



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int. Cl.⁷: **F25J 3/04**

(21) Anmeldenummer: **99122146.6**

(22) Anmeldetag: **05.11.1999**

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

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

(30) Priorität: **11.11.1998 DE 19852019
27.05.1999 DE 19924375**

(72) Erfinder:
• **Rottmann, Dietrich, Dipl.-Ing.
81737 München (DE)**
• **Kunz, Christian, Dipl.-Ing.
81479 München (DE)**

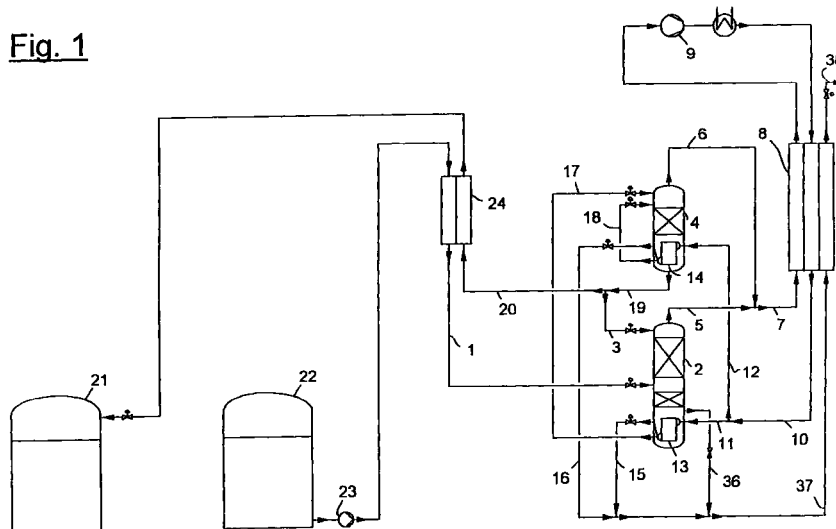
(54) **Verfahren zur Gewinnung von ultrareinem Stickstoff**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von ultrareinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem mit wenigstens einer Rektifiziersäule, wobei verdichtete und gereinigte Einsatzluft in eine Drucksäule geführt, aus der Drucksäule eine sauerstofffreie Druckstickstofffraktion gewonnen, in eine Niederdrucksäule geführt und in der Niederdrucksäule kohlenmonoxidfreier Niederdruckstickstoff als Kopfgas gewonnen wird.

Druckstickstofffraktion (1) in die in ihrem Sumpf beheizte Niederdrucksäule (2) entspannt. Hierbei wird in der Niederdrucksäule (2) aufsteigender Dampf gebildet und mit Hilfe eines am Kopf der Niederdrucksäule (2) aufgegebenen Rücklaufes mit ultrareinem Stickstoff von Kohlenmonoxid befreit, am Kopf der Niederdrucksäule (2) als kohlenmonoxidfreies Kopfgas (5) abgezogen und nach einer Druckerhöhung (5) teilweise verflüssigt. Der verflüssigte Teil (17, 18) wird in eine in ihrem Sumpf beheizte He-Ne-H₂-Säule (4) entspannt, aus der der ultrareine Stickstoff (19) flüssig entnommen wird.

Erfindungsgemäß wird die sauerstofffreie Druckstickstofffraktion (1) entweder aus einem oberen Bereich der Drucksäule flüssig entnommen oder aus einem Flüssigkeitstank (22) mit gespeichertem sauerstofffreiem Stickstoff bereitgestellt und die sauerstofffreie

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von ultrareinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem mit wenigstens einer Rektifiziersäule, wobei verdichtete und gereinigte Einsatzluft in eine Drucksäule geführt, aus der Drucksäule eine sauerstofffreie Druckstickstofffraktion gewonnen, in eine Niederdrucksäule geführt und in der Niederdrucksäule kohlenmonoxidfreier Niederdruckstickstoff als Kopfgas gewonnen wird.

[0002] In der zur Veröffentlichung vorgesehenen deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 198 06 576 ist ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt. Einer Drucksäule wird eine sauerstofffreie Druckstickstofffraktion entnommen, wobei die Drucksäule mindestens 160 theoretische Böden aufweist, um den Druckstickstoff aus dieser Drucksäule darüber hinaus kohlenmonoxidfrei zu entnehmen. Der Energieaufwand hierfür ist allerdings trotz der 160 theoretischen Böden immer noch sehr hoch. Nachteilig ist außerdem, daß ein Großteil des ultrareinen Stickstoffs gasförmig gewonnen wird.

[0003] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, diesen Nachteil zu vermeiden und den Energiebedarf zu senken.

