

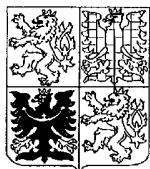
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3611

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.10.2000**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.11.1999**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/432214**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.06.2001**
(Věstník č. 6/2001)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 01 B 21/04
F 25 J 3/04

(71) Přihlašovatel:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC., Danbury, CT, US;

(72) Původce:

Arman Bayram, Grand Island, NY, US;
Bonaquist Dante Patrick, Grand Island, NY, US;
Weber Joseph Alfred, Cheektowaga, NY, US;
Ziemer John Harold, Youngstown, NY, US;
Acharya Arun, East Amherst, NY, US;
Rashad Moh Abdul-Aziz, Buffalo, NY, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

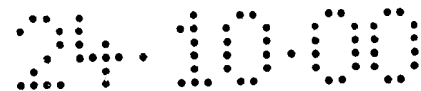
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby plynného a kapalného dusíku
kryogenní rektifikací**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v ochlazování přiváděného vzduchu nepřímou výměnou tepla s chladící stlačenou vícesložkovou tekutinou, kterou je perfluorovaný uhlovodík, fluorovaný uhlovodík, fluorether nebo atmosférický plyn, přivedení ochlazeného vzduchu do kryogenní rektifikační kolony za vzniku dusíkem obohacené páry a kyslíkem obohacené kapaliny, odvedení části dusíkem obohacené páry, kondenzaci zbývající části dusíkem obohacené páry k získání dusíkem obohacené kapaliny, přičemž kondenzace zbývající části dusíkem obohacené páry se provádí nepřímou tepelnou výměnou s kyslíkem obohacenou kapalinou.

CZ 2000 - 3611 A3



7V 2000 - 3611

JUDr. MILOŠ VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

Způsob výroby plynného a kapalného dusíku kryogenní rektifikací.

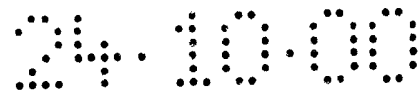
Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby plynného a kapalného dusíku kryogenní rektifikací, přičemž obecně se vynález týká kryogenní rektifikace přiváděného vzduchu a zejména kryogenní rektifikace přiváděného vzduchu za účelem výroby dusíku.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě plynného dusíku kryogenní rektifikací přiváděného vzduchu je chlazení, nezbytné pro provoz separace, obvykle zajišťováno turboexpanzí jednoho nebo více technologických proudů, například určitého podílu přiváděného vzduchu. Takový turboexpanzní systém je sice účinný, avšak energeticky velmi náročný. Často je kromě plynného dusíku požadována i výroba dusíku kapalného. Takový systém klade na celý provoz kryogenní separace vzduchu podstatně vyšší nároky pokud se týče chlazení, jelikož značné množství chladu opouští provoz spolu s kapalným dusíkem. Tento problém narůstá s rostoucím množstvím dusíku odvedeného v kapalně formě. Velmi žádoucí by byl systém schopný vyrábět plynný i kapalný dusík při spotřebě menšího množství energie, než je zapotřebí doposud.

Cílem vynálezu je tedy poskytnout způsob kryogenní separace vzduchu pro výrobu plynného i kapalného dusíku, který ve srovnání se známými způsoby umožňuje výrobu obou produktů při snížené spotřebě energie.



Podstata vynálezu

Předmětný vynález dosahuje cílů uvedených výše v textu, i cílů dalších způsobem, který bude pro odborníka pracujícího v daném v oboru zřejmý z popisu tohoto vynálezu.

Jedním z aspektů předmětného vynálezu je způsob výroby plynného dusíku a kapalného dusíku kryogenní rektifikací přiváděného vzduchu, zahrnující:

(A) kompresi vícesložkové chladicí tekutiny, zchlazení této stlačené vícesložkové chladicí tekutiny, expanzi této ochlazené a stlačené vícesložkové chladicí tekutiny a ohřátí této expandované vícesložkové chladicí tekutiny nepřímou tepelnou výměnnou se zmíněnou chladicí stlačenou vícesložkovou chladicí tekutinou a také s přiváděným vzduchem za účelem získání ochlazeného přiváděného vzduchu;

(B) přivedení ochlazeného přiváděného vzduchu do kryogenní rektifikační kolony a rozdělení přiváděného vzduchu kryogenní rektifikací v kryogenní rektifikační koloně na dusíkem obohacenou páru a kyslíkem obohacenou kapalinu;

(C) oddělení prvního podílu dusíkem obohacené páry představujícího produkt, plynný dusík;

(D) kondenzaci druhého podílu dusíkem obohacené páry k získání dusíkem obohacené kapaliny; a

(E) odvedení alespoň určitého podílu dusíkem obohacené kapaliny představujícího produkt, kapalný dusík.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je způsob výroby plynného dusíku a kapalného dusíku kryogenní rektifikací přiváděného vzduchu, zahrnující :

(A) kompresi vícesložkové chladicí tekutiny, zchlazení této stlačené vícesložkové chladicí tekutiny, expanzi této

ochlazené a stlačené vícesložkové chladicí tekutiny a ohřátí této expandované vícesložkové chladicí tekutiny nepřímou tepelnou výměnnou s uvedenou chladicí stlačenou vícesložkovou tekutinou a také s přiváděným vzduchem k získání ochlazeného přiváděného vzduchu;

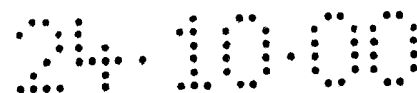
(B) přivedení ochlazeného přiváděného vzduchu do první kryogenní rektifikační kolony a rozdělení přiváděného vzduchu kryogenní rektifikací v první kryogenní rektifikační koloně na dusíkem obohacenou páru a kyslíkem obohacenou tekutinu;

(C) přivedení kyslíkem obohacené tekutiny do druhé kryogenní rektifikační kolony a rozdělení kyslíkem obohacené tekutiny ve druhé kryogenní rektifikační koloně kryogenní rektifikací na tekutinu bohatou na dusík a tekutinu bohatou na kyslík;

(D) oddělení alespoň určitého podílu tekutiny bohaté na dusík představujícího produkt, kapalný dusík; a

(E) oddělení alespoň určitého podílu alespoň jednoho produktu, dusíkem obohacené páry nebo tekutiny bohaté na dusík, jako produktu ve formě plynného dusíku.

