

4/2      300001214 AB

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorläufig geheim

Unser Zeichen: O.Z. 14840.

Ludwigshafen/Rh., den 1. Juli 1944. Z/K.

## Verfahren zur Gewinnung von flüssigem Sauerstoff neben Gasen bei der Luftzerlegung.

Die Luftzerlegungsanlagen, in denen die Tiefkühlung und die Zerlegung der Luft in ihre Einzelbestandteile durchgeführt wird, gestatten entweder die gleichzeitige Gewinnung von flüssigem Sauerstoff und gasförmigem Stickstoff, der durch Sauerstoff verunreinigt ist, oder aber die gleichzeitige Gewinnung von technisch reinem Sauerstoffgas und technisch reinem Stickstoffgas. Bei Anlagen der letzteren Art werden zwar auch geringe Mengen der Zerlegungsprodukte, z.B. Sauerstoff, in flüssiger Form abgezogen; diese Entnahme erfolgt jedoch lediglich, um eine Anreicherung an Fremdbestandteilen, z.B. von Acetylen in dem flüssigen Sauerstoff, zu vermeiden, und spielt für die technische Gewinnung von flüssigem Sauerstoff wegen ihrer geringen Menge keine Rolle.

Will man flüssigen Sauerstoff in grösseren Mengen aus Anlagen abziehen, die für die Gewinnung gasförmiger Zerlegungsprodukte eingerichtet sind, so ergeben sich bei Anlagen, die mit periodisch umschaltbaren Kältespeichern versehen sind und bei denen der Hauptteil der Kälteverluste mittels einer Entspannungsturbine unter Leistung äusserer Arbeit gedeckt wird, erhebliche Schwierigkeiten. Derartige Anlagen haben eine beträchtliche Bedeutung erlangt, weil infolge der schon bei niedrigen Drucken günstigen Wärmeübertragungsverhältnisse der Kältespeicher die Anwendung einer bei niedrigen Drucken arbeitenden Entspannungsturbine zur Deckung des Hauptteils der Kälteverluste möglich ist.

Bei der meistens gewählten Ausführungsform wird ein Teil des in der Vorzerlegungssäule gewonnenen Stickstoffs, etwa 5 bis 15 % der Zerlegungsluft, am Kopf dieser Säule entnommen und nach Erwärmung im Gegenstrom zu einer geringen Menge Hoch-

druckluft, etwa 6 bis 8 % der Zerlegungsluft, die zur Deckung des Spitzenkältebedarfes dient, in einer Entspannungsturbine entspannt. Der aus der Drucksäule entnommene Stickstoff geht dabei für die Berieselung der oberen Säule verloren. Das ist so lange kein Nachteil, wie das für die Rektifikation erforderliche günstigste Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Dämpfen nicht unterschritten wird; im anderen Fall aber, nämlich bei Entnahme einer Stickstoffmenge von mehr als 8 bis 10 % der Zerlegungsluft, wird der aus der oberen Säule abziehende Stickstoff nur noch unvollkommen von Sauerstoff gereinigt. Bei Entnahme grösserer Stickstoffmengen wird der gewonnene Stickstoff sehr schnell sauerstoffreicher; die Sauerstoffausbeute, d.h. das Verhältnis von gewonnenem Sauerstoff zu dem in der Zerlegungsluft enthaltenen Sauerstoff, wird also schlechter.

Sollen in einer solchen Anlage grössere Kälteverluste gedeckt werden, wie sie z.B. bei der Entnahme grösserer Mengen flüssigen Sauerstoffs auftreten, so wird infolge der höheren Beaufschlagung der Entspannungsturbine und der dadurch bedingten Verringerung der Berieselungsflüssigkeit der abziehende Stickstoff schnell so sauerstoffreich und die Sauerstoffausbeute so schlecht, dass das Verfahren unwirtschaftlich ist.

Der Energiebedarf für den als Nebenprodukt erzeugten flüssigen Sauerstoff wird auf diese Weise wesentlich grösser als bei einer Anlage zur alleinigen Erzeugung flüssigen Sauerstoffs. Da ein wesentlicher Teil des mit der Zerlegungsluft eingebrachten Sauerstoffs mit dem abziehenden Stickstoff verlorengeht, geht auch die Erzeugung gasförmigen Sauerstoffs weiter zurück, als der entnommenen Menge gasförmigen Sauerstoffs entspricht.

