



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 455 T2 2004.12.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 055 890 B1**

(51) Int Cl.⁷: **F25J 3/04**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 455.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 201 765.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.12.2004**

(30) Unionspriorität:

317958 25.05.1999 US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(73) Patentinhaber:

**L'Air Liquide, S.A. a Directoire et Conseil de
Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des
Procédés Georges Claude, Paris, FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

Ha, Bao, San Ramon, US

(54) Bezeichnung: **Tiefemperaturdestillationsanlage zur Luftzerlegung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Zerlegung von Luft durch Tieftemperaturdestillation. Im Lauf der Jahre hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Produktionstechnik zu verbessern, um die Sauerstoffkosten zu senken, die sich hauptsächlich aus dem Energieverbrauch und den Gerätekosten zusammensetzen.

[0002] Bekanntlich ist ein unter erhöhtem Druck arbeitendes Destillationssystem für die Kostenverringerung vorteilhaft, und wenn der Druckstickstoff genutzt werden kann, ist auch der Energieverbrauch des Systems sehr konkurrenzfähig. Man beachte, daß ein bei erhöhtem Druck arbeitendes System dadurch gekennzeichnet ist, daß der Druck der Niederdrucksäule über 2 bar absolut liegt. Beim herkömmlichen Niederdruckverfahren verwendet man dagegen eine Niederdrucksäule, die bei etwas oberhalb Normaldruck betrieben wird.

[0003] Je höher der Druck der Niederdrucksäule, desto höher ist der die Hochdrucksäule speisende Luftdruck und desto kompakter sind die Geräte sowohl für die warmen Teile als auch für die kalten Teile der Anlage, was zu einer erheblichen Kostensenkung führt. Je höher der Druck, desto schwieriger ist jedoch der Destillationsprozeß, da die Flüchtigkeiten der in der Luft vorliegenden Komponenten (Sauerstoff, Argon, Stickstoff usw.) enger zusammenrücken, so daß die Durchführung der Zerlegung mittels Destillation energieaufwendiger wäre. Daher eignet sich das bei erhöhtem Druck arbeitende Verfahren sehr gut für die Produktion von Sauerstoff niedriger Reinheit (< 98%), wobei die Zerlegung zwischen den einfacheren Schlüsselkomponenten Sauerstoff und Stickstoff anstelle der viel schwierigeren Schlüsselkomponenten Sauerstoff und Argon durchgeführt wird. Die Flüchtigkeit von Sauerstoff und Argon liegt so nahe zusammen, daß für die Durchführung einer derartigen Zerlegung selbst bei Normaldruck eine große Zahl von Destillationsstufen und hohe Aufkoch- und Rückflußraten erforderlich wären. Das bei erhöhtem Druck arbeitende Verfahren ist in der gegenwärtigen Konfiguration heutiger moderner Prozeßzyklen für die Produktion von hochreinem Sauerstoff (Reinheit > 98%) weder geeignet noch wirtschaftlich. Da Sauerstoff hauptsächlich durch Argon verunreinigt ist, impliziert die Produktion von Sauerstoff niedriger Reinheit keine Argonproduktion, da über 50% des in der Einsatzluft enthaltenen Argons in Sauerstoff- und Stickstoffprodukten verloren gehen.

[0004] Es ist daher von Vorteil, ein bei erhöhtem Druck arbeitendes Verfahren zu entwickeln, mit dem hochreiner Sauerstoff und in bestimmten Fällen auch Argon produziert werden kann.

[0005] Bei der nachstehend beschriebenen neuen Erfindung wird das einfache Tripelsäulenverfahren, das für die Produktion von Sauerstoff niedriger Reinheit entwickelt worden ist, verwendet und zur weiteren Zerlegung des Sauerstoffs niedriger Reinheit zusammen mit dem Argon-Nebenprodukt eine Argonsäule hinzugefügt. Durch Hinzufügung der Argonsäule kann man hochreinen Sauerstoff (in der Regel mit einer Reinheit von 99,5 Vol.-%), der für viele technische Gasanwendungen benötigt wird, und gleichzeitig Argon, der ein wertvolles Produkt von Luftzerlegungsanlagen darstellt, produzieren.

[0006] Das bei erhöhtem Druck arbeitende Doppelsäulenverfahren wird in der US-A-5224045 beschrieben.

[0007] Das Tripelsäulenverfahren wird in der US-PS 5231837 sowie in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

US-A-5257504, US-A-5438835, US-A-5341646, EP-A-636845, EP-A-684438, US-A-5513497, US-A-5692395, US-A-5682764, US-A-5678426, US-A-5666823, US-A-5675977, US-A-5868007, EP-A-833118.

[0008] In der US-A-5245832 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man ein Doppelsäulensystem bei erhöhtem Druck in Verbindung mit einer dritten Säule zur Produktion von Sauerstoff, Stickstoff und Argon verwendet. Zur Durchführung der Destillation bei erhöhtem Druck verwendet man einen Stickstoffwärmepumpenzyklus, der den benötigten Aufkochanteil und Rücklauf für das System liefert. Zusätzlich zu dem Energiebedarf für die Trennung von Argon und Sauerstoff in der dritten Säule muß der Wärmepumpenzyklus außerdem auch noch genug Rücklauf und Aufkochanteil für die zweite Säule liefern, so daß sich ein großer Rückführungsstrom und ein hoher Energieverbrauch ergäbe.