V tomto textu použitý výraz "kolona" označuje destilační nebo frakcionační kolonu nebo zónu, to znamená kontaktní kolonu nebo zónu, ve které jsou kapalná a parní fáze protiproudě v kontaktu za účelem rozdělení tekuté směsi, jako například stykem parní a kapalně fáze v soustavě svisle uspořádaných pater nebo desek umístěných v koloně a/nebo na částicích výplně, například strukturované či sypané výplně. Další podrobnosti týkající se destilačních kolon je možno nalézt v publikaci *Chemical Engineer's Handbook, páté vydání, R. H. Perry a C. H. Chilton, McGraw-Hill Book Company, New York, Section 13, The Continuous Distillation Process.*



Kontaktní způsoby rozdělování páry a kapaliny závisejí na rozdílu v tlacích par jednotlivých složek. Složka s vysokým tlakem par (neboli složka těkavější či níževroucí) bude mít tendenci koncentrovat se v parní fázi, zatímco složka s nízkým tlakem par (neboli složka méně těkává či výševroucí) bude mít tendenci koncentrovat se ve fázi kapalné. Destilace je způsob dělení, pomocí kterého může být zahřívání kapalné směsi využito ke zkoncentrování těkavější složky (těkavějších složek) v parní fázi a tím pak ménětěkavé složky (ménětěkavých složek) ve fázi kapalné. Parciální kondenzace je způsob dělení, pomocí kterého může být chlazení parní směsi využito k zakoncentrování těkavější složky (těkavějších složek) v parní fázi a tím pak ménětěkavé složky (ménětěkavých složek) ve fázi kapalné. Rektifikace nebo kontinuální destilace je způsob dělení, při kterém se kombinuje postupné parciální vypařování a postupná parciální kondenzace, což je dosaženo protiproudým uspořádáním styku plynné a kapalné fáze. Protiproudé uspořádání kontaktu parní a kapalné fáze může být adiabatické nebo neadiabatické a může zahrnovat integrální (stupňovitý) nebo diferenciální (spojitý) kontakt mezi fázemi. Uspořádání způsobů separace, využívající k rozdělování směsí principu rektifikace, jsou často zaměnitelně označována jako rektifikační kolony, destilační kolony nebo frakcionační kolony. Kryogenní rektifikace je způsob rektifikace prováděný alespoň částečně při teplotách 150 stupňů Kelvina (K) nebo při teplotách nižších.

V tomto textu použitý výraz "nepřímá tepelná výměna" označuje přivedení dvou tekutých proudů do vztahu tepelné výměny bez jakéhokoli vzájemného fyzikálního kontaktu tekutin nebo vzájemného mísení tekutin.

V tomto textu použitý výraz "expanze" označuje důsledek snížení tlaku.

V tomto textu použitý výraz "produkt plynný dusík" označuje plyn o koncentraci dusíku nejméně 99 molárních procent.

V tomto textu použitý výraz "produkt kapalný dusík" označuje kapalinu o koncentraci dusíku nejméně 99 molárních procent.

V tomto textu použitý výraz "přiváděný vzduch" označuje směs obsahující především kyslík a dusík, jako například okolní vzduch.

V tomto textu použité výrazy "horní část" a "dolní část" označují části kolony nad, respektive pod středem kolony.

V tomto textu použitý výraz "chladivo proměnlivého zatížení" označuje vícesložkovou tekutinu, to znamená směs dvou nebo více složek, v takových poměrech, že kapalná fáze těchto složek podléhá spojitě a zvětšující se teplotní změně mezi teplotou počátku varu a teplotou rosného bodu směsi. Teplota počátku varu směsi při daném tlaku je teplota při které je směs zcela v kapalně fázi, avšak přívod tepla vyvolá tvorbu parní fáze v rovnováze s fází kapalnou. Teplotě rosného bodu směsi při daném tlaku je teplota při které je směs zcela v parní fázi, avšak odvedení tepla vyvolá tvorbu kapalně fáze v rovnováze s fází parní. Teplotní oblast mezi teplotou počátku varu směsi a rosnou teplotou směsi je tudíž oblast, kde kapalná a plynná fáze

existují společně v rovnováze. Při praktickém provádění postupu podle předmětného vynálezu jsou teplotní rozdíly mezi teplotou počátku varu a rosnou teplotou vícesložkové chladicí tekutiny nejméně 10 K (Kelvinů), ve výhodném provedení nejméně 20 K a v nejvýhodnějším provedení nejméně 50 K.

V tomto textu použitý výraz "perfluorovaný uhlovodík" označuje jednu z následujících látek : tetrafluormetan (CF_4), perfluoretan (C_2F_6), perfluorpropan (C_3F_8), perfluorbutan (C_4F_{10}), perfluorpentan (C_5F_{12}), perfluorethen (C_2F_4), perfluorpropen (C_3F_6), perfluorbuten (C_4F_8), perfluorpenten (C_5F_{10}), hexafluorcyklopropan (cyklo- C_3F_6) a oktafluorcyklobutan (cyklo- C_4F_8).

V tomto textu použitý výraz "fluorovaný uhlovodík" označuje jednu z následujících látek : fluoroform (CHF_3), pentafluoretan (C_2HF_5), tetrafluorethan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$), heptafluorpropan (C_3HF_7), hexafluorpropan ($\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$), pentafluorpropan ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$), tetrafluorpropan ($\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4$), nonafluorbutan (C_4HF_9), oktafluorbutan ($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_8$), undekafluorpentan (C_5HF_{11}), fluormethan (CH_3F), difluormethan (CH_2F_2), fluoretan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$), difluorethan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$), trifluorethan ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$), difluorethen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$), trifluorethen (C_2HF_3), fluorethen ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$), pentafluorpropen (C_3HF_5), tetrafluorpropen ($\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$), trifluorpropen ($\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$), difluorpropen ($\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2$), heptafluorbuten (C_4HF_7), hexafluorbuten ($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$) a nonafluorpenten (C_5HF_9),

V tomto textu použitý výraz "fluorether" označuje jednu z následujících látek : trifluormetoxy-perfluormethan ($\text{CF}_3\text{-O-CF}_3$), difluormethoxy-perfluormethan ($\text{CHF}_2\text{-O-CF}_3$), fluormethoxy-perfluormethan ($\text{CH}_2\text{F-O-CF}_3$),

difluormethoxy-difluormethan ($\text{CHF}_2\text{-O-CHF}_2$),
difluormethoxy-perfluorethan ($\text{CHF}_2\text{-O-C}_2\text{F}_5$),
difluormethoxy-1,2,2,2-tetrafluorethan ($\text{CHF}_2\text{-O-C}_2\text{HF}_4$),
difluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethan ($\text{CHF}_2\text{-O-C}_2\text{HF}_4$),
perfluorethoxy-fluormethan ($\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CH}_2\text{F}$),
perfluormethoxy-1,1,2-trifluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{H}_2\text{F}_3$),
perfluormethoxy-1,2,2-trifluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{H}_2\text{F}_3$),
1,1,2,2-tetrafluorcyklopropylether (cyklo- $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{-O-}$),
1,1,3,3,-tetrafluorcyklopropylether (cyklo- $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{-O-}$),
perfluormethoxy-1,1,2,2-tetrafluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{HF}_4$),
1,1,2,3,3-pentafluorcyklopropylether (cyklo- $\text{C}_3\text{H}_5\text{-O-}$),
perfluormethoxy-perfluoraceton ($\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_3$),
perfluormethoxy-perfluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{F}_5$),
perfluormethoxy-1,2,2,2-tetrafluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{HF}_4$),
perfluormethoxy-2,2,2-trifluorethan ($\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{H}_2\text{F}_3$),
cyklo-perfluormethoxy-perfluoraceton
(cyklo- $\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-}$) a perfluorcyklopropylether
(cyklo- $\text{C}_3\text{F}_6\text{-O}$).

V tomto textu použitý výraz "atmosférický plyn" označuje jednu z následujících látek : dusík (N_2), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe), neon (Ne), oxid uhličitý (CO_2), kyslík (O_2), oxid uhelnatý (CO), vodík (H_2) a helium (He).

