



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 316 767 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.2003 Patentblatt 2003/23

(51) Int Cl.7: **F25J 1/02**

(21) Anmeldenummer: **02024689.8**

(22) Anmeldetag: **05.11.2002**

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

(72) Erfinder: **Voit, Jürgen**
86938 Schondorf (DE)

(74) Vertreter: **Imhof, Dietmar**
LINDE AG
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)

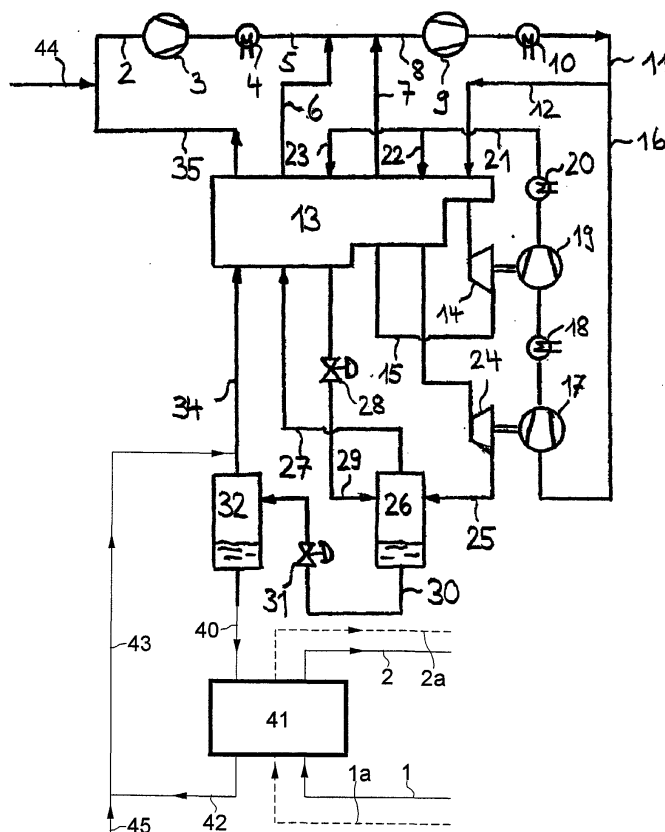
(30) Priorität: **28.11.2001 DE 10158328**

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

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff**

(57) Das Verfahren und die Vorrichtung dienen zur gleichzeitigen oder aufeinander folgenden Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff. Zu verflüssigendes Gas (Sauerstoff und/oder Stickstoff 1, 1a) wird in einem Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kreislauf-

medium (40) verflüssigt. Das Kreislaufmedium wird in einem Kältekreislauf verdichtet (3, 9), abgekühlt (13), arbeitsleistend entspannt (14, 24) und mindestens teilweise verflüssigt, wieder angewärmt (13) und der Verdichtung (3, 9) zugeführt (6, 7, 15, 25, 27, 34, 35). Das Kreislaufmedium weist einen Argongehalt von mindestens 10 mol% auf.



EP 1 316 767 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen oder aufeinander folgenden Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff, bei dem zu verflüssigendes Gas in einem Verflüssigungs-Wärmetauscher durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kreislaufmedium verflüssigt wird, wobei das Kreislaufmedium in einem Kältekreislauf verdichtet, abgekühlt, arbeitsleistend entspannt und mindestens teilweise verflüssigt, wieder angewärmt und der Verdichtung zugeführt wird.

[0002] Stickstoff-Verflüssigungsverfahren mit Kältekreislauf sind allgemein bekannt, zum Beispiel aus DE 2548222 B, DE 3732364 A, EP 316768 A, DE 4030750 A, DE 4303771 A, DE 4418435 A, EP 795727 A oder EP 949471 A. Aus US 5678425 ist außerdem bekannt, ein derartiges Verfahren in zwei unterschiedlichen Betriebszuständen zu betreiben. Im einen Betriebszustand wird ausschließlich Flüssigstickstoff produziert, im anderen Flüssigstickstoff und Flüssigsauerstoff. In beiden Fällen wird Luft als Kreislaufmedium eingesetzt.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art und eine entsprechende Vorrichtung anzugeben, die für die Produktion von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff geeignet sind und einen besonders niedrigen Energieverbrauch aufweisen. Die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff kann dabei entweder gleichzeitig oder zeitlich versetzt in verschiedenen Betriebszuständen erfolgen.