[0004] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren aufzuzeigen, das wahlweise mit einer flüssigen Druckstickstofffraktion direkt aus der Drucksäule oder aus einem Tank mit flüssigem Drucksäulenstickstoff betrieben wird.

[0005] Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst von einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0006] Kennzeichnend an der Erfindung ist, daß die sauerstofffreie Druckstickstofffraktion entweder aus einem oberen Bereich der Drucksäule flüssig entnommen oder aus einem Flüssigkeitstank mit gespeichertem sauerstofffreiem Stickstoff bereitgestellt wird und daß die sauerstofffreie Druckstickstofffraktion in die in ihrem Sumpf beheizte Niederdrucksäule entspannt wird, wobei in der Niederdrucksäule aufsteigender Dampf gebildet und mit Hilfe eines am Kopf der Niederdrucksäule aufgegebenen Rücklaufes mit ultrareinem Stickstoff von Kohlenmonoxid befreit, am Kopf der Niederdrucksäule als kohlenmonoxidfreies Kopfgas abgezogen und nach einer Druckerhöhung teilweise verflüssigt wird und der verflüssigte Teil in eine in ihrem Sumpf beheizte He-Ne-H₂-Säule entspannt wird, aus der der ultrareine Stickstoff flüssig entnommen wird.

[0007] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der ultrareine Stickstoff flüssig gewonnen und kann in dieser Form leichter transportiert und deshalb einfacher an Kunden verteilt werden. Das Verfahren ist darüber hinaus universell einsetzbar. Es kann nämlich mit Anschluß an eine Luftzerlegungsanlage (mit oder ohne Flüssigstickstofftank) oder nur an einem Flüssigstick-

stofftank (mit räumlicher Trennung von der Luftzerlegungsanlage) verwendet werden. An einer Luftzerlegungsanlage mit Flüssigstickstofftank kann außerdem der ultrareine Flüssigstickstoff gewonnen werden, ohne daß die Luftzerlegungsanlage in Betrieb ist.

[0008] Bei der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können das kohlenmonoxidfreie Kopfgas und ein Kopfgas der He-Ne-H₂-Säule zu einem kohlenmonoxidfreien kalten Gasstrom zusammengefaßt werden.

[0009] Alternativ kann das kohlenmonoxidfreie Kopfgas gegen einen flüssigen Kälteträger, der hierbei verdampft wird, in einem Kondensator/Verdampfer teilweise verflüssigt werden und ein bei der Verdampfung des flüssigen Kälteträgers entstehender Gasstrom und ein Kopfgas der He-Ne-H₂-Säule können zu einem kohlenmonoxidfreien kalten Gasstrom zusammengefaßt werden.

[0010] Mit Vorteil wird in beiden Fällen der kohlenmonoxidfreie kalte Gasstrom in einem Wärmeaustauscher angewärmt, verdichtet und im Gegenstrom im gleichen Wärmetauscher wieder abgekühlt und anschließend zu einem Teil in der Niederdrucksäule und zu einem anderen Teil in der He-Ne-H₂-Säule zur Beheizung des Sumpfes verwendet und dabei bis auf gasförmig verbleibende Restströme verflüssigt und als der flüssige Kälteträger dem Kondensator/Verdampfer zugeführt.

[0011] Die bei der Beheizung der He-Ne-H₂-Säule und der Niederdrucksäule verflüssigten Ströme können der He-Ne-H₂-Säule als Rücklauf zugeführt werden.

[0012] Bei der oben als alternativ bezeichneten Verwendung eines Kondensator/Verdampfer kann mit Hilfe der bei der Beheizung der He-Ne-H₂-Säule und der Niederdrucksäule verflüssigten Ströme in dem Verdampfer/Kondensator der Niederdrucksäule das kohlenmonoxidfreie Kopfgas der Niederdrucksäule bis auf einen Reststrom verflüssigt und mindestens teilweise als Rücklauf der He-Ne-H₂-Säule zugeführt werden. Dem Nachteil einer zusätzlichen Investition für den Kondensator/Verdampfer steht dann der nicht zu unterschätzende Vorteil gegenüber, daß bei Luftleckagen bei der Verdichtung des kohlenmonoxidfreien Gasstromes keine Verunreinigung des ultrareinen Flüssigstickstoffs erfolgen kann.

[0013] Aus der He-Ne-H₂-Säule kann ultrareiner Stickstoff flüssig abgezogen und teils als der Rücklauf der Niederdrucksäule und teils als flüssiges ultrareines Stickstoffprodukt gewonnen werden.

[0014] Das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt kann einem Produkttank zugeführt werden.

[0015] Das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt kann mit einer Pumpe auf Druck gebracht, unter Nutzung des Kälteinhaltes bei der Gewinnung der sauerstofffreien Druckstickstofffraktion verdampft, angewärmt und als gasförmiges Druckprodukt einer Verwendung zugeführt werden.