V tomto textu použitý výraz "netoxický" znamená nepředstavující akutní nebo chronické riziko v případě manipulace s danou látkou v souladu s omezeními týkajícími se přípustného vystavení působení této látky.

V tomto textu použitý výraz "nehořlavý" znamená buď bez definované teploty vzplanutí nebo s velmi vysokou teplotou vzplanutí, nejméně 600 K.

V tomto textu použitý výraz "málo rozkládající ozón" znamená mající rozkladný potenciál ozónu menší než 0,15, definovaným Montrealským Protokolem, přičemž dichlordifluormethan (CCl_2F_2) má rozkladný potenciál ozónu rovný 1,0.

V tomto textu použitý výraz "nerozkládající ozón" znamená neobsahující žádnou složku, která obsahuje atom chloru, bromu nebo jódu.

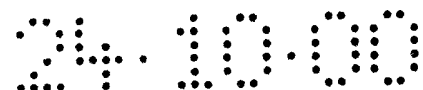
V tomto textu použitý výraz "normální bod varu" znamená teplotu varu při tlaku 1 standardní atmosféry, tj. 14,696 liber na čtverečný palec (101,325 kPa) v absolutním vyjádření.

Popis přiložených obrázků

Obrázek 1 představuje schematické znázornění jednoho výhodného provedení postupu podle vynálezu, ve kterém je k výrobě plynného dusíku a kapalného dusíku použita jedna kryogenní rektifikační kolona.

Obrázek 2 představuje schematické znázornění dalšího výhodného provedení postupu podle vynálezu, ve kterém je k výrobě plynného dusíku a kapalného dusíku použita jedna kryogenní rektifikační kolona a vícesložková tekutina je navíc použita pro tepelné čerpání kolony.

Obrázek 3 představuje schematické znázornění dalšího výhodného provedení postupu podle vynálezu, ve kterém je k výrobě plynného dusíku a kapalného dusíku použita jedna kryogenní rektifikační kolona a část kapaliny z kotle je



odpařena, stlačena a vrácena do kolony.

Obrázek 4 představuje schematické znázornění dalšího výhodného provedení vynálezu, ve kterém jsou k výrobě plynného dusíku a kapalného dusíku použity dvě kryogenní rektifikační kolony.

Vynález bude podrobně popsán s ohledem na přiložené obrázky. Pokud se týče obrázku 1 : přiváděný vzduch 60 je průchodem kompresorem 30 stlačen na tlak obvykle v rozmezí od 40 do 200 liber na čtverečný palec (psia) (od 276 kPa do 1,38 MPa) v absolutním vyjádření. Výsledný stlačený přiváděný vzduch 61 je ochlazením v dochlazovači kompresoru 31 zbaven kompresního tepla a výsledný proud odváděného vzduchu 62 je průchodem čistícím zařízením 32 vyčištěn od vysokovroucích nečistot, což je například vodní pára, oxid uhličitý a uhlovodíky. Proud vyčištěného přiváděného vzduchu 63 je potom ochlazen průchodem přes hlavní tepelný výměník 1, čímž se získá proud chlazeného přiváděného vzduchu 64.

Přiváděný vzduch je ochlazen vracejícím se produktem a odpadními proudy a chlazením zajištěným vícesložkovou chladicí tekutinou. Vícesložková chladicí tekutina v proudu 206 je průchodem skrz recirkulační kompresor 220 stlačena na tlak obvykle v rozmezí od 60 do 600 psia (od 414 kPa do 4,14 MPa) za účelem získání stlačené vícesložkové chladicí tekutiny 201. Stlačená vícesložková chladicí tekutina je průchodem skrz dochlazovač kompresoru 221 zbavena kompresního tepla, přičemž může být částečně zkondenzována. Vícesložková chladicí tekutina v proudu 202 potom prochází hlavním tepelným výměníkem 1, kde je dále ochlazená a současně alespoň částečně zkondenzována, přičemž může být

zkondenzována zcela. Ochlazená a stlačená vícesložková chladicí tekutina 203 je pak expandována nebo seškrcena prostřednictvím ventilu 204. Ve výhodném provedení se při škrcení částečně odpařuje vícesložková chladicí tekutina, chladí se tekutinu a vytváří se chlazení. Z důvodu některých omezujících okolností, závisejících na podmínkách tepelného výměníku, může být stlačenou tekutinou 203 před expanzí podchlazená kapalina, přičemž může po počáteční expanzi zůstat ve formě kapaliny. Následně, po ohřátí v tepelném výměníku, bude mít tekutina dvě fáze. Expanze tlaku tekutiny přes ventil zajišťuje chlazení na základě Joule-Thomsonova jevu, tj. snižováním teploty tekutiny díky expanzi tlaku za konstantní entalpie. Za jistých okolností však může být teplota tekutiny snížena v důsledku expanzní práce.

Proud 205 vícesložkové dvoufázové chladicí tekutiny dodávající chlazení pak prochází tepelným výměníkem 1, kde je ohříván a zcela odpařen, a tak nepřímou tepelnou výměnou slouží k chlazení proudu 202 a rovněž k převodu chlazení do technologických proudů uvnitř tepelného výměníku, včetně proudu přiváděného vzduchu 63, tudíž přivádí chlazení vytvářené chladícím okruhem vícesložkové chladicí tekutiny do provozu kryogenní rektifikace pro zajištění separačního procesu. Výsledná ohřátá vícesložková chladicí tekutina vedená jako parní proud 206 je pak recyklována do kompresoru 220 a chladicí cyklus začíná znovu. Zatímco v chladícím cyklu vícesložkové chladicí tekutiny vysokotlaká směs kondenzuje, nízkotlaká směs naopak vře, tzn. že kondenzační teplo způsobuje var nízkotlaké kapaliny. Při každé teplotní hladině je chlazení určeno celkovým rozdílem mezi odpařováním a kondenzací. Pro danou jednotlivou chladicí kombinaci určují složení směsi, průtoková rychlost a úroveň tlaku využitelné chlazení při každé teplotní hladině. Na

obrázku 1 je znázorněno výhodné provedení, kde vícesložková tekutina dodávající chlazení slouží k chlazení přiváděného vzduchu bez použití tekutiny zprostředkovávající převod tepla. Nicméně, je zřejmé, že by vícesložková chladicí tekutina mohla ochlazovat jinou tekutinu, která by potom byla použita k chlazení proudu přiváděného vzduchu.

Proud chlazeného přiváděného vzduchu je rozdělen na větší podíl 108, který je přiveden do kryogenní rektifikační kolony 10, a na menší podíl 109, který je alespoň částečně zkondenzován průchodem tepelným výměníkem 3 a potom je jako proud 110 přiveden do kolony 10.