[0004] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Kreislaufmedium einen Argongehalt von mindestens 10 mol% aufweist.

[0005] Durch den Verzicht auf die Verwendung von Luft oder im Wesentlichen reinem Stickstoff als Kreislauf-Fluid kann der Kälteerzeugungs- und Verflüssigungsprozess optimal an das zu verflüssigende Gas angepasst werden, um einen möglichst geringen Energieverbrauch bei der Verflüssigung zu erzielen. Gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten (erster und zweiter Betriebszustand) können dabei in derselben Anlage unterschiedliche Flüssigprodukte gewonnen werden (Stickstoff und Sauerstoff), ohne dass bei der Wirtschaftlichkeit des Prozesses Abstriche gemacht werden müssen. Beispielsweise wird bei der Erzeugung von flüssigem Sauerstoff 5 % weniger Energie verbraucht, wenn als Kreislaufmedium Argon oder ein Argon und Sauerstoff enthaltendes Gemisch anstelle von Stickstoff verwendet wird.

[0006] Vorzugsweise weist das Kreislaufmedium einen Argongehalt von mindestens 50 mol%, insbesondere mindestens 80 mol%, insbesondere mindestens 95 mol%, auf. Es kann beispielsweise durch gasförmiges Roh- oder Reinargon aus einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage oder durch eine entsprechende Flüssigkeit aus einem Speichertank gebildet werden.

[0007] In einer ersten Variante des erfindungsgemä-

ßen Verfahrens werden Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig als zu verflüssigende Gase in den Verflüssigungs-Wärmetauscher eingeleitet. Der Verflüssigungs-Wärmetauscher enthält also getrennte Gruppen von Passagen für Sauerstoff und Stickstoff.

[0008] Gemäß einer zweiten Variante der Erfindung wird in einem ersten Betriebszustand Sauerstoff als zu verflüssigendes Gas in den Verflüssigungs-Wärmetauscher eingeleitet und in einem zweiten Betriebszustand wird Stickstoff als zu verflüssigendes Gas in den Verflüssigungs-Wärmetauscher eingeleitet. Der Verflüssigungs-Wärmetauscher braucht hier nur eine Gruppe von Passagen für zu verflüssigendes Gas aufzuweisen, die zwischen Sauerstoff und Stickstoff umgeschaltet werden.

[0009] Das zu verflüssigende Gas wird vorzugsweise in beiden Betriebszuständen aus einer Luftzerlegungsanlage, insbesondere einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage, entnommen.

[0010] Die Erfindung betrifft außerdem eine Vorrichtung zur Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und/oder flüssigem Stickstoff gemäß den Patentansprüchen 6 bis 9.

[0011] Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels, das in der Zeichnungen schematisch dargestellt ist, näher erläutert.

[0012] Zu verflüssigendes Gas 1 wird unter etwa atmosphärischem Druck in einen Verflüssigungs-Wärmetauscher 41 eingeführt und dort verflüssigt. Über Leitung 2 wird das Flüssigprodukt einem Verbraucher und/oder einem Flüssigtank zugeleitet.

[0013] In einem Kältekreislauf wird ein Kreislaufmedium 35 unter etwa atmosphärischem Druck einem Feedgas-Verdichter 3 mit Nachkühler 4 zugeführt und dort auf einen Zwischendruck von beispielsweise 3 bis 8 bar, vorzugsweise 4 bis 6 bar komprimiert. Unter diesem Druck werden zwei weitere Ströme 6, 7 des Kreislaufmediums zugemischt. Der kombinierte Gasstrom 8 wird in einem Kreislauf-Verdichter 9 mit Nachkühler 10 auf einen hohen Druck von beispielsweise 24 bis 33 bar, vorzugsweise 26 bis 31 bar verdichtet.

[0014] Ein erster Teilstrom 12 des Hochdruckgases 11 wird in einem Kreislauf-Wärmetauscher 13 auf eine erste Zwischentemperatur abgekühlt und anschließend in einer warmen Turbine 14 arbeitsleistend auf etwa den Zwischendruck entspannt. Der entspannte erste Teilstrom des Kreislaufmediums strömt über die Leitungen 15, 7 und 8 durch den Kreislauf-Wärmetauscher 13 zum Eintritt des Kreislauf-Verdichters 9 zurück.

