punktes erwärmt er sich ohne Phasenänderung. Besonders bevorzugt handelt es sich um flüssigen Wasserstoff, der zum Zwecke des Weitertransports oder der Verarbeitung oder Verbrennung ohnehin in den gasförmigen bzw. überkritischen Zustand überführt werden soll; die hierzu erforderliche Energie wird erfindungsgemäß durch das zu kühlende Fluid bereitgestellt.

[0012] Bevorzugt handelt es sich bei der Einrichtung zur Luftzerlegung um eine Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung, bei der Luft durch Verdichtung, Kühlung und Entspannung teilweise verflüssigt und die teilweise verflüssigte Luft in einer Trennkolonne in eine Mehrzahl von Gaskomponente getrennt wird, wobei die Luft vor der Trennung in der Trennkolonne und/oder wenigstens eine Gaskomponente nach der Trennung der Luft in der Trennkolonne in wenigstens dem ersten Wärmetauscher mit dem Wärmeübertragungsmedium in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird.

[0013] Der Kälteinhalt des Wasserstoffs kann dabei zumindest auf zweierlei Weise genutzt werden. Zum einen kann die Kälte des Wasserstoffs dazu genutzt werden, die Luft vor ihrer Zuführung an die Trennkolonne zu kühlen, um auf diese Weise zur Teilverflüssigung der Luft zumindest beizutragen. Zum zweiten kann der Kälteinhalt des Wasserstoffs dazu genutzt werden, in einem der Trennung der Luft nachfolgenden Verfahrensschritt eine oder mehrere Gaskomponenten zu verflüssigen, beispielsweise, indem der Wasserstoff zur Kühlung einer zuvor komprimierten, gasförmigen Gaskomponente vor deren Entspannung gekühlt wird. Die Kühlung der Luft

und/oder der Gaskomponente sowie die Übertragung der dabei aufgenommenen Wärme auf den Wasserstoff erfolgt dabei in einem oder in einer Mehrzahl von Wärmetauschern, die in einem Zwischenkreislauf integriert oder in mehreren separaten Zwischenkreisläufen angeordnet sind.

[0014] Alternativ handelt es sich bei der Einrichtung zur Luftzerlegung um eine nichtkryogene Einrichtung zur Luftzerlegung, beispielsweise um eine VPSA-Anlage. In diesem Fall kann der Kälteinhalt des Wasserstoffs dazu genutzt werden, in einem der Trennung der Luft nachfolgenden Verfahrensschritt eine oder mehrere Gaskomponenten, ggf. nach einer Verdichtung dieser Gaskomponente(n), zu verflüssigen.

[0015] Um die Brand- bzw. Explosionsgefahr zu reduzieren wird erfindungsgemäß die Wärme des zu kühlenden Fluids über einen Zwischenkreislauf auf den im flüssigen, gasförmigen und/oder überkritischen Zustand vorliegenden Wasserstoff übertragen. Im Zwischenkreislauf wird ein Wärmetauschermedium (im Folgenden auch als "Kreislaufmedium" bezeichnet) - strömungstechnisch vom Wasserstoff getrennt - im Kreislauf geführt, das einerseits an einem ersten Wärmetauscher Wärme aus dem zu kühlenden Fluid aufnimmt und andererseits an einem zweiten Wärmetauscher die aufgenommene Wärme an den Wasserstoff abgibt.

[0016] Beim Kreislaufmedium handelt es sich bevorzugt um ein flüssiges oder gasförmiges Medium, das hinsichtlich der Brand- und Explosionsgefahr unkritisch ist und mit den erzeugten Gaskomponenten nicht oder nur träge reagiert. Somit können auch im Falle einer Leckage keine rasch ablaufenden exothermen Reaktionen in den Anlagen stattfinden. Weiterhin sollte es sich beim Kreislaufmedium um ein Medium handeln, das beim thermischen Kontakt mit dem Wasserstoff nicht ausfriert, das also entweder seiner Natur gemäß einen entsprechend niedrigen Gefrierpunkt aufweist oder bei dem durch zusätzliche Maßnahmen, wie etwa einer Beheizung, ein Ausfrieren verhindert wird.