[0009] In der US-A-5331818 wird ein Tripelsäulenverfahren bei erhöhtem Druck beschrieben, bei dem die Niederdrucksäulen kaskadenartig angeordnet sind und am Kopf Flüssigstickstoffrücklauf empfangen. Die zweite Säule tauscht im Sumpf mit dem Kopf der Hochdrucksäule Wärme aus. Die dritte Säule tauscht im Sumpf mit dem Kopf der zweiten Säule Wärme aus. Dieses Verfahren ermöglicht die Optimierung der Zykluseffizienz in Abhängigkeit vom Verhältnis von Niederdruck- zu Hochdruckstickstoffprodukt.

[0010] Keines der obigen Verfahren kann wirtschaftlich und effizient zur Produktion von hochreinem Stickstoff oder Argon verwendet werden.

[0011] In der EP-A-694754 werden ein Verfahren und eine Vorrichtung gemäß dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche beschrieben.

[0012] In der US-A-4433989 wird eine Luftzerlegungseinheit mit einer Hochdrucksäule, einer Mitteldrucksäule und einer Niederdrucksäule beschrieben, wobei die Sumpfverdampfer der Niederdrucksäule und der Mitteldrucksäule durch Gas aus der Hochdrucksäule angewärmt werden. Gas aus der Niederdrucksäule speist eine Argonsäule, deren Kopfkondensator mit Flüssigkeit aus dem Sumpf der Mitteldrucksäule gekühlt wird. In diesem Fall weist die Mitteldrucksäule keinen Kopfkondensator auf, und der gesamte Stickstoff aus dieser Säule wird zwecks Kälteerzeugung entspannt.

[0013] In der US-A-5868007 wird ein Tripelsäulensystem mit einer ungefähr bei dem gleichen Druck wie die Niederdrucksäule arbeitenden Argonsäule beschrieben. Gas aus dem Sumpf der Argonsäule wird zum Verdampfen in der Mitteldrucksäule verwendet.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 1.

[0015] Man beachte, daß bei der Definition eines Stroms als Zulaufstrom für eine Säule dessen Zuführungspunkt, sofern er nicht angegeben ist, an einer beliebigen Stelle in den Stofftransport- und Wärmetransportzonen dieser Säule liegen kann, und zwar überall dort, wo es direkten oder indirekten Kontakt zwischen diesem Strom und einem internen Fluidstrom der Säule gibt. Der Sumpfverdampfer oder Kopfverdampfer werden daher als Teil der Säule angesehen. Beispielsweise wird ein flüssiger Zulaufstrom zu einem Sumpfverdampfer der Säule als Zulaufstrom zu dieser Säule erachtet.

[0016] Gemäß weiteren fakultativen Aspekten der Erfindung:

- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man mindestens einen Teil des dritten stickstoffangereicherten Gasstroms verdichtet und dem Sumpfverdampfer der Argonsäule als Anwärmgas zuführt,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den vierten sauerstoffangereicherten Strom der Niederdrucksäule zuführt,
- zieht man die argonangereicherte Flüssigkeit in flüssiger Form aus der Niederdrucksäule ab und führt sie der Argonsäule mit einem maximalen Gasgehalt von 2% zu,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den ersten argonangereicherten Strom mindestens 20 theoretische Böden unter dem Punkt der maximalen Argonkonzentration in der Niederdrucksäule abzieht,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den ersten argonangereicherten Strom höchstens 30 theoretische Böden unter dem Punkt der maximalen Argonkonzentration in der Niederdrucksäule abzieht,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den ersten argonangereicherten Strom aus dem Sumpf der Niederdrucksäule abzieht,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den dritten sauerstoffangereicherten Strom und den zweiten argonangereicherten Strom als Produkte abzieht,
- enthält der dritte sauerstoffangereicherte Strom mindestens 95 Mol-% Sauerstoff und der zweite argonangereicherte Strom mindestens 95 Mol-% Argon,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man den ersten argonangereicherten Strom höchstens 5 theoretische Böden über dem Sumpf der Niederdrucksäule abzieht und den vierten sauerstoffangereicherten Strom als Produkt abzieht,
- enthält der vierte sauerstoffangereicherte Strom mindestens 95 Mol-% Sauerstoff,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man dem Kopfkondensator der Argonsäule stickstoffangereicherte Flüssigkeit vom Kopf der Niederdrucksäule zuführt,
- verwendet man als Anwärmgas für den Sumpfverdampfer der Niederdrucksäule stickstoffangereichertes Gas aus der Hochdrucksäule oder Luft,
- zieht man aus der Niederdrucksäule sauerstoffangereicherte Ströme unterschiedlicher Reinheit ab,
- betreibt man die Niederdrucksäule bei einem Druck von mehr als 2 bar, vorzugsweise mehr als 3 bar und ganz besonders bevorzugt mehr als 4 bar,
- zieht man aus der Niederdrucksäule sauerstoffangereicherte Ströme unterschiedlicher Reinheit ab,
- betreibt man die Argonsäule bei einem niedrigeren Druck um mindestens 0,5 bar unter dem Druck der Niederdrucksäule liegenden Druck,
- weist die Mitteldrucksäule einen Sumpfverdampfer auf,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man dem Sumpfverdampfer ein stickstoffangereichertes Gas aus der Hochdrucksäule zuführt,

- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man man mindestens einen Teil des zweiten stickstoffangereicherten Fluids vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule zumindest teilweise verdampft oder unterkühlt,
- geht man bei dem Verfahren so vor, daß man mindestens einen Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule zumindest teilweise verdampft oder unterkühlt,
- weist die Mitteldrucksäule einen Kopfkondensator auf und geht man bei dem Verfahren so vor, daß man dem Kopfkondensator mindestens einen Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids zuführt,
- führt man der Mitteldrucksäule Luft zu.

[0017] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Vorrichtung gemäß Anspruch 24 bereitgestellt.

[0018] Gemäß weiteren Optionen:

- gibt es einen Verdichter zum Verdichten des dritten stickstoffangereicherten Stroms vor der Zufuhr zum Sumpfverdampfer der Argonsäule,
- gibt es eine Leitung zum Zuführen einer stickstoffangereicherten Flüssigkeit vom Kopf der Niederdrucksäule zum Kopfkondensator der Argonsäule,
- ist die Leitung zum Abziehen des ersten argonangereicherten Stroms mit dem Sumpf der Niederdrucksäule verbunden,
- gibt es eine Leitung zum Zuführen des vierten sauerstoffangereicherten Stroms zu einer Zwischenstelle der Niederdrucksäule,
- gibt es eine Einrichtung zum Druckbeaufschlagen mindestens einer aus der Argonsäule oder der Niederdrucksäule abgezogenen sauerstoffangereicherten Flüssigkeit,
- gibt es Leitungen zum Abziehen von sauerstoffangereicherten Strömen unterschiedlicher Reinheit aus der Niederdrucksäule,
- ist die Leitung zum Abziehen des ersten argonangereicherten Stroms mit einem Zwischenniveau der Niederdrucksäule verbunden,
- gibt es eine Einrichtung zum zumindest teilweisen Verdampfen oder Unterkühlen der zweiten stickstoffangereicherten Flüssigkeit vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule,
- gibt es eine Einrichtung zum zumindest teilweisen Verdampfen oder Unterkühlen der zweiten sauerstoffangereicherten Flüssigkeit vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule,
- weist die Mitteldrucksäule einen Sumpfverdampfer auf,
- gibt es eine Einrichtung zum Zuführen eines stickstoffangereicherten Gases von der Hochdrucksäule zum Sumpfverdampfer der Mitteldrucksäule,
- weist die Mitteldrucksäule einen Kopfkondensator auf,
- gibt es eine Einrichtung zum Zuführen mindestens eines Teils des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids zum Kopfkondensator der Mitteldrucksäule,
- gibt es eine Einrichtung zum Zuführen von Luft zur Mitteldrucksäule,
- gibt es eine Einrichtung zum Entspannen des ersten argonangereicherten Stroms, der von der Niederdrucksäule der Argonsäule zugeführt wird, die vorzugsweise aus einem Ventil besteht.

[0019] Die neue Erfindung widmet sich diesem Aspekt durch Hinzufügung einer bei relativ niedrigerem Druck betriebenen Argonsäule zu dem bei erhöhtem Druck arbeitenden Tripelsäulenverfahren zwecks Durchführung einer effizienten Trennung von Argon und Sauerstoff, die für die Produktion von hochreinem Sauerstoff und/oder von Argon notwendig ist.

[0020] In einer Ausführungsform (**Fig. 1**) kann das Verfahren folgendermaßen beschrieben werden:

[0021] Von Verunreinigungen, wie Feuchtigkeit und CO₂, freie Luft wird einer Hochdrucksäule zugeführt, in der sie in einen am Kopf anfallenden stickstoffangereicherten Strom und einen im Sumpf anfallenden sauerstoffangereicherten Strom zerlegt wird.

[0022] Mindestens ein Teil des sauerstoffreichen Stroms wird einer Seitensäule zugeführt, wodurch man am Kopf einen zweiten stickstoffangereicherten Strom und im Sumpf einen zweiten sauerstoffangereicherten Strom erhält. Diese Seitensäule weist vorzugsweise einen Verdampfer auf, der mit dem stickstoffangereicherten Gas an oder nahe bei Wärme austauscht.

[0023] Ein Teil des zweiten stickstoffreichen Stroms wird als flüssiger Rücklauf gewonnen und der Niederdrucksäule zugeführt.

[0024] Mindestens ein Teil des zweiten sauerstoffreichen Stroms wird im Kopfkondensator der Seitensäule zumindest teilweise verdampft, und dieser verdampfte Strom und der nicht verdampfte Anteil werden der Nie-

derdrucksäule zugeführt.

[0025] Die Niederdrucksäule zerlegt ihre Zulaufströme in einen im Sumpf anfallenden dritten sauerstoffreichen Strom und einen am Kopf anfallenden dritten stickstoffreichen Strom. Der Sumpf der Niederdrucksäule tauscht mit dem Kopf der Hochdrucksäule Wärme aus.