Kryogenní rektifikační kolona 10 pracuje při tlaku obvykle v rozmezí od 30 do 200 psia (od 207 kPa do 1,38 MPa). V kryogenní rektifikační koloně 10 je přiváděný vzduch rozdělen kryogenní rektifikací na dusíkem obohacenou páru a kyslíkem obohacenou kapalinu. Dusíkem obohacená pára je odebírána z vrchní části kolony 10 jako proud 69. První podíl 91 dusíkem obohacené páry je zahříván průchodem tepelným výměníkem 3 a výsledný proud 93 je dále ohříván průchodem hlavním tepelným výměníkem 1 za účelem získání proudu 94, který je oddělen z procesu jako produkt, plynný dusík. Obrázek 1 znázorňuje provedení, při kterém je plynný dusík v proudu 94 stlačen průchodem kompresorem 33 a výsledný proud stlačeného plynného dusíku 106 je zbaven kompresního tepla průchodem dochlazovačem kompresoru 34 a odváděn jako proud 107 jako tlakový produkt plynný dusík, nejčastěji při tlaku v rozmezí od 50 do 300 psia (od 345 kPa do 2,07 MPa). Produkt plynný dusík podle předmětného vynálezu může mít čistotu až 99,9 molárních procent dusíku nebo více.

Druhý podíl 70 dusíkem obohacené páry je přiváděn do horního kondenzátoru 2, kde je zkondenzován za účelem výroby dusíkem obohacené kapaliny, která je odebírána z horního kondenzátoru 2 jako proud 71. Alespoň část dusíkem obohacené kapaliny je odváděna jako proud 98 a představuje produkt kapalný dusík. Dusíkem obohacená kapalina v proudu 72 může také být přiváděna do kolony 10 jako reflux. Produkt kapalný dusík podle předmětného vynálezu může mít čistotu až 99,9 molárních procent dusíku nebo více.

Kyslíkem obohacená kapalina je odebírána ze spodní části kolony 10 jako proud 65 a dále je podchlazena průchodem tepelným výměníkem 3. Výsledná podchlazená kyslíkem obohacená kapalina 66 je seškrcena pomocí ventilu 67 a potom je jako proud 68 přivedena do horního kondenzátoru 2, kde je nepřímou tepelnou výměnou s dusíkem obohacenou párou odpařena za účelem provedení výše v textu popsané kondenzace dusíkem obohacené páry na dusíkem obohacenou kapalinu. Výsledná kyslíkem obohacená pára je odebírána z horního kondenzátoru 2 jako proud 102, ohřívána průchodem průchodem tepelným výměníkem 3, přičemž výsledný proud 104 je dále ohříván průchodem hlavním tepelným výměníkem 1 a potom odváděn ze systému jako odpadní proud 105. Ačkoli toto není v obrázku 1 zakresleno, část kyslíkem obohacené páry, která tvoří odpadní proud, může být použita k regeneraci čistícího zařízení 32.

Obrázek 2 znázorňuje jiné provedení vynálezu, ve kterém je chladicí okruh vicesložkové chladicí tekutiny spojen s kolonou. Toto uspořádání dává možnost lepšího výtěžku dusíku, i když je pro tento případ příznačné, že k fungování chladicího okruhu bude zapotřebí větší množství energie. Vztahové značky v obrázku 2 jsou pro společné prvky

stejně jako vztahové značky v obrázku 1 a tyto společné prvky nebudou znovu podrobně popisovány.

Pokud se týče obrázku 2 : proud ochlazeného přiváděného vzduchu 64 je přiváděn přímo do kolony 10. Ochlazená vícesložková chladicí tekutina tvořící proud 203 je před expanzí ještě více ochlazená. V provedení znázorněném na obrázku 2 je toto další chlazení provedeno nepřímou tepelnou výměnou se spodní kapalinou kolony 10, tj. s kyslíkem obohacenou kapalinou v dolním vařáku 7. Toto další chlazení slouží k další kondenzaci a zpravidla k úplné kondenzaci proudu 203. Zkapalněná vícesložková tekutina je potom jako proud 217 přiváděna z dolního vařáku 7 k ventilu 220, kde je expandována nebo seškrvcena za účelem vytvoření chlazení a potom je v proudu 221 přiváděna do horního kondenzátoru 2, ve kterém je odpařována. Výsledná vícesložková chladicí tekutina je z horního kondenzátoru 2 jako proud 218 přiváděna k ohřátí přes tepelný výměník 3 a výsledný proud 219 je přiváděn do hlavního tepelného výměníku 1, kde je dále ohříván za účelem chlazení proudů 202 a 63, jak bylo popsáno výše v textu.

Obrázek 3 znázorňuje jiné výhodné provedení vynálezu. Vztahové značky uvedené na obrázku 3 jsou pro společné prvky stejné jako vztahové značky na obrázku 1 a tyto společné prvky nebudou znovu podrobně popisovány. V provedení znázorněném na obrázku 3 je patrné, že hlavní tepelný výměník je zkonstruován jako dvoudílný, přičemž jednotlivé části jsou označeny 1a a 1b.

Pokud se týče obrázku 3 : kyslíkem obohacená kapalina 68 je vedena do horního kondenzátoru 2, kde je částečně odpařována a potom přiváděna jako dvoufázový proud 333 do

separátoru fází 313, ve kterém je rozdělena na parní část a kapalnou část. Parní část je odebírána ze separátoru fází 313 jako proud 336, stlačena průchodem skrz kompresor 360 a potom je vedena jako proud 337 a zavedena do spodní části kolony 10. Zbývající kapalná část kyslíkem obohacené kapaliny je odebírána ze separátoru fází 313 jako proud 339, seškrácena přes ventil 340 a jako proud 341 je potom přiváděna do horního kondenzátoru 2, kde je odpařována nepřímou tepelnou výměnou s druhým podílem dusíkem obohacené páry. Výsledná odpařená kyslíkem obohacená tekutina je jako proud 302 vedena z horního kondenzátoru 2 přes tepelný výměník 3 a část 1b hlavního tepelného výměníku, čímž se získá proud 329, který je turboexpandován turboexpandérem 380 za účelem vytváření chlazení. Výsledný proud 304 dodávající chlazení je potom ohříván průchodem hlavním tepelným výměníkem 1a a 1b a následně jako proud 305 odstraňován ze systému.

Obrázek 4 znázorňuje další výhodné provedení postup podle vynálezu využívající dvou kolon, ve kterém může být produkt plynný dusík získáván při dvou různých tlacích. Vztahové značky na obrázku 4 jsou pro společné prvky stejné jako vztahové značky na obrázku 1 a tyto společné prvky nebudou znovu podrobně popisovány.

Pokud se týče obrázku 4 : proud ochlazeného přiváděného vzduchu 64 je přiváděn přímo do první kryogenní rektifikační kolony 110, která pracuje při tlaku obvykle v rozmezí od 100 do 200 psia (od 689 kPa do 1,38 MPa). V případě potřeby, je část dusíkem obohacené páry 85 vedena hlavním tepelným výměníkem 1 a odebírána jako tlakový produkt plynný dusík v proudu 86. Veškerá dusíkem obohacená kapalina představující proud 71 je vracena do kolony 110

jako reflux. V provedení znázorněném na obrázku 3 není část kyslíkem obohacené kapaliny přiváděné do horního kondenzátoru 2 odpařena.

Kyslíkem obohacená pára z horního kondenzátoru 2 je vedena jako proud 76 ventilem 77 a potom jako proud 78 do druhé kryogenní rektifikační kolony 111. Zbývající kyslíkem obohacená kapalina je odebírána z horního kondenzátoru 2 jako proud 81 a dále podchlazována průchodem tepelným výměníkem nebo podchlazovacím zařízením 5. Výsledná podchlazená kyslíkem obohacená kapalina je jako proud 82 vedena z podchlazovacího zařízení 5 ventilem 83 a potom jako proud 84 do druhé kryogenní rektifikační kolony 111, která pracuje při tlaku nižším než tlak při kterém pracuje první kryogenní rektifikační kolona 110 a obvykle při tlaku v rozmezí od 30 do 130 psia (od 207 kPa do 896 kPa).