[0017] Zur Erhöhung der Sicherheit wird bevorzugt die Zusammensetzung des Kreislaufmediums kontinuierlich oder in regelmäßigen Zeitabständen mittels geeigneter Detektormittel auf das Eindringen von Gasen kontrolliert. Bevorzugt wird dabei das Eindringen von Wasserstoff und/oder Sauerstoff in das Kreislaufmedium detektiert und die Information darüber an eine Steuerzentrale weitergeleitet, von der aus manuell oder automatisch bestimmte Maßnahmen, beispielsweise das Auslösen eines Alarms oder eine Notabschaltung, eingeleitet werden können. In ähnlicher Weise können auch Detektoren für das Kreislaufmedium auf der Fluid-Seite des ersten und / oder auf der Wasserstoffseite des zweiten Wärmetauschers eingesetzt werden.

[0018] Als bevorzugtes Kreislaufmedium kommt im Zwischenkreislauf gasförmiges oder überkritisches Helium zum Einsatz. Helium ist aufgrund seiner Stoffeigenschaften sehr gut wärmeleitend und wird unter den gegebenen Temperaturbedingungen in der erfindungsge-

mäßigen Vorrichtung nicht fest. Alternativ oder ergänzend kommt als Kreislaufmedium Neon zum Einsatz. Ein derartiger Neon-Zwischenkreislauf setzt jedoch voraus, dass der Zwischenkreislauf auf eine Temperatur von über -249°C , der Gefrieretemperatur des Neons, ausgelegt oder das Kreislaufmedium in geeigneter Weise etwa durch Beheizen temperiert wird, um so das Einfrieren des Neons an den Rohrleitungswänden des Zwischenkreislaufs zu verhindern. Durch entsprechende Auslegung des zweiten (H_2 -gekühlten) Wärmetauschers kann auch der Wärmeübergang so gestaltet werden, dass seine Wandtemperatur auf der Neon-Seite oberhalb des Neon-Gefrierpunktes liegt, z.B. durch eine entsprechende Wandstärke oder durch Aufbringung einer Isolationsschicht. Die Isolationsschicht kann auch aus gefrorenem Neon bestehen, sofern die Neon-Eis-schicht nicht so dick wird, dass sie die Kreislaufströmung blockiert. Das Neon kommt im Zwischenkreislauf dabei bevorzugt im flüssigen Zustand zum Einsatz, je nach Druck- und Temperaturverhältnissen im Kreislauf kann das Neon jedoch auch gasförmig oder überkritisch sein.

[0019] In einer anderen zweckmäßigen Ausgestaltung wird das Kreislaufmedium, beispielsweise flüssiges Neon, im ersten Wärmetauscher im Wärmekontakt mit dem zu kühlenden Fluid verdampft und im zweiten Wärmetauscher im Wärmekontakt mit dem Wasserstoff rekondensiert. Erster und zweiter Wärmetauscher können dabei als Teile eines Wärmerohrs, etwa in Gestalt einer Heatpipe ausgebildet sein, in dem der Transport des Kreislaufmediums rein passiv, also ohne Verwendung einer Pumpe oder eines Kompressors im Zwischenkreislauf, erfolgt. Auf diese Weise lassen sich große Wärmeleistungen in sehr effizienter Weise übertragen.

[0020] Wird der Wasserstoff vor seinem erfindungsgemäßen Einsatz zur Kühlung eines Fluids in einem Speichertank in tiefkalt verflüssigter Form gelagert, wird ein Teil des Wasserstoffs aufgrund des unvermeidlichen, über die Tankwände erfolgenden Wärmeeintrags verdampfen. Der auf diese Weise verdampfte Wasserstoff kann nur mit einem betriebswirtschaftlich in der Regel kaum zu vertretenden Aufwand rekondensiert werden; da er jedoch noch einen gewissen Kälteinhalt besitzt, besteht die Möglichkeit, ihn in einem zusätzlichen Wärmetauscher zum Kühlen eines Fluids gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. Eine besonders vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht alternativ oder ergänzend dazu vor, den im Speichertank verdampften Wasserstoff zur Erzeugung von elektrischem Strom zu nutzen, beispielsweise in einer Brennstoffzelle. Mit dem erzeugten Strom können Stromverbraucher in der Luftzerlegungsanlage, wie beispielsweise Kompressoren oder Pumpen, versorgt werden oder beispielsweise eine Pumpe im Zwischenkreislauf. Der verdampfte Wasserstoff kann jedoch auch, alternativ oder ergänzend dazu, in anderer Weise verwendet werden, beispielsweise zur Befüllung der Vorratsbehälter einer Wasserstofftankstelle.