[0026] Mindestens ein Teil des dritten sauerstoffreichen Stroms wird als Sauerstoffprodukt gewonnen.

[0027] Oberhalb des dritten sauerstoffreichen Stroms wird ein Sauerstoff-Argon-Strom abgezogen. Dieser Sauerstoff-Argon-Strom wird der Argonsäule zugeführt.

[0028] Am Kopf der Argonsäule wird ein Argonstrom gewonnen und im Sumpf der Argonsäule wird ein vierter sauerstoffreicher Strom gewonnen.

[0029] Die **Fig. 1** bis **4** zeigen Fließbilder für verschiedene erfindungsgemäße Luftzerlegungsverfahren, die alle zur Produktion von Sauerstoff mit einem Sauerstoffgehalt von mindestens 98% und vorzugsweise mehr als 99% verwendet werden können.

[0030] In der Ausführungsform gemäß **Fig. 1** wird weitgehend von Feuchtigkeit und CO₂ freie Einsatzluft **1** in drei Ströme **3**, **17**, **50** aufgeteilt, die jeweils im Hauptwärmetauscher **100** abgekühlt werden. Der Luftstrom **3** wird vor dem Abkühlen in einem Booster **5** verdichtet, durchläuft den Wärmetauscher **100**, wird in einem Ventil entspannt und in flüssiger Form der Hochdrucksäule **101** zugeführt. Der Strom **17** wird im Wärmetauscher **100** abgekühlt und in gasförmiger Form der Hochdrucksäule **101** zugeführt. Der Strom **50** wird in einem Booster **6** verdichtet, im Wärmetauscher **100** teilweise abgekühlt und dann in einer Turbine **7** entspannt und der Niederdrucksäule **103** zugeführt. Selbstverständlich könnte man auch alternativ oder zusätzlich durch eine Claude-Turbine, die der Hochdrucksäule Luft zuführt, oder eine Turbine, die Gas aus einer oder mehreren der Säulen **101**, **102**, **103** entspannt, Kälte bereitstellen. Der aus der Säule **101** abgezogene erste sauerstoffangereicherte Strom **10** wird im Unterkühler **83** unterkühlt, entspannt und einem Zwischenniveau der Mitteldrucksäule **102** zugeführt, in der er in einen zweiten sauerstoffangereicherten Strom **20** und einen am Kopf anfallenden zweiten stickstoffangereicherten Strom zerlegt wird. Ein Teil des zweiten stickstoffangereicherten Stroms wird als flüssiger Rücklauf **25** abgezogen und dem Kopf der Niederdrucksäule zugeführt. Alternativ dazu kann dieser Strom ganz oder teilweise dem Kopfkondensator **27** der Argonsäule **104** zugeführt werden, wie durch die gestrichelte Linie **25A** angedeutet ist.

[0031] Ein Teil **9** eines ersten stickstoffangereicherten Gases aus der Hochdrucksäule **101** wird dem Sumpfverdampfer **11** der Mitteldrucksäule **102** zugeführt, kondensiert und als Rücklauf wieder der Hochdrucksäule zugeführt. Es kommen auch andere Anwärmluide in Betracht, wie z. B. Gas von einer tieferen Stelle der Hochdrucksäule.

[0032] Ein Teil des ersten stickstoffangereicherten Gases aus der Hochdrucksäule **101** wird zum Anwärmen des Sumpfverdampfers **8** der Niederdrucksäule verwendet.

[0033] Ein Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Stroms **20** wird nach Entspannung der Niederdrucksäule zugeführt, und der Rest wird dem Kopfkondensator **13** der Mitteldrucksäule **102** zugeführt, in der er mindestens teilweise verdampft und der Niederdrucksäule **103** einige Böden unter dem anderen Teil von Strom **20** zugeführt wird.

[0034] Unterhalb von Strom **9** oder auf der Höhe von Strom **9** wird ein stickstoffangereicherter Strom **15** abgezogen, entspannt und der Niederdrucksäule zugeführt. In diesem Fall wird der Mitteldrucksäule keine stickstoffangereicherte Flüssigkeit aus der Hochdrucksäule zugeführt.

[0035] Die Niederdrucksäule **103** zerlegt ihre Zulaufströme in einen im Sumpf anfallenden dritten sauerstoffangereicherten Strom **31** mit einem Sauerstoffgehalt von mindestens 95% und einen am Kopf anfallenden dritten stickstoffreichen Strom. Der flüssige Strom **31** wird in Pumpe **19** gepumpt und dem Wärmetauscher **100** zugeführt, in dem er unter Bildung von gasförmigem Sauerstoffprodukt verdampft.

[0036] Der flüssige Sauerstoff kann natürlich in einem getrennten Produktverdampfer durch Wärmeaustausch mit Luft oder Stickstoff allein verdampft werden.

[0037] Möglich ist auch die Produktion von unter Druck stehendem Flüssigstickstoff, indem man aus einer der

Säulen flüssigen Stickstoff abzieht, pumpt und im Wärmetauscher **100** oder irgendwo anders verdampft.