[0015] Ein zweiter (22) und dritter (23) Teilstrom des Hochdruckgases 11 werden zunächst gemeinsam (16) in den seriell geschalteten Nachverdichtern 17, 19 mit Nachkühlern 18, 20 auf einen noch höheren Druck von beispielsweise 50 bis 70 bar, vorzugsweise 60 bis 65 bar gebracht, der in Leitung 21 herrscht. Anschließend wird der zweite Teilstrom 22 im Kreislauf-Wärmetauscher 13 auf eine zweite, niedrigere Zwischentempera-

tur abgekühlt und anschließend in einer kalten Turbine 24 arbeitsleistend auf etwa den Zwischendruck entspannt. Das dabei entstandene Zwei-Phasen-Gemisch 25 wird in einen Zwischendruck-Abscheider (Phasentrenner) 26 eingeführt. Dampf aus dem Zwischendruck-Abscheider 26 strömt über die Leitungen 27, 6 und 8 durch den Kreislauf-Wärmetauscher 13 zum Eintritt des Kreislauf-Verdichters 9 zurück.

[0016] Der dritte Teilstrom 23 wird bis zum kalten Ende des Kreislauf-Wärmetauschers 13 geführt, anschließend auf etwa den Zwischendruck drosselentspannt (28) und über Leitung 29 in den Zwischendruck-Abscheider (Phasentrenner) 26 eingeleitet. Die Flüssigkeit 30 wird weiter auf etwa Atmosphärendruck entspannt (31) und in einem Niederdruck-Abscheider 32 einer weiteren Phasentrennung unterworfen. Die verbleibende Flüssigkeit 40 strömt in den Verflüssigungs-Wärmetauscher 41, während das Flashgas über die Leitungen 34, 35 und 2 durch den Kreislauf-Wärmetauscher 13 zum Eintritt des Feedgas-Verdichters 3 zurückfließt.

[0017] Das flüssige Kreislaufmedium 40 wird in dem Verflüssigungs-Wärmetauscher im Wesentlichen vollständig verdampft. Das dabei gebildete Gas 42 strömt über die Leitungen 43 34, 35 und 2 durch den Kreislauf-Wärmetauscher 13 zum Eintritt des Feedgas-Verdichters 3 zurück. Verluste an Kreislaufmedium werden über die Leitungen 44 und/oder 45 aufgefüllt, indem von Zeit zu Zeit warmes Kreislaufmedium 44 oder kaltes Kreislaufmedium 45 - zum Beispiel aus einem Tank oder einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage - zugeführt wird.

[0018] In einer ersten Variante weist der Verflüssigungs-Wärmetauscher 41 lediglich eine Gruppe von Verflüssigungspassagen auf. In einem ersten Betriebszustand wird gasförmiger Sauerstoff - zum Beispiel aus einem Tank oder einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage - über Leitung 1 zum Verflüssigungs-Wärmetauscher 41 geführt und damit in Leitung 2 flüssiger Sauerstoff erzeugt. Mit einem Umschaltvorgang (gegebenenfalls mit Spülung der Leitungen 1, 2) kann in einen zweiten Betriebszustand gewechselt werden, in dem Leitung 1 mit einer Quelle für gasförmigen Stickstoff verbunden ist, die sich beispielsweise ebenfalls in einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage befindet. In diesem zweiten Betriebszustand wird dann in Leitung 2 flüssiger Stickstoff erzeugt. Das Kreislaufmedium hat in beiden Betriebszuständen die gleiche Zusammensetzung.

[0019] Die gestrichelt dargestellten Leitungen 1a und 2a sind für eine zweite Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendig, in der gleichzeitig flüssiger Sauerstoff (Leitungen 1, 2) und flüssiger Stickstoff (Leitungen 1a, 2a) gewonnen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen oder aufeinander fol-

genden Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff, bei dem zu verflüssigendes Gas (1, 1a) in einem Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kreislaufmedium (40) verflüssigt wird, wobei das Kreislaufmedium in einem Kältekreislauf verdichtet (3,9), abgekühlt (13), arbeitsleistend entspannt (14, 24) und mindestens teilweise verflüssigt, wieder angewärmt (13) und der Verdichtung (3, 9) zugeführt (6, 7, 15, 25, 27, 34, 35) wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kreislaufmedium einen Argongehalt von mindestens 10 mol% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kreislaufmedium einen Argongehalt von mindestens 50 mol%, insbesondere mindestens 80 mol%, insbesondere mindestens 95 mol%, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig als zu verflüssigende Gase in den Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) eingeleitet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem ersten Betriebszustand Sauerstoff als zu verflüssigendes Gas (1) in den Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) eingeleitet wird und in einem zweiten Betriebszustand Stickstoff als zu verflüssigendes Gas (1) in den Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) eingeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu verflüssigende Gas (1, 1a) aus einer Luftzerlegungsanlage, insbesondere einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage, entnommen wird.