[0016] In diesem Fall kann mit dem Verfahren zur Herstellung von ultrareinem Flüssigstickstoffprodukt auch gasförmiges ultrareines Stickstoffprodukt hergestellt und dabei die Kälte des ursprünglich vorliegenden Flüssigproduktes sinnvoll genutzt werden.

[0017] Die Erfindung wird anhand von fünf Ausgestaltungen mit fünf Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren mit Bereitstellung von sauerstofffreiem Stickstoff für das Verfahren aus einem Flüssigstickstofftank.

Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren mit Bereitstellung von sauerstofffreiem Stickstoff für das Verfahren aus der Drucksäule eines Rektifiziersystems.

Figur 3 zeigt ein Verfahren wie in Figur 1, aber mit einem zusätzlichem Verdampfer/Kondensator.

Figur 4 zeigt ein Verfahren wie in Figur 2 mit zusätzlichem Verdampfer/Kondensator.

Figur 5 zeigt ein Verfahren wie in Figur 2 für den Fall der Nachrüstung eines Rektifiziersystems mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0018] Äquivalente Verfahrensströme und -schritte sind in den Figuren 1 bis 5 mit identischen Bezugsziffern versehen.

[0019] Figur 1 zeigt schematisch eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Gewinnung von ultrareinem Stickstoff. Eine bis auf einen Restgehalt im Bereich weniger mol-ppm sauerstofffreie flüssige Druckstickstofffraktion 1 wird in eine beheizte Niederdrucksäule 2 entspannt, die bei einem Druck zwischen 4,5 und 5,5 bar betrieben wird. In der Niederdrucksäule 2 aufsteigender Dampf wird durch als Rücklauf am Kopf aufgegebenen ultrareinen Stickstoff 3 aus einer He-Ne-H₂-Säule 4 von Kohlenmonoxid und damit auch von schwerer als Kohlenmonoxid siedenden Verunreinigungen wie Argon und dem Restgehalt an Sauerstoff je nach Reinheitsanforderung bis auf wenige mol-ppb befreit. Das kohlenmonoxidfreie Kopfgas 5 und ein Kopfgas 6 der He-Ne-H₂-Säule werden zu einem kohlenmonoxidfreien kalten Gasstrom 7 zusammengefaßt, in einem Wärmeaustauscher 8 angewärmt und nach einer Verdichtung 9 im gleichen Wärmeaustauscher 8 wieder abgekühlt. Der abgekühlte Gasstrom 10 wird zu einem Teil 11 in der Niederdrucksäule 2 und zu einem anderen Teil 12 in der He-Ne-H₂-Säule 4 zur Beheizung 13, 14 des Sumpfes verwendet und dabei bis auf gasförmig verbleibende Restströme 15, 16 verflüssigt. Die verflüssigten Ströme 17, 18 werden der He-Ne-H₂-Säule 4 als Rücklauf zugeführt. Aus der He-Ne-H₂-Säule 4 wird kohlenmonoxidfreier ultrareiner Stickstoff 19 flüssig abgezogen, der nun auch das leichter siedende Neon und erst recht die noch leichter siedenden

Bestandteile Wasserstoff und Helium je nach Anforderung in der Größenordnung von wenigen mol-ppb enthält. Der flüssige ultrareine Stickstoff 19 wird zu einem Teil 3 als der Rücklauf der Niederdrucksäule 2 verwendet und zu einem anderen Teil als flüssiges ultrareines Flüssigstickstoffprodukt 20 gewonnen und einem Produkttank 21 zugeführt.

[0020] In der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wie in Figur 1 wird die als Einsatz verwendete flüssige Druckstickstofffraktion 1 einem Flüssigkeitstank 22 über eine Druckerhöhungspumpe 23 entnommen und über einen Wärmeaustauscher 24 in die Niederdrucksäule 2 geführt. Im Wärmeaustauscher 24 wird das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt 20 unterkühlt und anschließend ohne gasförmige Entspannungsverluste in den Produkttank 21 entspannt. Wegen der Unterkühlung des Flüssigstickstoffproduktes 20 kann der Produkttank 21 als drucklos betriebener Flüssigkeitstank ausgeführt werden.