[0038] Die Mitteldrucksäule wird bei einem Druck betrieben, der unter dem Druck in der Hochdrucksäule, aber über dem Druck in der Niederdrucksäule liegt.

[0039] Ein erster argonangereicherter flüssiger Strom **33** mit einem Argongehalt zwischen 3 und 20 Mol-% wird oberhalb des Sumpfstroms **31** abgezogen. Der hauptsächlich Sauerstoff und Argon enthaltende Strom **33** wird in einem Ventil entspannt und in flüssiger Form einem Zwischenniveau der Argonsäule **104** zugeführt, in der er in einen am Kopf anfallenden Argonstrom **80** und einen im Sumpf anfallenden vierten sauerstoffangereicherten Strom **36** zerlegt wird. Somit wird der Argonsäule lediglich ein flüssiger Strom mit einem Gasgehalt von höchstens 2% zugeführt. Der flüssige Strom **36** wird auf den Druck von Strom **31** gepumpt und damit vermischt. In dieser Ausführungsform arbeitet die Argonsäule bei niedrigerem Druck als die Niederdrucksäule und wird durch den stickstoffreichen Strom **70** mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 95 Mol-% und vorzugsweise mindestens 98 Mol-% verdampft, der vom Kopf der Niederdrucksäule dem Sumpfverdampfer **23** zugeführt und dann zum Kopf der Niederdrucksäule **103** zurückgeführt wird.

[0040] Man könnte notwendigenfalls durch Verwendung zusätzlicher Böden in der Argonsäule hochreines Argon (99,9999%) produzieren.

[0041] Der Kopfkondensator **27** der Argonsäule wird mit entspannter stickstoffangereicherter Flüssigkeit **81** vom Kopf der Niederdrucksäule **103** mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 95% und vorzugsweise mindestens 98 Mol-% gekühlt. Diese Flüssigkeit kann durch den Strom **25A** mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 95 Mol-% und vorzugsweise mindestens 98% aus der Hochdrucksäule ergänzt werden und/oder durch einen Strom mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 90 Mol.-% aus der Mitteldrucksäule **102** ergänzt oder ersetzt werden.

[0042] Das stickstoffangereicherte Gas wird vom Kopf der Niederdrucksäule dem Sumpfverdampfer der Argonsäule zugeführt, in dem es unter Bildung von stickstoffangereicherter Flüssigkeit kondensiert. Mindestens ein Teil dieser stickstoffangereicherten Flüssigkeit kann dem Kondensator der Argonsäule zugeführt werden, in dem er durch Wärmeaustausch mit dem Kopfgas der Argonsäule verdampft wird, um die notwendige Rücklaufwirkung bereitzustellen.

[0043] Die verdampfte Flüssigkeit wird im Unterkühler **83** und dann im Wärmetauscher **100** unter Bildung von Niederdruckstickstoff **85** angewärmt.

[0044] Stickstoffangereichertes Gas vom Kopf der Niederdrucksäule wird ebenfalls in den Wärmetauschern **83**, **100** unter Bildung von Mitteldruckstickstoff **72** angewärmt.

[0045] Hochdruckstickstoff **93** wird aus der Hochdrucksäule abgezogen und dem Wärmetauscher **100** zugeführt.

[0046] Zusätzlich oder alternativ dazu kann man aus einer der Säulen flüssigen Stickstoff abziehen, pumpen und im Wärmetauscher **100** verdampfen. Flüssiges Argon kann aus der Argonsäule **104** abgezogen werden.

[0047] Man kann auch Flüssigkeiten als Endprodukte produzieren.

[0048] Beispiel: zur Erläuterung des Verfahrens gemäß **Fig. 1** wurde eine Simulation durchgeführt, um die Schlüsselströme der neuen Erfindung zu zeigen:

	1	31	33	36	72	85	80
Strom	1000	85	130	122,4	400	385	7,60
Druck, bar abs.	15,1	5,02	5,00	5,0	4,69	2,78	1,24
Temperatur, °C	45	-164,3	-164,7	-180,5	40,1	40,1	-183,9
Molanteil							
Stickstoff	0,7811	0,0000	0,0000	0,0000	0,9980	0,9919	0,0000
Argon	0,0093	0,0032	0,0604	0,0033	0,0007	0,0023	0,9810
Sauerstoff	0,2096	0,9968	0,9396	0,9967	0,0013	0,0058	0,0190

[0049] Die Ausführungsform gemäß **Fig. 2** unterscheidet sich von derjenigen gemäß **Fig. 1** dadurch, daß das Aufkochen der Argonsäule **104** durch Weiterverdichten eines Teils des Stroms **85** (oder des Stickstoffprodukts aus der Niederdrucksäule) im Verdichter **81** bei Umgebungstemperatur, Abkühlen des verdichteten Stroms im Wärmetauscher **100** und Kondensieren dieses Rückführungsstroms am Sumpfverdampfer **23** der Argonsäule erreicht wird. Der Strom **85** enthält mindestens 90% Stickstoff. Der kondensierte Stickstoff wird dem Kopf der Niederdrucksäule **103** zugeführt. Diese Situation gilt dann, wenn der Druck der Einsatzluft niedrig ist, was zu geringerem Druck in der Niederdrucksäule führt, so daß es nicht mehr möglich ist, die Argonsäule mit dem stickstoffreichen Gas am Kopf der Niederdrucksäule aufzukochen.