6. Vorrichtung zur gleichzeitigen oder aufeinander folgenden Erzeugung von flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff mit einem ersten Einlass (1, 1a) für Sauerstoffgas und/oder Stickstoffgas, der mit einem Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) zur Verflüssigung durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kreislaufmedium (40) verbunden ist, mit einem Kältekreislauf, der einen Kreislauf-Verdichter (3, 9) zur Verdichtung eines Kreislaufmediums, eine Entspannungsmaschine (14, 24) zur arbeitsleistenden Entspannung und einen Kreislauf-Wärmetauscher (13, 213) zur Anwärmung von entspanntem Kreislaufmedium aufweist und mit dem Verflüssigungs-Wärmetauscher (41) verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kältekreislauf mit einer Quelle für ein Kreislaufmedium verbindbar ist, das einen Argongehalt von mindestens 10 mol% ausweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **gekennzeichnet durch** einen zweiten Einlass für Sauerstoffgas und/oder Stickstoffgas, der mit dem Verflüssigungswärmetauscher (41) verbunden ist.

5

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, **gekennzeichnet durch** eine Einrichtung zum umschaltbaren Verbinden des ersten Einlasses mit einer Quelle für Sauerstoffgas und einer Quelle für Stickstoffgas.

10

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Einlass und/oder der zweite Einlass mit einer Produktleitung einer Luftzerlegungsanlage, insbesondere einer Tieftemperatur-Luftzerlegungsanlage, verbunden ist.

15

20

25

30

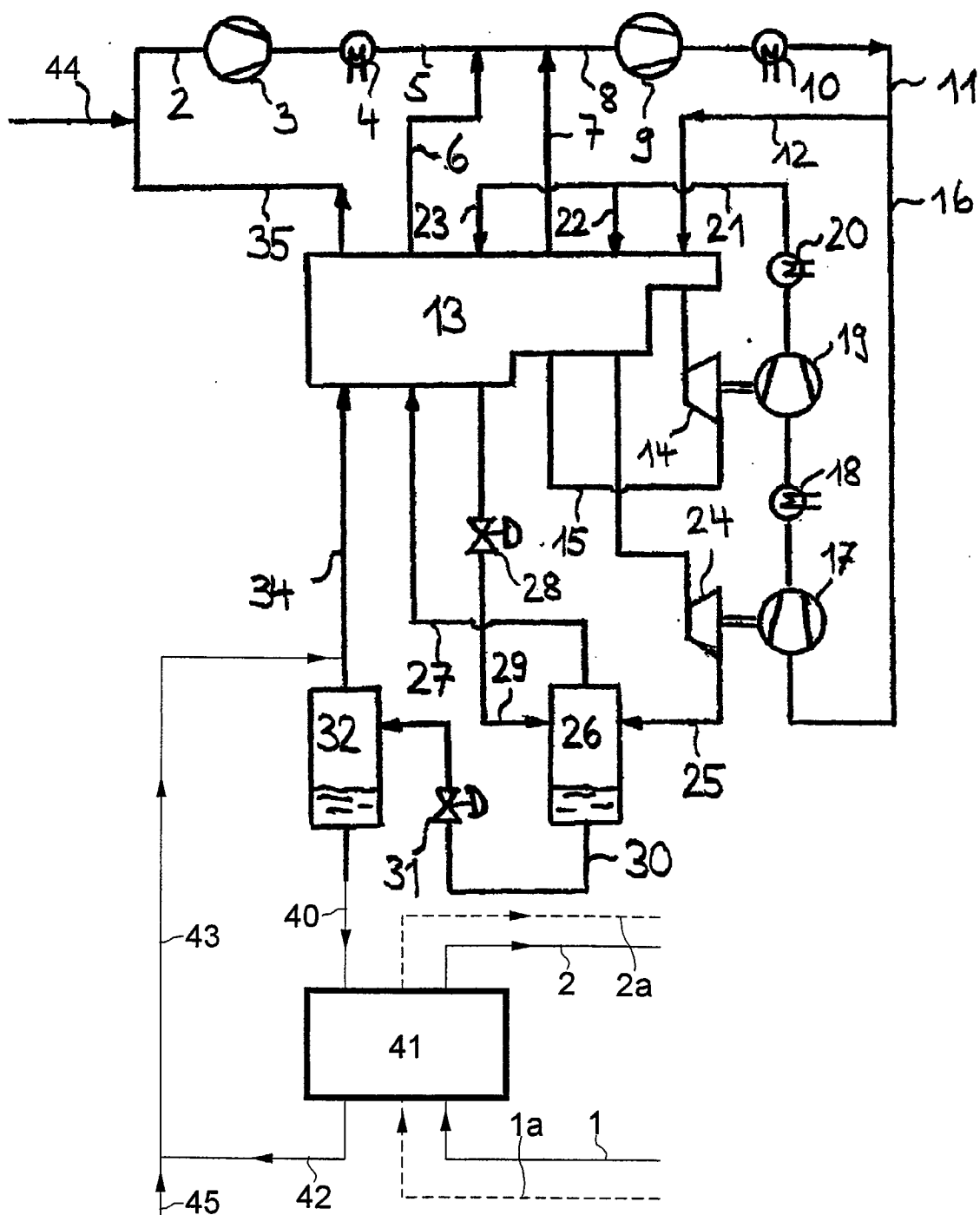
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 4689