[0021] Der Zwischenkreislauf bietet zusätzlich zur Ver-

meidung der Explosionsgefahr die Möglichkeit, die zu kühlenden Apparate auf einem Temperaturniveau zu betreiben, welches einen thermodynamisch effizienten Kühlprozess ermöglicht, aber oberhalb der Wasserstofftemperatur liegt. In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher der Zwischenkreislauf derart betrieben, dass die Temperatur des Kreislaufmediums im ersten Wärmetauscher stets oberhalb des Gefrierpunkts des zu kühlenden Fluids oder einer Komponente davon liegt, die mit dem Kreislaufmedium in thermischen Kontakt kommt. Hierdurch wird im ersten Wärmetauscher eine Eisbildung auf der Seite des zu kühlenden Fluids und eine damit einhergehende Verstopfung vermieden. Die Einstellung der Temperatur des Kreislaufmediums erfolgt bevorzugt mittels einer geeigneten Steuerung der durch den ersten und/oder zweiten Wärmetauscher geführten Mengenströme von zu kühlendem Fluid, Kreislaufmedium und/oder Wasserstoff, jedoch kann auch eine beispielsweise elektrische Heizeinrichtung zum Einsatz kommen.

[0022] Die Aufgabe der Erfindung wird auch durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst.

[0023] Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Luftgasen weist eine Einrichtung zur Luftzerlegung, beispielsweise eine nach dem Linde-Verfahren arbeitende kryogene Luftzerlegungsanlage oder eine Druckwechsel-Adsorptionsanlage, auf, weiterhin einen Speichertank für tiefkalt verflüssigten, kalten gasförmigen oder kalten überkritischen Wasserstoff, eine mit dem Speichertank strömungsverbundene Wasserstoffleitung und einen von einem Kreislaufmedium durchlaufenen, von der Wasserstoffleitung strömungstechnisch getrennten Zwischenkreislauf, der einen in der Einrichtung zur Luftzerlegung integrierten ersten Wärmetauscher und einen im Speichertank oder der Wasserstoffleitung integrierten zweiten Wärmetauscher aufweist. Der erste Wärmetauscher dient dabei zum Übertragen von Wärme von einem in der Einrichtung zur Luftzerlegung strömenden, zu kühlenden Fluid auf das Kreislaufmedium und der zweite Wärmetauscher dient zum Übertragen von Wärme vom Kreislaufmedium auf den (tiefkalt verflüssigten, kalten gasförmigen oder kalten überkritischen) Wasserstoff in der Wasserstoffleitung und/oder im Speichertank.

[0024] Beim ersten Wärmetauscher handelt es sich beispielsweise um einen Wärmetauscher zum Kühlen von durch eine Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung geführter komprimierter Luft, hier auch "Vorkühler" genannt, oder um einen Wärmetauscher zum Verflüssigen von in der Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung hergestellten gasförmigen Gaskomponenten. Beim zweiten Wärmetauscher handelt es sich beispielsweise um einen Wärmetauscher zum Anwärmen und / oder Verdampfen von flüssigem Wasserstoff oder zum Anwärmen von überkritischem Wasserstoff.

[0025] In einer abermals vorteilhaften Ausgestaltung umfasst der Zwischenkreislauf ein Wärmerohr, beispielsweise eine sogenannte Heatpipe, das mit einem als ers-

ter Wärmetauscher fungierenden Verdampferabschnitt zum Verdampfen des Kreislaufmediums im thermischen Kontakt mit dem zu kühlenden Fluid in der Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung und mit einem als zweiter Wärmetauscher fungierenden Kondensatorabschnitt zum Rekondensieren des Kreislaufmediums im thermischen Kontakt mit dem Wasserstoff ausgerüstet ist. In einem Wärmerohr erübrigt sich das Vorsehen einer Pumpe o.ä. zum Fördern des Kreislaufmediums.

[0026] In einer vorteilhaften Weiterbildung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist der Speichertank mit einer Abgasleitung für gasförmigen Wasserstoff ausgerüstet, die mit einer Stromerzeugungseinrichtung in Wirkverbindung steht. Beispielsweise handelt es sich bei der Stromerzeugungseinrichtung um eine Brennstoffzelle. Der in der Stromerzeugungseinrichtung erzeugte Strom kann beispielsweise in der Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung zum Betrieb stromverbrauchender Komponenten eingesetzt werden, wie beispielsweise eines zum Verdichten der Luft eingesetzten Kompressors. Dadurch wird die Effizienz der erfindungsgemäßen Vorrichtung weiter gesteigert.