[0050] Die Ausführungsform gemäß **Fig. 3** unterscheidet sich von derjenigen gemäß **Fig. 2** dadurch, daß man den vierten sauerstoffreichen Strom **36** nicht als Produkt gewinnt, sondern pumpt und zur weiteren Destillation auf der gleichen Höhe wie der Abzugspunkt von Strom **33** in die Niederdrucksäule zurückführt. Der erste argonangereicherte Strom **33** wird dem Sumpf der Argonsäule **104** zugeführt.

[0051] In der Ausführungsform gemäß **Fig. 4** wird zurückgeführter Stickstoff zum Aufkochen der Argonsäule **104** verwendet. Der vierte sauerstoffangereicherte Strom **36** wird gepumpt und im Wärmetauscher verdampft, ohne ihn mit einem anderen Strom zu vermischen. Statt das hochreine Sauerstoffprodukt aus der Niederdrucksäule zu produzieren, wird der Sauerstoff-Argon-Strom **41** aus dem Sumpf der Niederdrucksäule abgezogen und einem Zwischenniveau der Argonsäule zugeführt, in der er in den im Sumpf anfallenden hochreinen Sauerstoff **36** und den am Kopf anfallenden Argonstrom **80** zerlegt wird.

[0052] Statt den gesamten Sauerstoff in hoher Reinheit zu produzieren, kann man sich auch ein Schema vorstellen, in dem nur der Teil **31** in hoher Reinheit (d. h. mehr als 98% Sauerstoff) bereitgestellt wird und ein anderer Teil in geringerer Reinheit (beispielsweise 95% Sauerstoff oder weniger) produziert wird. In dieser Situation (siehe **Fig. 1**) kann der Strom von Sauerstoff geringer Reinheit direkt aus Strom **33** oder in der Nähe des Bodens, an dem der Strom **33** abgezogen wird, aus der Niederdrucksäule abgezogen werden. Diese Konfiguration ermöglicht eine Optimierung des Energieverbrauchs in Abhängigkeit von der produzierten Reinsauerstoffmenge.

[0053] Wenn kein Argon benötigt wird, kann man die Zahl der theoretischen Böden der Argonsäule über dem Zufuhrpunkt des Stroms **33** verringern. In dieser Situation enthält der Argonstrom noch beträchtliche Sauerstoffkonzentrationen (beispielsweise 50% Argon und 50% Sauerstoff) und kann verworfen, zum Abkühlen der Einsatzluft verwendet oder zur Niederdrucksäule zurückgeführt werden.

[0054] Die Bodenzahl in der Niederdrucksäule kann so bemessen sein, daß ein Sauerstoff-Argon-Einsatzstrom für die Argonsäule mit einem Stickstoffgehalt von weniger als 3 ppm und vorzugsweise weniger als 1 ppm bereitgestellt wird. Das Argonprodukt wird daher keinen Stickstoff enthalten (ppm-Bereich), so daß keine weitere Säule zur Abtrennung von Stickstoff benötigt wird. Bei Einbau einer ausreichenden Bodenzahl in der Argonsäule kann der Argonstrom bis auf einen Sauerstoffgehalt im ppm-Bereich destilliert werden, so daß das Argon-Endprodukt direkt aus der Argonsäule produziert werden kann. Diese Säule kann aus einem oder mehreren Teilstücken mit dazwischen angeordneten Flüssigkeitstransportpumpen bestehen.

[0055] In den Figuren bilden die Hochdrucksäule, die Niederdrucksäule und die Argonsäule eine einteilige Konstruktion mit der Mitteldrucksäule als Seitensäule. Die Säulen können selbstverständlich auch anders an-

geordnet werden; so könnte man beispielsweise die Hochdrucksäule und die Niederdrucksäule nebeneinander anordnen, die Mitteldrucksäule könnte mit der Hochdrucksäule und/oder Niederdrucksäule eine einteilige Konstruktion bilden usw. Ebenso könnte man die Argonsäule nicht über, sondern neben der Niederdrucksäule anordnen.

[0056] Kondensierende stickstoffangereicherte Flüssigkeit aus dem Sumpfverdampfer der Argonsäule kann beispielsweise durch Pumpen in die Niederdrucksäule oder ohne Pumpen zum Kondensator der Argonsäule zurückgeführt werden.

[0057] Die erläuterten Varianten zeigen die Verwendung von stickstoffangereichertem Gas aus der Hochdrucksäule zum Aufkochen der Niederdrucksäule. Natürlich könnte man zum Aufkochen der Niederdrucksäule auch Luft oder ein anderes Gas aus einer der Säulen verwenden, wenn man für das Kondensieren des stickstoffangereicherten Gases gegen eine Flüssigkeit von einer weiter oben gelegenen Stelle der Niederdrucksäule einen anderen Aufkocher bereitstellt.