V koloně 111 je kyslíkem obohacená tekutina, která je do této kolony nastříkována, rozdělována kryogenní rektifikací na tekutinu bohatou na dusík a tekutinu bohatou na kyslík. Tekutina bohatá na dusík je odebírána z horní části kolony 111 v plynném proudu 188 a v případě potřeby může být podíl 191 ohříván průchodem tepelnými výměníky 5, 3 a 1 a odváděn v proudu 194 jako produkt plynný dusík. Proud 194 může být v případě potřeby stlačen průchodem kompresorem 133, vzniklý proud 176 ochlazen v dochlazovači kompresoru 134 a výsledný proud 177 odváděn jako produkt plynný dusík. Část, nebo i celý proud 188 je jako proud 90 přiváděna do horního kondenzátoru 6, ve kterém je z kondenzována, aby tak vytvořila kapalinu bohatou na dusík, která je z horního kondenzátoru 6 odebírána v proudu 195. Část 198 proudu 195 je odváděna jako produkt kapalný dusík a druhá část 196 proudu 195 je vracena do kolony 111 jako

reflux. V alternativním provedení může být tekutina bohatá na dusík odebírána z kolony 111 jako kapalina, první část odváděna jako produkt kapalný dusík a druhá část přečerpávána a potom přiváděna do horní části kolony 110 jako reflux.

Tekutina bohatá na kyslík je jako kapalný proud 199 odebírána ze spodní části druhé kolony 111, vedena ventilem 100 a potom je jako proud 101 přiváděna do horního kondenzátoru 6, kde je odpařována nepřímou tepelnou výměnou s kondenzující párou bohatou na dusík zmiňovanou výše v textu. Výsledná pára bohatá na kyslík je jako proud 102 odebírána z horního kondenzátoru 6, ohřívána průchodem tepelnými výměníky 5, 3 a 1 a odstraňována ze systému jako odpadní proud 178.

Vícesložková chladicí tekutina obsahuje dvě nebo více složek, aby zajišťovala potřebné chlazení při každé teplotě. Nejvhodnější výběr složek chladiwa bude pro konkrétní systém záviset na chladícím zatížení v závislosti na teplotě. Vhodné složky budou vybrány v závislosti na jejich normálních teplotách varu, teple fázového přechodu, hořlavosti, toxicitě a potenciálu rozkládání ozónu.

Výhodné provedení vícesložkové chladicí tekutiny vhodné při praktické aplikaci postupu podle předmětného vynálezu obsahuje alespoň dvě složky ze skupiny zahrnující perfluorované uhlovodíky, fluorované uhlovodíky a fluorethery.

Jiné výhodné provedení vícesložkové chladicí tekutiny vhodné při praktické aplikaci postupu podle předmětného vynálezu obsahuje alespoň jednu složku ze skupiny zahrnující

perfluorované uhlovodíky, fluorované uhlovodíky a fluorethery, a alespoň jeden atmosférický plyn.

Další výhodné provedení vícesložkové chladicí tekutiny vhodné při praktické aplikaci postupu podle předmětného vynálezu obsahuje alespoň dvě složky ze skupiny zahrnující perfluorované uhlovodíky, fluorované uhlovodíky a fluorethery, a alespoň dva atmosférické plyny.

Další výhodné provedení vícesložkové chladicí tekutiny vhodné při praktické aplikaci postupu podle předmětného vynálezu obsahuje alespoň jeden fluorether a alespoň jednu složku ze skupiny zahrnující perfluorované uhlovodíky, fluorované uhlovodíky, fluorethery a atmosférické plyny.

Ve výhodném provedení se vícesložková chladicí tekutina skládá pouze z perfluorovaných uhlovodíků. V jiném výhodném provedení se vícesložková chladicí tekutina skládá pouze z perfluorovaných uhlovodíků a fluorovaných uhlovodíků. V dalším výhodném provedení se vícesložková chladicí tekutina skládá pouze z perfluorovaných uhlovodíků a atmosférických plynů. V dalším výhodném provedení se vícesložková chladicí tekutina skládá pouze z perfluorovaných uhlovodíků, fluorovaných uhlovodíků a fluoretherů. V dalším výhodném provedení se vícesložková chladicí tekutina skládá pouze z perfluorovaných uhlovodíků, fluoretherů a atmosférických plynů.

Vícesložková chladicí tekutina vhodná k použití v postup podle předmětného vynálezu může obsahovat další složky, jako například chlorfluorované uhlovodíky a/nebo uhlovodíky. Ve výhodném provedení tato vícesložková chladicí tekutina neobsahuje chlorfluorované uhlovodíky. V dalším

výhodném provedení vynálezu vícesložková chladicí tekutina neobsahuje uhlovodíky. V nejvýhodnějším provedení vícesložková chladicí tekutina neobsahuje ani chlorfluorované uhlovodíky ani uhlovodíky. V nejvýhodnějším provedení je vícesložková chladicí tekutina netoxická, nehořlavá a nerozkládající ozón a v nejvýhodnějším provedení je každá složka vícesložkové chladicí tekutiny buď perfluorovaný uhlovodík, fluorovaný uhlovodík, fluorether nebo atmosférický plyn.

Vynález je obzvlášť výhodný pro využití při účinném dosahování kryogenních teplot z teplot okolí. V následujících tabulkách 1-8 jsou uvedeny příklady výhodných provedení směsí vícesložkové chladicí tekutiny vhodných při používání předmětného vynálezu. Koncentrační rozmezí udávaná v Tabulkách jsou v molárních procentech.

T A B U L K A 1

Složka	Koncentrační rozmezí
C_5H_{12}	5 - 25
C_4H_{10}	0 - 15
C_3H_8	10 - 40
C_2H_6	0 - 30
CF_4	10 - 50
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 2

Složka	Koncentrační rozmezí
$C_3H_3F_5$	5 - 25
C_4H_{10}	0 - 15
C_3H_8	10 - 40
CHF_3	0 - 30
CF_4	10 - 50
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 3

Složka	Koncentrační rozmezí
$C_3H_3F_5$	5 - 25
$C_3H_2F_6$	0 - 15
$C_2H_2F_4$	0 - 20
C_2HF_5	5 - 20
C_2F_6	0 - 30
CF_4	10 - 20
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 4

Složka	Koncentrační rozmezí
$\text{CHF}_2\text{-O-C}_2\text{HF}_4$	5 - 25
C_4H_{10}	0 - 15
$\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{F}_3$	10 - 40
C_2F_6	0 - 30
CF_4	10 - 50
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 5

Složka	Koncentrační rozmezí
$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$	5 - 25
$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$	0 - 15
$\text{CF}_3\text{-O-C}_2\text{F}_3$	10 - 40
CHF_3	0 - 30
CF_4	0 - 25
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 6