[0027] Bevorzugt sind im Zwischenkreislauf Detektormittel vorgesehen, mittels denen die Zusammensetzung des Kreislaufmediums kontinuierlich oder in regelmäßigen Zeitabständen auf das Eindringen von Gasen kontrollierbar ist. Bei den Detektormitteln handelt es sich beispielsweise um einen Wasserstoff-Detektor, mit dem eine Leckage auf der Wasserstoffseite, also im zweiten Wärmetauscher, erkannt werden kann, oder um Detektoren für Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder ein anderes in der Luftzerlegungsanlage strömendes Fluid, mit denen dann eine Leckage aufseiten des zu kühlenden Fluids, also im ersten Wärmetauscher, festgestellt werden kann. Die Detektormittel stehen bevorzugt mit einer Steuereinheit in Wirkverbindung, mittels der bei Überschreiten eines bestimmten Grenzwerts für eine Gaskonzentration im Kreislaufmedium beispielsweise ein Alarm ausgelöst oder eine automatische Notabschaltung der Vorrichtung eingeleitet wird. In ähnlicher Weise können auch Detektoren für das Kreislaufmedium auf der Fluid-Seite des ersten und / oder auf der Wasserstoffseite des zweiten Wärmetauschers eingesetzt werden.

[0028] Zweckmäßigerweise ist die erfindungsgemäße Vorrichtung mit einer Steuerung ausgestattet, mittels der die Mengenströme des zu kühlenden Fluids, des Wasserstoffs und/oder des Kreislaufmediums nach einem vorgegebenen Programm und/oder in Abhängigkeit gemessener Parameter regelbar sind. Dadurch kann insbesondere die Temperatur des Kreislaufmediums auf einen vorgegebenen Wert geregelt werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich für unterschiedlichste Einrichtungen zur kryogenen Luftzerlegung, wie beispielsweise kryogene Luftzerlegungsanlagen ebenso wie für kryogene Stickstoff- oder Sauerstoffgeneratoren.

[0030] Anhand der Zeichnung soll ein Ausführungsbei-

spiel der Erfindung näher erläutert werden. Die einzige Zeichnung (Fig. 1) zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Herstellen von Luftgasen.

[0031] Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst eine an sich bekannte und hier nur sehr vereinfacht dargestellte Einrichtung 2 zur kryogenen Luftzerlegung, bei der Luft nach Durchlaufen einer Filterstufe 3 in einem Kompressor 4 verdichtet, anschließend in einem Wärmetauscher 5 (Vorkühler) in thermischen Kontakt mit einem Wärmeübertragungsmedium vorgekühlt, in einer weiteren Kühlstufe 6 mit dem Strom einer in der Einrichtung 2 abgetrennten Gaskomponente in thermischen Kontakt gebracht und dadurch weiter abkühlt und schließlich einer Trennkolonne 7 zugeführt wird, in der eine Trennung der bereits teilweise im verflüssigten Zustand vorliegenden Luft in verschiedene Gaskomponenten, beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff, erfolgt. Während in Gasform vorliegende Gaskomponenten, beispielsweise Stickstoff, über Leitung 8 zur Kühlstufe 6 geleitet werden und dort zu Kühlung der verdichteten Luft beitragen, werden verflüssigte Gaskomponenten, beispielsweise Sauerstoff, über Leitung 9 einem (hier nicht gezeigten) Speichertank zur Lagerung im tiefkalt verflüssigten Zustand zwecks weiterer Verwendung zugeführt. Im Übrigen muss es sich bei der Einrichtung 2 nicht zwischen um eine kryogene Luftzerlegungsanlage handeln, bei der gleichzeitig Stickstoff, Sauerstoff und ggf. weitere Gaskomponenten erzeugt werden; es kann sich bei der Einrichtung 2 auch um eine solche Anlage handeln, bei der nach einem kryogenen Verfahren lediglich eine Gaskomponente, wie beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff aus der Luft abgetrennt und einer weiteren Verwendung zugeführt wird (ein sogenannter Generator).

[0032] Im hier gezeigten Ausführungsbeispiel der Erfindung erfolgt die Kühlung der verdichteten Luft im Wärmetauscher 5 ganz oder teilweise mit dem Kälteinhalt von flüssigem Wasserstoff. Der flüssige Wasserstoff wird dazu in einem thermisch gut isolierten Speichertank 10 gelagert. Am Speichertank 10 ist eine Wasserstoffleitung 11 angeschlossen, die einen Wärmetauscher 12 (Verdampfer) durchläuft, in welchem der den Wärmetauscher 12 durchfließenden Wasserstoffstrom in indirekten thermischen Kontakt mit dem Strom eines Wärmeübertragungsmediums verdampft. Die Wasserstoffleitung 11 ist stromab zum Wärmetauscher 12 an hier nicht gezeigte Verbraucher angeschlossen, die mit gasförmigem Wasserstoff versorgt werden sollen. Zwischen dem Speichertank 10 und dem Wärmetauscher 12 kann optional eine Flüssigwasserstoffpumpe 13 installiert werden, um den Wasserstoff effizient auf einen hohen Druck zu bringen, der stromab zur Wasserstoffleitung 11 verlangt wird. Beispielsweise kann der Wasserstoff auf diese Weise zum Einspeisen in eine Wasserstoffpipeline auf deren Betriebsdruck von beispielsweise 70 bar gebracht werden.