[0021] Figur 2 zeigt schematisch die Gewinnung des ultrareinen Flüssigstickstoffproduktes 20 wie in Figur 1. Die als Einsatz verwendete flüssige Stickstofffraktion 1 wird anders als in der Ausgestaltung nach Figur 1 einer Drucksäule 25 eines Rektifiziersystems entnommen und über einen Wärmeaustauscher 24 in die Niederdrucksäule 2 geführt. Das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt 20 wird mit einer Pumpe 26 auf Druck gebracht im Gegenstrom zur flüssigen Stickstofffraktion 1 über den Wärmeaustauscher 24 geleitet und unter Nutzung des Kälteinhalts in einem Kondensator 27 und in einem Wärmeaustauscher 28 bei der Gewinnung der sauerstofffreien Druckstickstofffraktion verwendet, dabei verdampft, angewärmt und als gasförmiges ultrareines Druckprodukt 29 einer weiteren Verwendung zugeführt.

[0022] Figur 3 zeigt schematisch eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Kondensator/Verdampfers 30. Anders als in der Ausgestaltung nach Figur 1 wird in der Ausgestaltung nach Figur 3 das kohlenmonoxidfreie Kopfgas 5 der Niederdrucksäule 2 (gegen einen durch Zusammenführung der verflüssigten Ströme 17, 18 gebildeten flüssigen Kälteträger 31, der hierbei verdampft,) in dem Kondensator/Verdampfer 30 bis auf einen gasförmig verbleibenden Reststrom 32 verflüssigt und in der He-Ne-H₂-Säule 4 als Rücklauf 33 verwendet. Ein bei der Verdampfung des flüssigen Kälteträgers entstehender Gasstrom 5' und das Kopfgas 6 der He-Ne-H₂-Säule 4 werden zu dem kalten kohlenmonoxidfreien Gasstrom 7 zusammengefaßt.

[0023] Mit dem Kondensator/Verdampfer 30 ist zwar eine zusätzliche Investition verbunden, aber die Säulen 2, 4 werden so entkoppelt, daß selbst im Falle einer bei der Verdichtung auftretenden Leckage von Luft in das kohlenmonoxidfreie Gas 7, 10 hinein die He-Ne-H₂-Säule 4 und damit das ultrareine Stickstoffprodukt 20 nicht kontaminiert werden.

[0024] Figur 4 zeigt schematisch eine Ausgestal-

tung des erfindungsgemäßen Verfahrens wie in Figur 2, aber ausgeführt mit dem Kondensator/Verdampfer 30 wie in Figur 3.

[0025] Figur 5 zeigt schematisch, daß das erfindungsgemäße Verfahren an einem existierenden Rektifiziersystem verwendet werden kann. Ausgehend von der Ausgestaltung des Verfahrens wie in Figur 2 wird am Rektifiziersystem der Kondensator 27 ergänzt und der Wärmeaustauscher 8 erhält zwei zusätzliche Passagen für die Nutzung der Kälte des anzuwärmenden ultrareinen Stickstoffs 20' bei der Abkühlung und Verflüssigung eines Teilstromes 34 der Luft 35 für das Rektifiziersystem. Der hierbei im Wärmeaustauscher 8 angewärmte ultrareine Stickstoff wird als gasförmiges ultrareines Druckprodukt 29 einer weiteren Verwendung zugeführt.

[0026] Ein gemeinsames Merkmal der Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Figur 1 bis 5 besteht darin, daß alle anfallenden Restgasströme (15, 16, 36 in Figur 1, 2, 5 und 15, 16, 32, 36 in Figur 3, 4) zu einem kalten Restgasstrom 37 zusammengefaßt im Wärmeaustauscher 8 angewärmt und als unreines Gas 38 an die Atmosphäre geleitet werden.

Beispiel:

[0027] m^3 bedeutet in diesem Beispiel: m^3 im Normzustand bei 0°C und 1,0133 bar; d.h. $1m^3$ entspricht 1,25 kg.

[0028] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Ausgestaltung von Figur 1 werden aus $1750 m^3/h$ flüssigem Stickstoff mit 1 mol-ppm Kohlenmonoxid $1500 m^3/h$ ultrareiner flüssiger Stickstoff mit 20 mol-ppb Kohlenmonoxid erzeugt. Hierbei entstehen $100 m^3/h$ Verluste bei der Verdichtung und $150 m^3/h$ Restgas. $12.500 m^3/h$ Stickstoff werden von 6,5 auf 7 bar verdichtet; die Druckerhöhungspumpe arbeitet zwischen 1 bar am Eintritt und 7 bar am Austritt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von ultrareinem Stickstoff durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem mit wenigstens einer Rektifiziersäule, wobei verdichtete und gereinigte Einsatzluft in eine Drucksäule geführt, aus der Drucksäule eine sauerstofffreie Druckstickstofffraktion gewonnen, in eine Niederdrucksäule geführt und in der Niederdrucksäule kohlenmonoxidfreier Niederdruckstickstoff als Kopfgas gewonnen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sauerstofffreie Druckstickstofffraktion entweder aus einem oberen Bereich der Drucksäule flüssig entnommen oder aus einem Flüssigkeitstank mit gespeichertem sauerstofffreiem Stickstoff bereitgestellt wird und daß die sauerstofffreie Druckstickstofffraktion in die in ihrem Sumpf beheizte Niederdrucksäule entspannt

wird, wobei in der Niederdrucksäule aufsteigender Dampf gebildet und mit Hilfe eines am Kopf der Niederdrucksäule aufgegebenen Rücklaufes mit ultrareinem Stickstoff von Kohlenmonoxid befreit, am Kopf der Niederdrucksäule als kohlenmonoxidfreies Kopfgas abgezogen und nach einer Druckerhöhung teilweise verflüssigt wird und der verflüssigte Teil in eine in ihrem Sumpf beheizte He-Ne-H₂-Säule entspannt wird, aus der der ultrareine Stickstoff flüssig entnommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kohlenmonoxidfreie Kopfgas und ein Kopfgas der He-Ne-H₂-Säule zu einem kohlenmonoxidfreien kalten Gasstrom zusammengefaßt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kohlenmonoxidfreie Kopfgas gegen einen flüssigen Kälteträger, der hierbei verdampft wird, in einem Kondensator/Verdampfer teilweise verflüssigt wird und daß ein bei der Verdampfung des flüssigen Kälteträgers entstehender Gasstrom und ein Kopfgas der He-Ne-H₂-Säule zu einem kohlenmonoxidfreien kalten Gasstrom zusammengefaßt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der kohlenmonoxidfreie kalte Gasstrom in einem Wärmeaustauscher angewärmt, verdichtet und im Gegenstrom im gleichen Wärmetauscher wieder abgekühlt wird und anschließend zu einem Teil in der Niederdrucksäule und zu einem anderen Teil in der He-Ne-H₂-Säule zur Beheizung des Sumpfes verwendet und dabei bis auf gasförmig verbleibende Restströme verflüssigt und als der flüssige Kälteträger dem Kondensator/Verdampfer zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Beheizung der He-Ne-H₂-Säule und der Niederdrucksäule verflüssigten Ströme der He-Ne-H₂-Säule als Rücklauf zugeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe der bei der Beheizung der He-Ne-H₂-Säule und der Niederdrucksäule verflüssigten Ströme in dem Verdampfer/Kondensator der Niederdrucksäule das kohlenmonoxidfreie Kopfgas der Niederdrucksäule bis auf einen Reststrom verflüssigt und mindestens teilweise als Rücklauf der He-Ne-H₂-Säule zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß aus der He-Ne-H₂-Säule ultrareiner Stickstoff flüssig abgezogen und teils als der Rücklauf der Niederdrucksäule und

teils als flüssiges ultrareines Stickstoffprodukt gewonnen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt einem Produktank zugeführt wird. 5
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ultrareine Flüssigstickstoffprodukt mit einer Pumpe auf Druck gebracht, unter Nutzung des Kälteinhaltes bei der Gewinnung der sauerstofffreien Druckstickstofffraktion verdampft, angewärmt und als gasförmiges Druckprodukt einer Verwendung zugeführt wird. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