Složka	Koncentrační rozmezí
$C_2HCl_2F_3$	5 - 25
C_3HClF_4	0 - 15
C_2HF_5	10 - 40
C_3F_8	0 - 30
CF_4	0 - 25
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 7

Složka	Koncentrační rozmezí
$C_3HCl_2F_3$	5 - 25
C_3HClF_4	0 - 15
$CF_3-O-C_2F_5$	10 - 40
CHF_3	0 - 30
CF_4	0 - 25
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

T A B U L K A 8

Složka	Koncentrační rozmezí
$C_3HCl_2F_3$	5 - 25
C_2HClF_4	0 - 15
$C_2H_2F_4$	0 - 15
C_2HF_5	10 - 40
CHF_3	0 - 30
CF_4	0 - 25
Ar	0 - 40
N_2	10 - 80

Vynález je zvlášt užitečný pro zajišťování chlazení v širokém teplotním rozmezí, které zahrnuje kryogenní teploty. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu má každá ze dvou nebo více složek chladicí směsi normální teplotu varu, která se liší o alespoň 5 K, v ještě výhodnějším provedení o alespoň 10 K a v nejvýhodnějším provedení o alespoň 20 K, od normální teploty varu každé jiné složky v této chladicí směsi. To zvyšuje účinnost zajišťování chlazení v širokém teplotním rozmezí, které zahrnuje kryogenní teploty. V obzvlášt výhodném provedení vynálezu je normální teplota varu nejvýševroucí složky vícesložkové chladicí tekutiny nejméně o 50 K, v ještě výhodnějším provedení nejméně o 100 K a v nejvýhodnějším provedení nejméně o 200 K větší než normální teplota varu nejniževroucí složky vícesložkové chladicí tekutiny.

Ačkoli okruhy toku vícesložkové chladicí tekutiny

znázorněné na přiložených obrázcích jsou okruhy toku jednotlivou uzavřenou smyčkou, může být vhodné použít i jiná uspořádání toku. Například může být vhodné použít několikanásobné nezávislé okruhy toku, každý s vlastní chladicí směsí a technologickými podmínkami. Takové několikanásobné okruhy by mohly snadněji zajistit chlazení při různých teplotních rozmezích a zjednodušit chladicí systém. Také může být vhodné zařadit v okruhu toku rozdělování fází při jedné nebo více teplotách a umožnit tak vnitřní recyklaci části chladicí kapaliny. Taková vnitřní recyklace chladicí kapaliny by odstranila zbytečné chlazení chladicí kapaliny a zamezila by zamrznutí chladicí kapaliny. Ve výhodném provedení bude chlazení vytvářené vícesložkovým chladicím okruhem veškeré chlazení potřebné k fungování provozu a výrobě požadovaných produktů. Při aplikaci postupu podle předmětného vynálezu však může být využito také chlazení z jiných zdrojů, jako například z turboexpanze technologického proudu.

Složky a jejich koncentrace, které tvoří vícesložkovou chladicí tekutinu vhodnou pro použití v postupu podle předmětného vynálezu jsou složky vytvářející vícesložkovou chladicí tekutinu proměnlivé koncentrace a ve výhodném provedení udržují takovou proměnlivou koncentrační charakteristiku v celém teplotním rozmezí v celém postupu podle vynálezu. To výrazně zvyšuje výkonnost, se kterou může být chlazení vytvářeno a využíváno v celém širokém teplotním rozmezí. Skupina složek, definovaná ve výhodném provedení, má navíc výhodu v tom, že tyto složky mohou být použity k vytvoření tekutých směsí, které jsou netoxické, nehořlavé a málo rozkládající nebo nerozkládající ozón. To poskytuje další výhody před obvyklými chladivými, která jsou většinou toxické, hořlavé a/nebo rozkládající ozón.

Ve výhodném provedení obsahuje vícesložková chladicí tekutina proměnlivé koncentrace, vhodná pro aplikaci postupu podle předmětného vynálezu, která je netoxická, nehořlavá a nerozkládající ozón, dvě nebo více složek ze skupiny zahrnující C_5F_{12} , $CHF_2-O-C_2HF_4$, C_4HF_9 , $C_3H_3F_5$, $C_2F_5-O-CH_2F$, $C_3H_2F_6$, $CHF_2-O-CHF_2$, C_4F_{10} , $CF_3-O-C_2H_2F_3$, C_3HF_7 , $CH_2F-O-CF_3$, $C_2H_2F_4$, CHF_2-O-CF_3 , C_3F_8 , C_2HF_5 , CF_3-O-CF_3 , C_2F_6 , CHF_3 , CF_4 , kyslík, argon, dusík, neon a helium.

V dalším výhodném provedení obsahuje vícesložková chladicí tekutina proměnlivého zatížení, vhodná při aplikaci postupu podle předmětného vynálezu, která je netoxická, nehořlavá, nerozkládající ozón a má nízký potenciál globálního oteplování, dvě nebo více složek ze skupiny zahrnující $CHCl_2F_3$, $CHF_2-O-C_2HF_4$, $C_3H_3F_5$, $C_2F_5-O-CH_2F$, $C_3H_2F_6$, $CHF_2-O-CHF_2$, $CHClF_4$, $CF_3-O-C_2H_2F_3$, C_3HF_7 , $CH_2F-O-CF_3$, C_2H_2F , CHF_2-O-CF_3 , C_2HF_5 , CF_3-O-CF_3 , CHF_3 , CF_4 , kyslík, argon, dusík, neon a helium.

Ačkoli byl vynález podrobně popsán se zřetelem na určitá výhodná provedení, pro odborníky pracující v daném oboru je zřejmé, že v rámci podstaty a rozsahu patentových nároků jsou i jiná provedení vynálezu.

ADVOKÁT VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, HÁJKOVA 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku kryogenní rektifikací přiváděného vzduchu **vyznačující se tím, že** zahrnuje :

(A) kompresi vícesložkové chladicí tekutiny, ochlazení stlačené této vícesložkové chladicí tekutiny, expanzi této ochlazené a stlačené vícesložkové chladicí tekutiny a ohřátí této expandované vícesložkové chladicí tekutiny nepřímou tepelnou výměnnou s touto chladicí stlačenou vícesložkovou chladicí tekutinou a také s přiváděným vzduchem za účelem výroby ochlazeného přiváděného vzduchu;

(B) přivedení ochlazeného přiváděného vzduchu do kryogenní rektifikační kolony a rozdělení přiváděného vzduchu kryogenní rektifikací v kryogenní rektifikační koloně na dusíkem obohacenou páru a kyslíkem obohacenou kapalinu;

(C) odvedení prvního podílu dusíkem obohacené páry představující produkt, plynný dusík;

(D) kondenzaci druhého podílu dusíkem obohacené páry k získání dusíkem obohacené kapaliny; a

(E) odvedení alespoň určitého podílu dusíkem obohacené kapaliny představujícího produkt, kapalný dusík.

2. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** kondenzace druhého podílu dusíkem obohacené páry k získání dusíkem obohacené kapaliny je prováděna nepřímou tepelnou výměnou s kyslíkem obohacenou kapalinou.

3. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** navíc zahrnuje další

chlazení stlačené vícesložkové chladicí tekutiny před expanzí vícesložkové chladicí tekutiny.

4. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 3, vyznačující se tím, že další chlazení vícesložkové chladicí tekutiny je prováděno nepřímou tepelnou výměnou s kyslíkem obohacenou kapalinou.

5. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá složka vícesložkové chladicí tekutiny je buď perfluorovaný uhlovodík, fluorovaný uhlovodík, fluorether nebo atmosférický plyn.

6. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 1, vyznačující se tím, že kyslíkem obohacená kapalina je částečně odpařována za účelem získání parního podílu a kapalného podílu, kapalný podíl je odpařován nepřímou tepelnou výměnou s druhým podílem dusíkem obohacené páry, čímž se získá dusíkem obohacená kapalina, a parní podíl je potom stlačován a potom přiváděn do kryogenní rektifikační kolony.

7. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku kryogenní rektifikací přiváděného vzduchu vyznačující se tím, že zahrnuje :

(A) kompresi vícesložkové chladicí tekutiny, zchlazení stlačené vícesložkové chladicí tekutiny, expanzi této ochlazené a stlačené vícesložkové chladicí tekutiny a ohřátí této expandované vícesložkové chladicí tekutiny nepřímou tepelnou výměnou s touto chladicí stlačenou vícesložkovou tekutinou a také s přiváděným vzduchem za účelem výroby ochlazeného přiváděného vzduchu;

(B) přivedení ochlazeného přiváděného vzduchu do první

kryogenní rektifikační kolony a rozdělení přiváděného vzduchu kryogenní rektifikací v první kryogenní rektifikační koloně na dusíkem obohacenou páru a kyslíkem obohacenou tekutinu;

(C) přivedení kyslíkem obohacené tekutiny do druhé kryogenní rektifikační kolony a rozdělení kyslíkem obohacené tekutiny ve druhé kryogenní rektifikační koloně kryogenní rektifikací na tekutinu bohatou na dusík a tekutinu bohatou na kyslík;

(D) odvedení alespoň určitého podílu tekutiny bohaté na dusík představující produkt kapalný dusík; a

(E) oddělení alespoň určitého podílu alespoň jednoho produktu, dusíkem obohacené páry nebo tekutiny bohaté na dusík, jako produktu ve formě plynného dusíku.

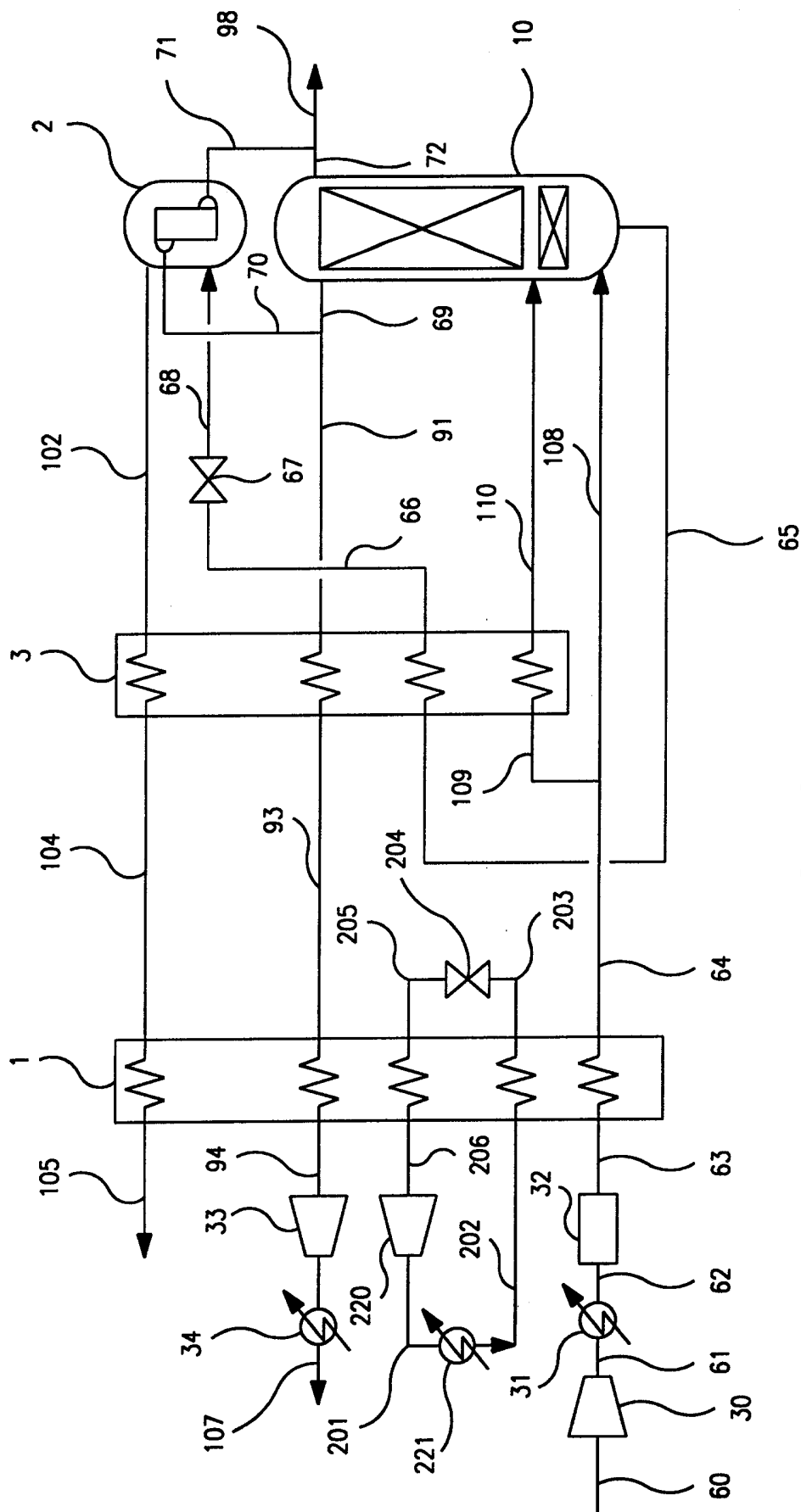
8. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 7, vyznačující se tím, že kyslíkem obohacená pára tak i tekutina bohatá na dusík jsou odváděny jako produkt plynný dusík.

9. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 7, vyznačující se tím, že kyslíkem obohacená tekutina je do druhé kryogenní rektifikační kolony přiváděna jako kapalina a zároveň jako pára.