[0033] Die zum Verdampfen und / oder zum Anwärmen des Wasserstoffs im Wärmetauscher 12 benötigte Wärme wird beispielsweise dem komprimierten Luftstrom in der Einrichtung 2 entnommen. Es ist jedoch auch mög-

lich, diese Wärme anderen Fluidströmen in der Einrichtung 2 zu entnehmen, beispielsweise einem zu verflüssigenden Gaskomponentenstrom. Um mögliche Sicherheitsrisiken im Falle einer Leckage auszuschließen, erfolgt die Wärmeübertragung erfindungsgemäß nicht direkt, sondern vermittelt eines Zwischenkreislaufs 14, in dem ein inertes Wärmetauschermedium, wie beispielsweise Helium oder Neon, hier "Kreislaufmedium" genannt, vom Wärmetauscher 12 zum Wärmetauscher 5 und zurück im Kreislauf geführt wird. Im Wärmetauscher 5 nimmt das Kreislaufmedium durch indirekten Wärmekontakt Wärme aus der verdichteten Luft (oder den zu verflüssigenden Gaskomponenten) auf; dabei übernimmt das Kreislaufmedium die in der Einrichtung 2 erforderliche Vorkühlung des komprimierten Luftstroms vollständig oder in Kombination mit weiteren Kühlmedien, wie beispielsweise Wasser oder Luft. Im Wärmetauscher 12 gibt das Kreislaufmedium die aufgenommene Wärme an den flüssigen Wasserstoff ab, der dabei verdampft.

[0034] Im hier gezeigten Ausführungsbeispiel erfolgt dabei eine Fremdförderung des Kreislaufmediums im Zwischenkreislauf 14 mittels einer Fördereinrichtung 15, bei der es sich beispielsweise um eine Pumpe, ein Gebläse, oder einen Kompressor handelt; es ist jedoch auch vorstellbar, den Zwischenkreislauf 14 nach Art einer Heatpipe auszubilden, in der die Wärmetauscher 5, 12 als Abschnitte zum Verdampfen bzw. Rekondensieren des Kreislaufmediums ausgebildet sind. Dabei verdampft das Kreislaufmedium, beispielsweise Neon, im Wärmekontakt mit der komprimierten Luft im Wärmetauscher 5 und strömt selbsttätig zum Wärmetauscher 12, um dort unter Abgabe von Wärme an den flüssigen Wasserstoff zu kondensieren und im flüssigen Zustand zum Wärmetauscher 5 zurückzuströmen.

[0035] Durch die Übertragung von Wärme von der komprimierten Luft in der Einrichtung 2 auf den flüssigen Wasserstoff in der Wasserstoffleitung 11 trägt der Kälteinhalt des Wasserstoffs zur Kühlung des Luftstroms im Wärmetauscher 5 zumindest bei. Gleichzeitig ist keine weitere Energie zum Verdampfen des Wasserstoffs im Wärmetauscher 12 erforderlich. Auf diese Weise werden Synergien geschaffen und Energie eingespart. Gleichzeitig gewährleistet der Zwischenkreislauf 14 ein hohes Maß an Sicherheit, da Wasserstoff und Luft nicht durch einen gemeinsamen Wärmetauscher geführt werden. Zur Erhöhung der Sicherheit kann die Zusammensetzung des Kreislaufmediums laufend überwacht werden, um im Falle des Eindringens von Wasserstoff und/oder Luft in den Zwischenkreislauf 14 Notfallmaßnahmen ergreifen zu können. Hierzu ist im hier gezeigten Ausführungsbeispiel ein Detektor 16 vorgesehen, der beispielsweise den Anteil von Wasserstoff und/oder Luft im Kreislaufmedium kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen erfasst. Der Detektor 16 steht mit einer Steuerung 17 in Datenverbindung, die im Falle der Überschreitung eines vorgegebenen Grenzwerts für Wasserstoff und/oder Luft im Kreislaufmedium einen Alarm oder eine

automatische Notabschaltung der Vorrichtung 1 auslöst.

[0036] Die Steuerung 17 kann im Übrigen auch dazu genutzt werden, den Mengenstrom des durch den Wärmetauscher 12 geführten Wasserstoffs und/oder den Mengenstrom des im Zwischenkreislauf 14 umgewälzten Kreislaufmediums in Abhängigkeit von einer gemessenen Temperatur, beispielsweise der Temperatur der komprimierten Luft stromab zum Wärmetauscher 5, zu regeln. Durch eine entsprechende Regelung der Mengenströme mittels der Steuerung 17 kann der Zwischenkreislauf 14 auch bei einer bestimmten, vorgegebenen Temperatur betrieben werden, beispielsweise bei einer Temperatur, die oberhalb des Gefrierpunkts einer Luftkomponente (beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Argon) im ersten Wärmetauscher 5 liegt. Hierdurch wird eine Eisbildung im ersten Wärmetauscher 5 und eine damit einhergehende Verstopfung vermieden.

[0037] Im Übrigen kann der Kälteinhalt des flüssigen Wasserstoffs, wie erwähnt, auch in weiten Stufen der Einrichtung 2 eingesetzt werden, beispielsweise (hier nicht gezeigt) zum Verflüssigen der durch Leitung 8 abgeführten gasförmigen Gaskomponente oder zum Unterkühlen der durch Leitung 9 geführten flüssigen Gaskomponente. Ein besonderer Vorteil der Verflüssigung besteht beispielsweise darin, dass sich die Gaskomponente mittels einer Flüssigpumpe mit einem geringeren Energieeinsatz als mit einem Gaskompressor auf den Betriebsdruck einer Rohrleitung bringen lässt, die zum Transport der Gaskomponente oder eines anderen Gases, dem die Gaskomponente beigemischt wird, bestimmt ist. Beispielsweise kann eine auf diese Weise verdichtete Gaskomponente, beispielsweise Stickstoff, dem verdichteten Wasserstoffgas in einer der Wasserstoffleitung 11 nachgeschalteten Pipeline beigemischt werden, um etwa den Brennwert des durch die Pipeline geführten Gasgemisches einzustellen.

[0038] Weiterhin kann im Speichertank 10 abdampfender gasförmiger Wasserstoff über eine Abgasleitung 18 in einer Stromerzeugungseinrichtung 19, beispielsweise einer Brennstoffzelle, zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden. Die dort erzeugte elektrische Energie kann beispielsweise zur Versorgung des Kompressors 4 oder anderer elektrisch betriebener Komponenten in der Einrichtung 2 eingesetzt werden, wodurch weitere Synergien geschaffen werden.

Bezugszeichenliste

[0039]

- | | |
|---|-----------------------------------------|
| 1 | Vorrichtung |
| 2 | Einrichtung zur kryogenen Luftzerlegung |
| 3 | Filterstufe |
| 4 | Kompressor |
| 5 | Wärmetauscher |
| 6 | Kühlstufe |
| 7 | Trennkolonne |
| 8 | Leitung |

- 9 Leitung
- 10 Speichertank
- 11 Wasserstoffleitung
- 12 Wärmetauscher
- 13 Flüssigwasserstoffpumpe
- 14 Zwischenkreislauf
- 15 Fördereinrichtung
- 16 Detektor
- 17 Steuerung
- 18 Abgasleitung
- 19 Stromerzeugungseinrichtung

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen und/oder Verflüssigen von Luftgasen, bei dem in einer Einrichtung (2) zur Luftzerlegung Luft in eine Mehrzahl von Gaskomponenten getrennt wird, von denen wenigstens eine zumindest teilweise verflüssigt wird, wobei die Luft und/oder die wenigstens eine Gaskomponente in wenigstens einem ersten Wärmetauscher (5) mit einem Wärmeübertragungsmedium in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wärmeübertragungsmedium in einem Zwischenkreislauf (14) geführt wird und die von der Luft und/oder der wenigstens einen Gaskomponente aufgenommene Wärme an einem im Zwischenkreislauf (14) integrierten zweiten Wärmetauscher (12) vom Wärmeübertragungsmedium auf tiefkalt verflüssigten, kalten überkritischen oder kalten gasförmigen Wasserstoff übertragen wird.
2. Verfahren zum Herstellen von Luftgasen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Einrichtung (2) um eine Einrichtung (2) zur kryogenen Luftzerlegung handelt, bei der Luft durch Verdichtung, Kühlung und Entspannung teilweise verflüssigt und die teilweise verflüssigte Luft in einer Trennkolonnen (7) in eine Mehrzahl von Gaskomponenten getrennt wird, wobei die Luft vor der Trennung in der Trennkolonnen (7) und/oder wenigstens eine Gaskomponente nach der Trennung der Luft in der Trennkolonnen (7) in dem ersten Wärmetauscher (5) mit dem Wärmeübertragungsmedium in thermischen Kontakt gebracht und dadurch gekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wasserstoff am zweiten Wärmetauscher (12) bei einer Temperatur vorliegt, die niedriger als die Siedetemperatur von zumindest einer Gaskomponente ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung des Kreislaufmediums im Zwischenkreislauf (14) kontinuierlich oder in regelmäßigen