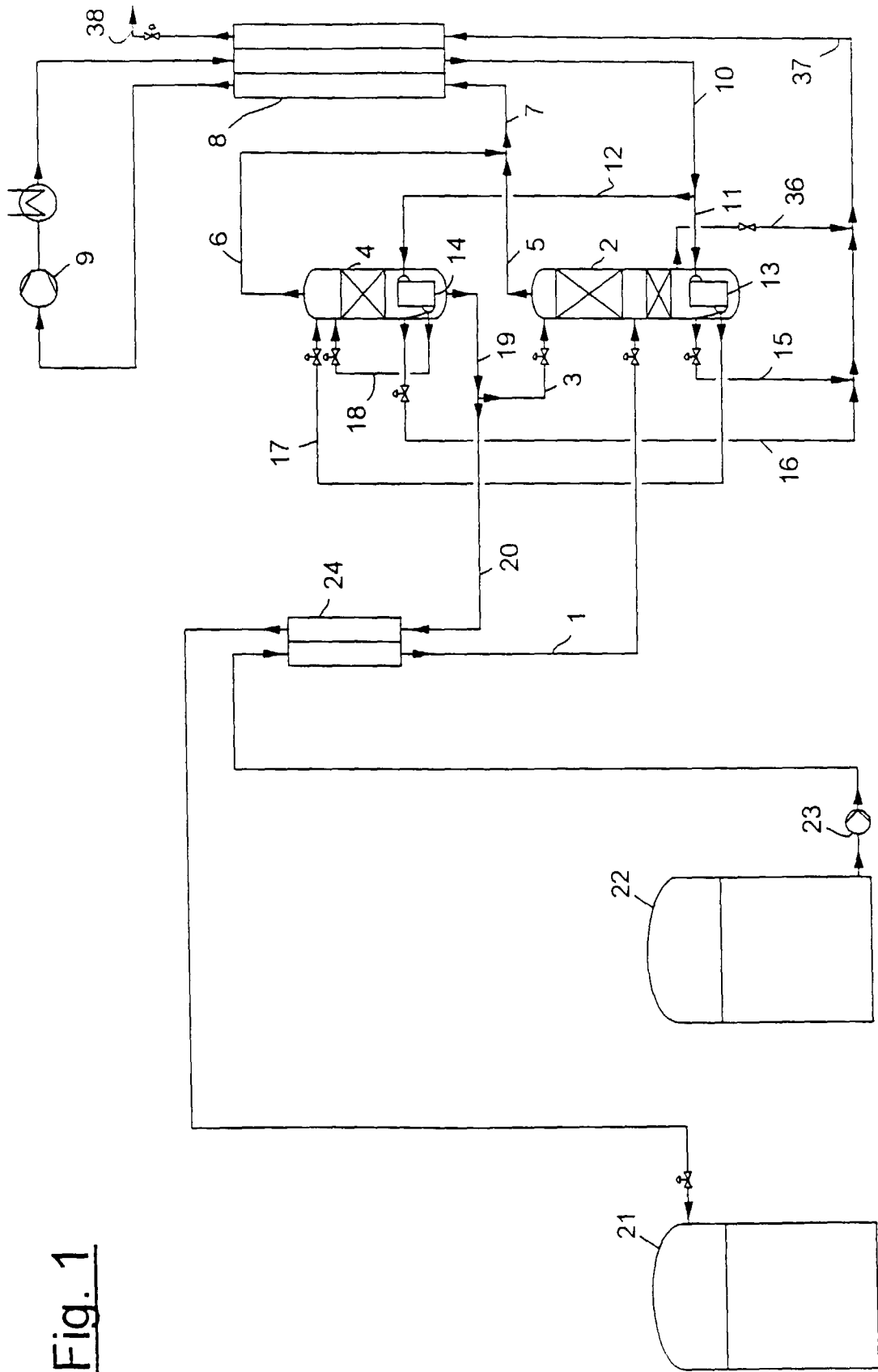


Fig. 1