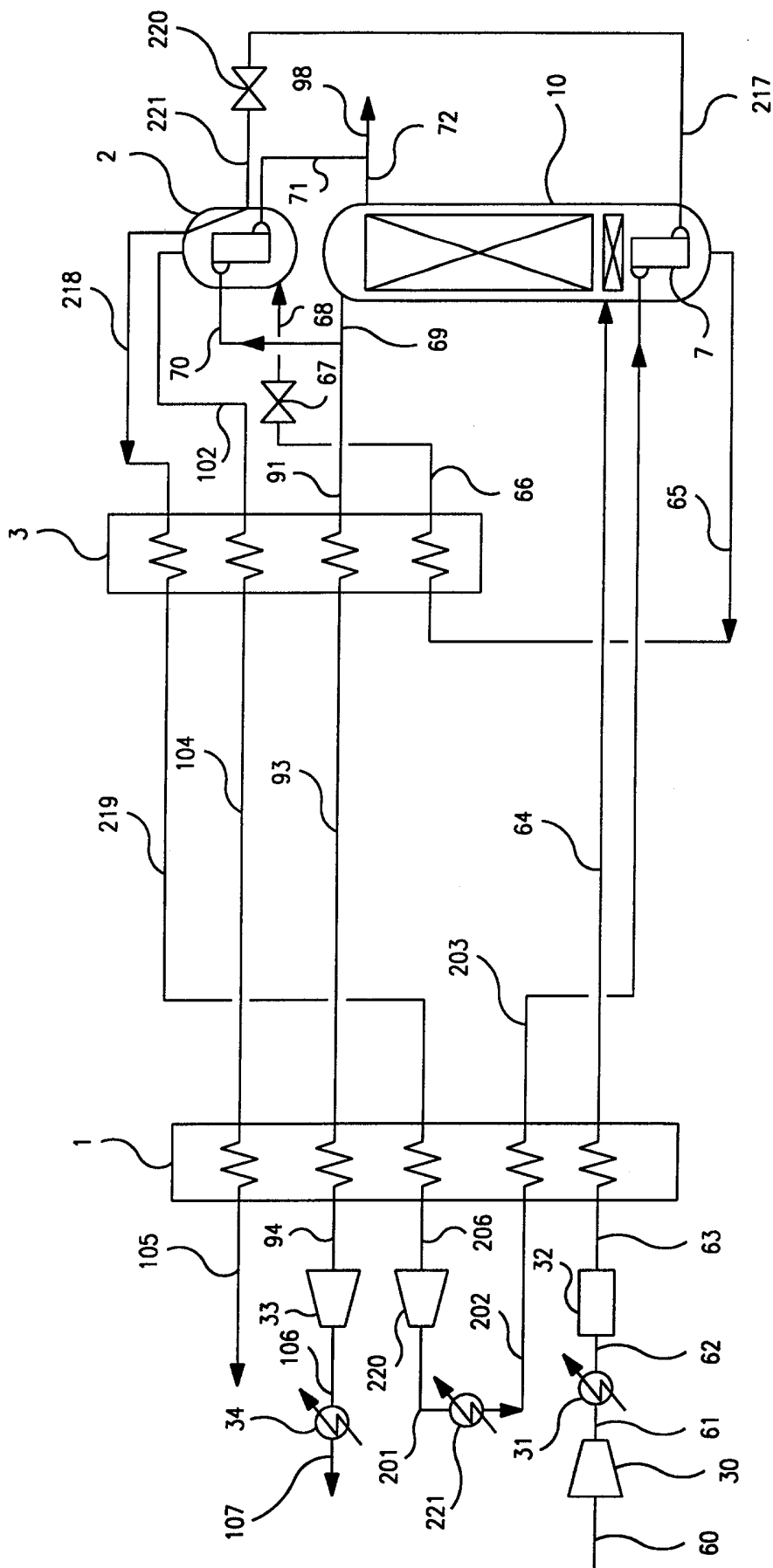
10. Způsob výroby plynného a kapalného dusíku podle nároku 7, vyznačující se tím, že každá složka vícesložkové chladicí tekutiny je buď perfluorovaný uhlovodík, fluorovaný uhlovodík, fluorether nebo atmosférický plyn.

Zastupuje:

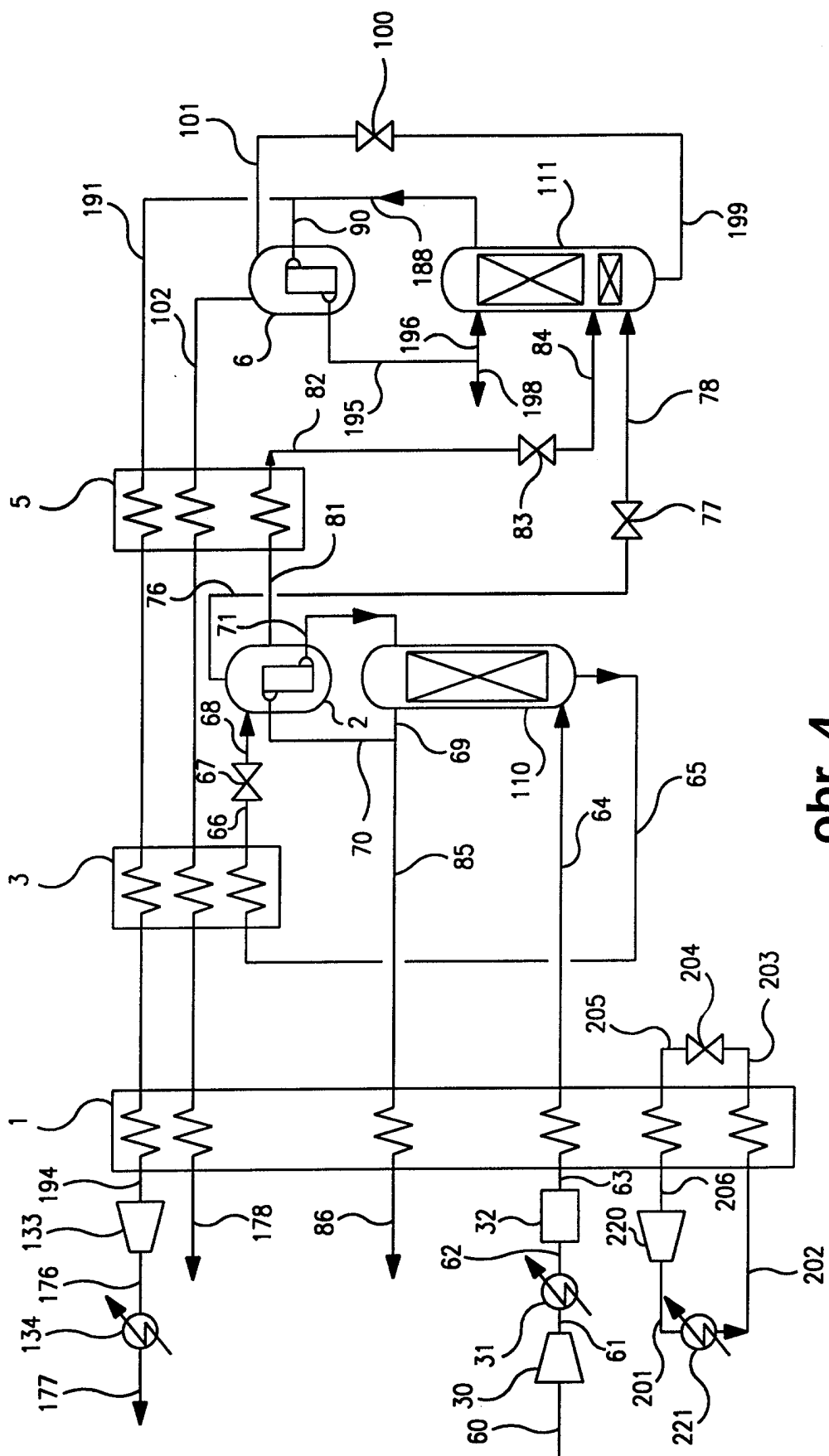
Dr. Miloš Vsetečka



obr. 1



obr. 2



obr. 4