[0058] Die Hochdrucksäule kann bei einem Druck zwischen 10 und 20 bar arbeiten, die Mitteldrucksäule bei einem Druck zwischen 6 und 13 bar, die Niederdrucksäule bei einem Druck zwischen 3 und 7 bar und die Argonsäule bei einem Druck zwischen 1,1 und 2,5 bar.

[0059] Die Säulen können alle oder zum Teil eine geordnete Packung des Typs mit sich kreuzenden Rinnen oder vom Werlen/Lehman-Typ gemäß der EP-A-0845293 enthalten.

[0060] Die Luftzerlegungseinheit kann mit Luft aus dem Verdichter einer Gasturbine gespeist werden, gegebenenfalls nach einem weiteren Verdichtungsschritt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Zerlegung von Luft durch Tieftemperaturdestillation, bei dem man verdichtete, abgekühlte und gereinigte Luft einer Hochdrucksäule (**101**) zuführt und darin in einen am Kopf anfallenden ersten stickstoffangereicherten Strom und einen im Sumpf anfallenden ersten sauerstoffangereicherten Strom zerlegt, mindestens einen Teil des ersten sauerstoffangereicherten Stroms einer Mitteldrucksäule (**102**) zuführt, wodurch man am Kopf einen zweiten stickstoffangereicherten Strom und im Sumpf einen zweiten sauerstoffangereicherten Strom erhält, mindestens einen Teil des zweiten stickstoffangereicherten Stroms einer Niederdrucksäule (**103**) und/oder einem Kopfkondensator (**27**) einer Argonsäule (**104**) zuführt und mindestens einen Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Stroms einer Niederdrucksäule zuführt, im Sumpf der Niederdrucksäule einen dritten sauerstoffangereicherten Strom und am Kopf der Niederdrucksäule einen dritten stickstoffangereicherten Strom abtrennt, einem Sumpfverdampfer (**8**) der Niederdrucksäule ein Anwärmgas zuführt, an einem Abzugspunkt mindestens einen Teil des dritten sauerstoffangereicherten Stroms abzieht, aus der Niederdrucksäule einen ersten argonangereicherten Strom mit einem Argongehalt zwischen 3 und 12 Mol-% abzieht, den ersten argonangereicherten Strom der einen Kopfkondensator aufweisenden Argonsäule zuführt, am Kopf der Argonsäule einen zweiten argonangereicherten Strom mit einem höheren Argongehalt als der erste argonangereicherte Strom abzieht und aus dem Sumpf der Argonsäule einen vierten sauerstoffangereicherten Strom abzieht, wobei die Argonsäule einen durch einen Gasstrom mit mindestens 90 Mol-% Stickstoff angewärmten Sumpfverdampfer (**23**) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem den Sumpfverdampfer der Argonsäule anwärmenden Gasstrom um mindestens einen Teil des dritten stickstoffangereicherten Stroms handelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man mindestens einen Teil des dritten stickstoffangereicherten Gasstroms verdichtet und dem Sumpfverdampfer der Argonsäule als Anwärmgas zuführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man den vierten sauerstoffangereicherten Strom der Niederdrucksäule zuführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man den ersten argonangereicherten Strom (**33**, **41**) aus der Niederdrucksäule in flüssiger Form abzieht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem man die Niederdrucksäule bei einem Druck zwi-

schen 3 und 7 bar betreibt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem man den ersten argonangereicherten Strom (**41**) aus dem Sumpf der Niederdrucksäule abzieht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem man den dritten sauerstoffangereicherten Strom und/oder den zweiten argonangereicherten Strom und/oder den vierten sauerstoffangereicherten Strom als Produkte abzieht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der dritte und/oder vierte sauerstoffangereicherte Strom mindestens 95 Mol-% Sauerstoff enthält und der zweite argonangereicherte Strom mindestens 95 Mol% Argon enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem man den ersten argonangereicherten Strom (**33, 41**) höchstens 5 theoretische Böden über dem Sumpf der Niederdrucksäule abzieht und den vierten sauerstoffangereicherten Strom als Produkt abzieht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem der vierte sauerstoffangereicherte Strom mindestens 95 Mol-% Sauerstoff enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem man dem Kopfkondensator der Argonsäule stickstoffangereicherte Flüssigkeit vom Kopf der Niederdrucksäule zuführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem man dem Kopfkondensator der Argonsäule stickstoffangereicherte Flüssigkeit vom Kopf der Hochdrucksäule zuführt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem man als Anwärmgas für den Sumpfverdampfer der Niederdrucksäule stickstoffangereichertes Gas aus der Hochdrucksäule oder Luft verwendet.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem man aus der Niederdrucksäule sauerstoffangereicherte Ströme unterschiedlicher Reinheit abzieht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem man die Niederdrucksäule bei einem Druck von mehr als 2 bar betreibt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem man die Niederdrucksäule bei einem Druck von mehr als 4 bar betreibt.

17. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem man die Argonsäule bei einem niedrigeren Druck als die Niederdrucksäule, vorzugsweise bei einem um mindestens 0,5 bar unter dem Druck der Niederdrucksäule liegenden Druck, betreibt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, bei dem die Mitteldrucksäule einen Sumpfverdampfer aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem man dem Sumpfverdampfer ein stickstoffangereichertes Gas aus der Hochdrucksäule zuführt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, bei dem man mindestens einen Teil des zweiten stickstoffangereicherten Fluids vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule zumindest teilweise verdampft oder unterkühlt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, bei dem man mindestens einen Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule zumindest teilweise verdampft oder unterkühlt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, bei dem die Mitteldrucksäule einen Kopfkondensator aufweist und man dem Kopfkondensator mindestens einen Teil des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids zuführt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, bei dem man der Mitteldrucksäule Luft zuführt.

24. Vorrichtung zur Zerlegung von Luft durch Tieftemperaturdestillation, enthaltend eine Hochdrucksäule (**101**), eine Mitteldrucksäule (**102**), eine Niederdrucksäule (**103**) mit einem Sumpfverdampfer (**8**) und eine Argonsäule (**104**) mit einem Kopfkondensator (**27**) und einem Sumpfverdampfer (**23**), eine Leitung zum Zuführen von Luft zur Hochdrucksäule, eine Leitung zum Zuführen von mindestens einem Teil einer ersten sauerstoffangereicherten Flüssigkeit von der Hochdrucksäule zur Mitteldrucksäule, eine Leitung zum Zuführen eines zweiten sauerstoffangereicherten Fluids vom Sumpf der Mitteldrucksäule zur Niederdrucksäule, eine Leitung zum Zuführen eines zweiten stickstoffangereicherten Fluids vom Kopf der Mitteldrucksäule zur Niederdrucksäule oder zum Kopfkondensator der Argonsäule, eine Leitung zum Zuführen eines Anwärmgases zum Sumpfverdampfer der Niederdrucksäule, eine Leitung zum Abziehen eines dritten sauerstoffangereicherten Fluids aus der Niederdrucksäule, eine Leitung zum Zuführen einer stickstoffangereicherten Flüssigkeit von der Hochdrucksäule zur Niederdrucksäule, eine Leitung zum Zuführen eines ersten argonangereicherten Stroms von der Niederdrucksäule zur Argonsäule, eine Leitung zum Abziehen eines zweiten argonangereicherten Stroms aus der Argonsäule und eine Leitung zum Abziehen eines vierten sauerstoffangereicherten Stroms aus der Argonsäule, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Leitung zum Zuführen eines dritten stickstoffangereicherten Stroms von der Niederdrucksäule (**103**) zum Sumpfverdampfer (**23**) der Argonsäule enthält.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24 mit einem Verdichter (**81**) zum Verdichten des dritten stickstoffangereicherten Stroms vor der Zufuhr zum Sumpfverdampfer der Argonsäule.

26. Vorrichtung nach Anspruch 24 mit einer Leitung zum Zuführen einer stickstoffangereicherten Flüssigkeit vom Kopf der Niederdrucksäule zum Kopfkondensator der Argonsäule.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 26, worin die Leitung zum Abziehen des ersten argonangereicherten Stroms mit dem Sumpf der Niederdrucksäule verbunden ist.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 27 mit einer Leitung zum Zuführen des vierten sauerstoffangereicherten Stroms zu einer Zwischenstelle der Niederdrucksäule.

29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 28 mit einer Einrichtung zum Druckbeaufschlagen mindestens einer aus der Argonsäule oder der Niederdrucksäule abgezogenen sauerstoffangereicherten Flüssigkeit.

30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 29 mit Leitungen zum Abziehen von sauerstoffangereicherten Strömen unterschiedlicher Reinheit aus der Niederdrucksäule.

31. Vorrichtung nach Anspruch 24 bis 30, worin die Leitung zum Abziehen des ersten argonangereicherten Stroms (**41**) mit einem Zwischenniveau der Niederdrucksäule verbunden ist.

32. Vorrichtung nach Anspruch 24 bis 31 mit einer Einrichtung (**83**) zum zumindest teilweisen Verdampfen oder Unterkühlen der zweiten stickstoffangereicherten Flüssigkeit vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule.

33. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 32 mit einer Einrichtung (**83**) zum zumindest teilweisen Verdampfen oder Unterkühlen der zweiten sauerstoffangereicherten Flüssigkeit vor der Zufuhr zur Niederdrucksäule.

34. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 33, worin die Mitteldrucksäule einen Sumpfverdampfer aufweist.

35. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 34 mit einer Einrichtung zum Zuführen eines stickstoffangereicherten Gases von der Hochdrucksäule zum Sumpfverdampfer der Mitteldrucksäule.

36. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 35, worin die Mitteldrucksäule einen Kopfkondensator aufweist.

37. Vorrichtung nach Anspruch 36 mit einer Einrichtung zum Zuführen mindestens eines Teils des zweiten sauerstoffangereicherten Fluids zum Kopfkondensator der Mitteldrucksäule.

38. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 37 mit einer Einrichtung zum Zuführen von Luft zur Mitteldrucksäule und/oder zur Niederdrucksäule.

39. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 24 bis 38 mit einer Einrichtung zum Entspannen des ersten argonangereicherten Stroms, der von der Niederdrucksäule der Argonsäule zugeführt wird.

40. Vorrichtung nach Anspruch 39, worin es sich bei der Entspannungseinrichtung um ein Ventil handelt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen