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 285 028 A (NEWTON CHARLES L) 15. November 1966 (1966-11-15) * Spalte 6, Zeile 52 - Spalte 8, Zeile 44; Abbildung 6 *	1-3,5-7, 9	F25J1/02
A	EP 1 016 839 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 5. Juli 2000 (2000-07-05) * Absätze [0038],[0039]; Abbildung 2; Tabellen 6-15 *	1,3,6,7	
A	EP 0 816 784 A (CRIO & ENG S R L) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Spalte 3, Zeile 45-47; Abbildung 2 *	1,2,5,6, 9	
A	WO 90 08295 A (SMITH ERIC MURRAY) 26. Juli 1990 (1990-07-26) * Seite 16, Absatz 2 - Seite 19, Absatz 2; Abbildungen 3,5 *	1-3,6,7	
A	US 4 345 925 A (CHEUNG HARRY) 24. August 1982 (1982-08-24) * Ansprüche *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			F25J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 11. Dezember 2002	Prüfer Göritz, D
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 02 02 4689

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.

11-12-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3285028	A	15-11-1966	DE	1289061 B	13-02-1969
			FR	1420082 A	03-12-1965
			GB	1096781 A	29-12-1967
			NL	6500101 A	07-07-1965

EP 1016839	A	05-07-2000	US	6076372 A	20-06-2000
			AU	753979 B2	31-10-2002
			AU	6554199 A	06-07-2000
			BR	9905991 A	05-09-2000
			CN	1265462 A	06-09-2000
			EP	1016839 A2	05-07-2000
			HU	9904715 A2	28-04-2001
			JP	2000205675 A	28-07-2000
			KR	2000048441 A	25-07-2000
			NO	996508 A	03-07-2000
			PL	337549 A1	03-07-2000
			TR	9903276 A2	21-07-2000
			TW	430733 B	21-04-2001
			US	6426019 B1	30-07-2002
			ZA	9907869 A	05-07-2000

EP 0816784	A	07-01-1998	IT	MI961302 A1	29-12-1997
			IT	MI961471 A1	16-01-1998
			EP	0816784 A1	07-01-1998

WO 9008295	A	26-07-1990	WO	9008295 A1	26-07-1990
			GB	2234054 A	23-01-1991

US 4345925	A	24-08-1982	AU	545677 B2	25-07-1985
			AU	7785681 A	03-06-1982
			BR	8107591 A	17-08-1982
			CA	1156924 A1	15-11-1983
			DE	3146335 A1	09-06-1982
			FR	2494824 A1	28-05-1982
			GB	2088542 A ,B	09-06-1982
			ZA	8107616 A	27-10-1982

EPO FORM P0461

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