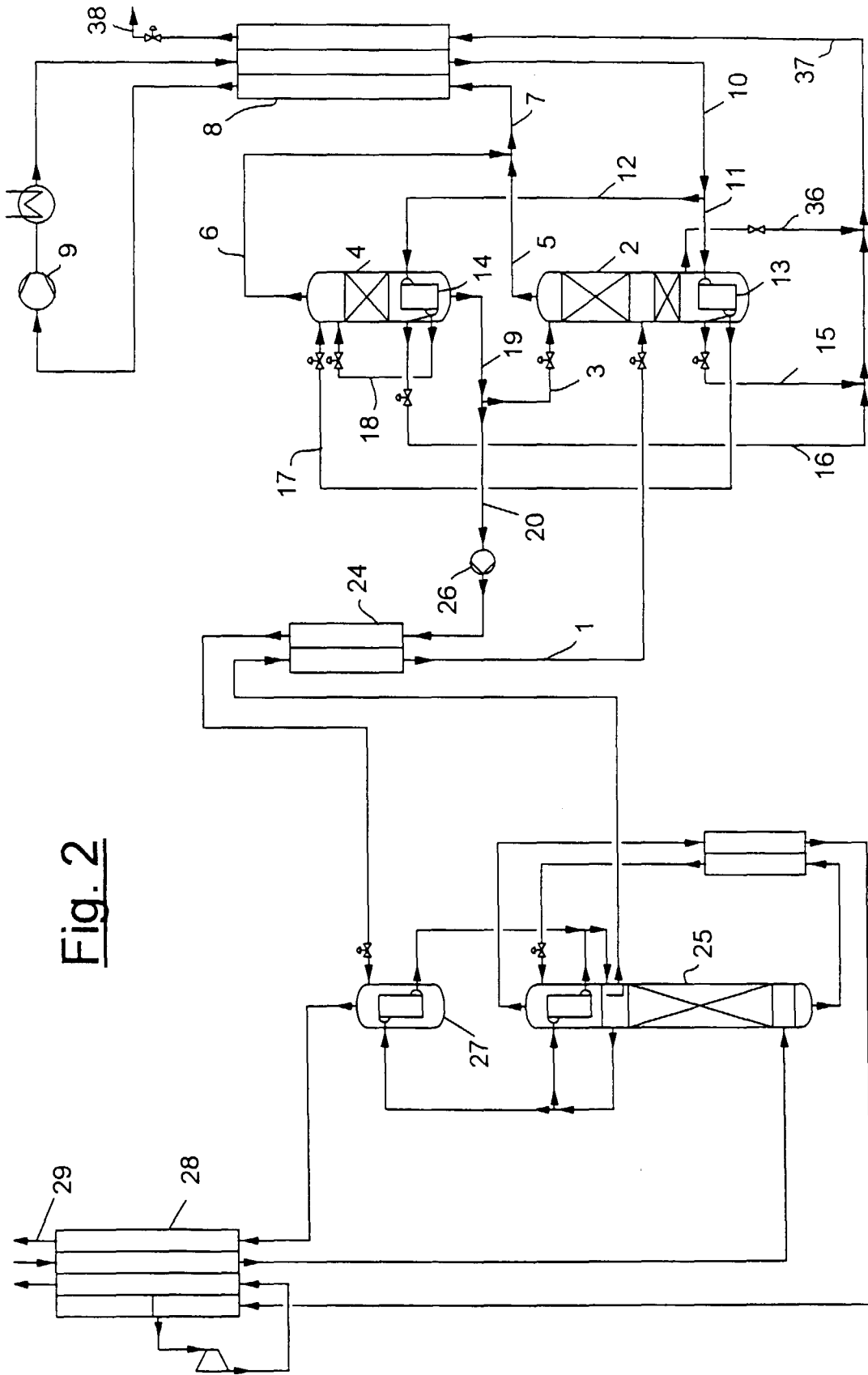


Fig. 2

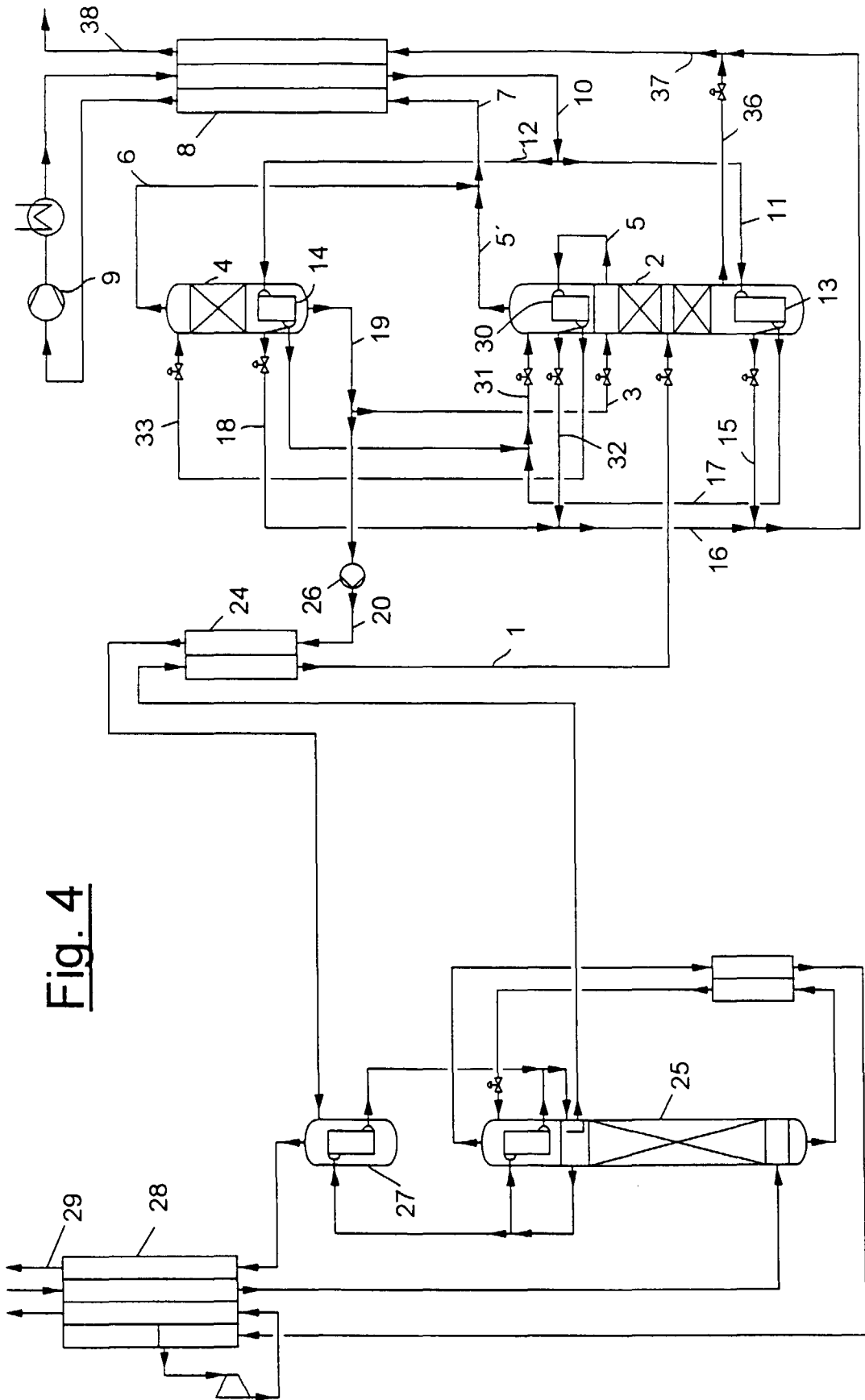