Zeitabständen auf das Eindringen von Gasen kontrolliert wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kreislaufmedium im Zwischenkreislauf (14) Helium und/oder Neon und/oder Wasserstoff und/oder flüssiger Stickstoff zum Einsatz kommt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kreislaufmedium im Zwischenkreislauf (14) Neon zum Einsatz kommt, das beim Wärmekontakt mit der Luft und/oder der Gaskomponente verdampft und beim anschließenden Wärmekontakt mit dem flüssigen, kalten gasförmigen oder überkritischen Wasserstoff rekondensiert.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zur Kühlung der Luft und/oder der Gaskomponente eingesetzte Wasserstoff in einem Speichertank (10) tiefkalt verflüssigt gelagert und aus dem Speichertank (10) abdampfendes Wasserstoffgas zur Stromerzeugung eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zwischenkreislauf (14) bei einer Temperatur betrieben wird, bei der das Kreislaufmedium am ersten Wärmetauscher (5) oberhalb des Gefrierpunkts wenigstens einer Gaskomponente liegt.
9. Vorrichtung zur Herstellung und/oder Verflüssigung von Luftgasen, mit einer Einrichtung (2) zur Luftzerlegung, einem Speichertank (10) für tiefkalt verflüssigten, kalten gasförmigen oder kalten überkritischen Wasserstoff, einer mit dem Speichertank (10) strömungsverbundenen Wasserstoffleitung (11) und mit einem von einem Kreislaufmedium durchlaufenen Zwischenkreislauf (14), in dem ein erster Wärmetauscher (5) zum Übertragen von Wärme von einem in der Einrichtung (2) zur Luftzerlegung strömenden, zu kühlenden Fluid auf das Kreislaufmedium und einem zweiten Wärmetauscher (12) zum Übertragen von Wärme vom Kreislaufmedium auf den tiefkalt verflüssigten, kalten gasförmigen oder kalten überkritischen Wasserstoff in der Wasserstoffleitung (11) und/oder im Speichertank (10) integriert ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zwischenkreislauf (14) ein Wärmerohr umfasst, das im ersten Wärmetauscher (5) mit einem Verdampferabschnitt zum Verdampfen des Kreislaufmediums im thermischen Kontakt mit dem Fluidstrom in der Einrichtung (2) zur Luftzerlegung und im zweiten Wärmetauscher (12) mit einem

Kondensatorabschnitt zum Rekondensieren des Kreislaufmediums im thermischen Kontakt mit dem Wasserstoff ausgerüstet ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Speichertank (10) mit einer Abgasleitung (18) für gasförmigen Wasserstoff ausgerüstet ist, die mit einer Stromerzeugungseinrichtung (19) in Wirkverbindung steht. 5
- 10
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Zwischenkreislauf (14) Detektormittel (16) zum Erfassen einer Zusammensetzung des Kreislaufmediums vorgesehen sind. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