Fig. 4

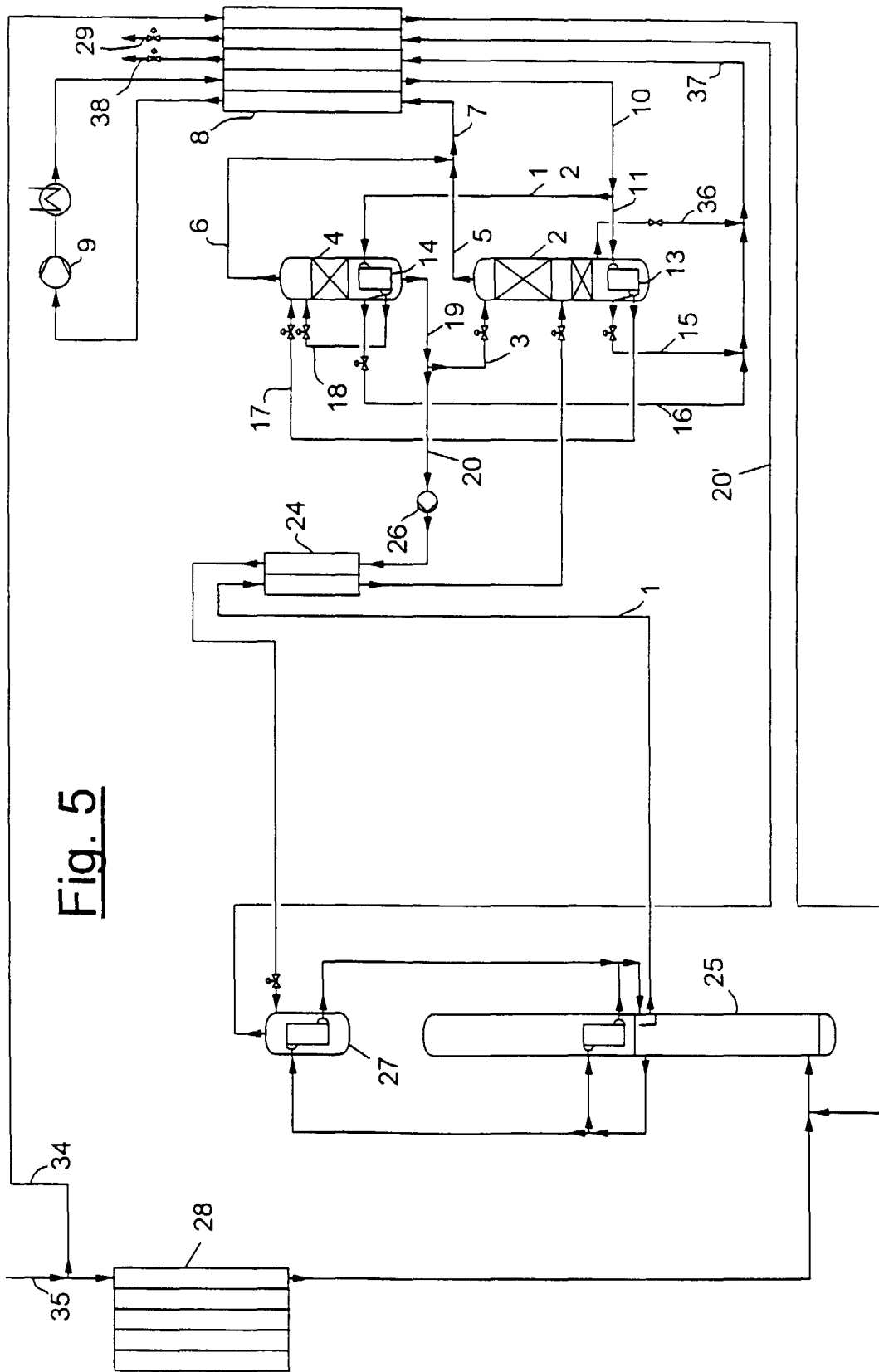


Fig. 5