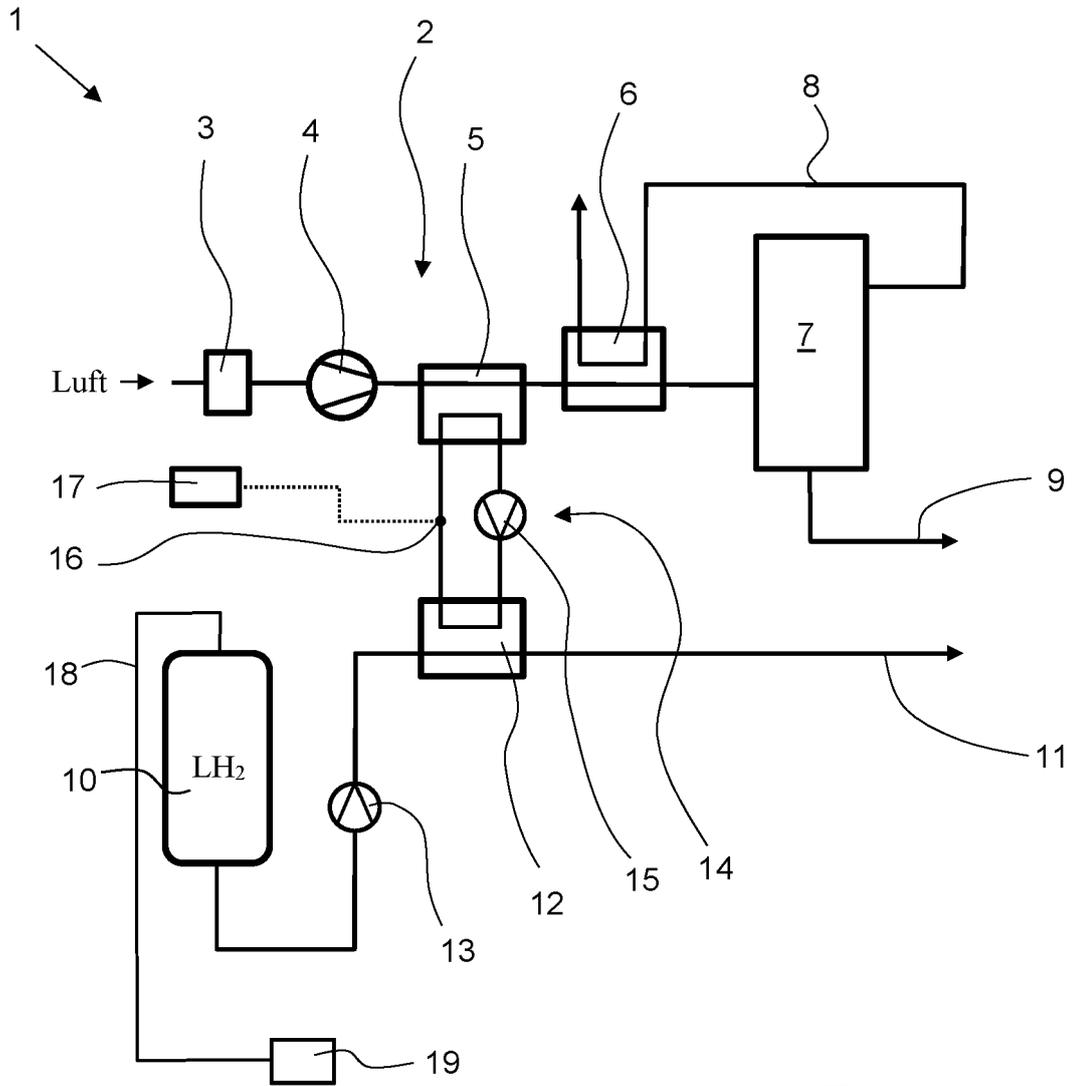


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 23 19 8887

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)
X	JP H03 28681 A (KOBÉ STEEL LTD) 6. Februar 1991 (1991-02-06)	1-5, 8-10, 12	INV. F25J3/04
Y	* Abbildungen 1,2 * -----	6, 7, 11	F25J1/00 F25J1/02
Y	GB 1 145 846 A (BRITISH OXYGEN CO LTD) 19. März 1969 (1969-03-19)	6	
A	* Seite 2, Zeile 73/74 * -----	5	
Y	US 4 386 309 A (PESCHKA WALTER [DE]) 31. Mai 1983 (1983-05-31)	7, 11	
	* Spalte 2, Zeilen 12-16; Abbildung 1 * -----		
A	CN 102 052 821 A (SUZHOU XINGLU AIR SEPARATION PLANT SCIENCE & TECHNOLOGY DEV CO LTD) 11. Mai 2011 (2011-05-11)	4, 12	
	* Absatz [0044] * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. Februar 2024	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 : nichtschriftliche 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04C03)

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

EP 23 19 8887

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.

06-02-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H0328681 A	06-02-1991	JP 2582438 B2 JP H0328681 A	19-02-1997 06-02-1991
GB 1145846 A	19-03-1969	KEINE	
US 4386309 A	31-05-1983	DE 3022802 A1 FR 2485158 A1 GB 2079429 A JP S5761899 A JP S5939637 B2 US 4386309 A	24-12-1981 24-12-1981 20-01-1982 14-04-1982 25-09-1984 31-05-1983
CN 102052821 A	11-05-2011	KEINE	

EPO FORM P0461

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