Es wurde nun gefunden, dass man die angeführten Nachteile vermeiden und auch aus für die Gewinnung gasförmiger Zerlegungsprodukte eingerichteten Luftzerlegungsanlagen mit periodisch umschaltbaren Kältespeichern, bei denen der Hauptteil der Kälteverluste mittels einer Entspannungsturbine unter Leistung äusserer Arbeit gedeckt wird, neben den gasförmigen Zerlegungsprodukten in unveränderter Menge und Reinheit gleichzeitig auch flüssigen Sauerstoff gewinnen kann, wenn man in die Luftzerlegungsanordnung zusätzliche Hochdruckluft, die mittels einer von der Luftzerlegungsanlage unabhängigen Kältequelle vorgekühlt ist, unter Entspannung

oder schon entspannt einführt, gemeinsam mit der übrigen zu zerlegenden Luft zerlegt und aus der Vorrichtung gasförmige Zerlegungsprodukte und flüssigen Sauerstoff abzieht. Die praktische Ausführung des Verfahrens kann z.B. in der Weise erfolgen, dass man in die Vorrichtung Luft einführt, die in einer Entspannungsmaschine von hohem Druck, z.B. 200 at, auf den Druck der Zerlegungskolonne entspannt worden ist. Dieselbe Wirkung wird erzielt, wenn man in die Zerlegungskolonne Hochdruckluft entspannt, die vorher in einem Wärmeaustauscher im Gegenstrom gegen Luft vorgekühlt wurde, die in einer Kolbenentspannungsmaschine entspannt worden ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass das zur Schmierung der Entspannungsmaschine benutzte Öl nicht in die Zerlegungskolonne gelangen kann. Möglich ist auch die Einführung von Luft beliebigen Druckes in mehr oder weniger verflüssigtem Zustand, die vorher in einem stufenweisen Abkühlungsverfahren vorgekühlt, von höherem Druck entspannt und so teilweise verflüssigt wurde.

Die wirtschaftlichen Vorteile des neuen Verfahrens sind beträchtlich. Wenn z.B. aus einer für die Gewinnung gasförmiger Zerlegungsprodukte gebauten Anlage mit umschaltbaren Kältespeichern und Entspannungsturbine 10 % des Sauerstoffs in flüssigem Zustand entnommen werden sollen, und wenn die dafür erforderliche Kälte durch stärkere Beaufschlagung der Entspannungsturbine erzeugt wird, ~~in der ein Teil des in der Vorzerlegungssäule gewonnenen Stickstoffs entspannt wird,~~ so beträgt der Energiebedarf je kg des abzugebenden flüssigen Sauerstoffs über 2,5 kWh. Wenn aber derselben Anlage die zusätzliche Kälte mit Hochdruckluft zugeführt wird, die in einem Gegenstromwärmeaustauscher durch die entspannte Luft einer Entspannungsmaschine vorgekühlt wurde, so beträgt der Energiebedarf weniger als 1,5 kWh je kg flüssigen Sauerstoffs.

Ein Ausführungsbeispiel des neuen Verfahrens sei an Hand der Zeichnung näher erläutert: A, B, C, D bedeuten Kältespeicher, die in bekannter Weise wechselseitig betrieben werden, F eine Zweisäulen-Luftzerlegungsvorrichtung, in der K den Hauptkondensator darstellt, G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> Gegenstromwärmeaustauscher und E<sub>1</sub> eine Entspannungsturbine. Die zu zerlegende, auf etwa 45 atü verdichtete Luft tritt durch die Leitung a in die Kältespeicher A, B, C, D ein und wird in ihnen bis nahezu auf Verflüssigungstemperatur abgekühlt. Durch die Leitung b tritt sie in die untere Säule der Zerlegungsvorrichtung F ein, in der sie rektifiziert wird. Ausserdem wird eine

bestimmte Menge auf 150 bis 200 at verdichteter, von Wasser und Kohlendioxyd befreiter Luft durch die Leitung c über die Wärmeaustauscher  $G_1$  und  $G_2$  und durch das Entspannungsventil  $v_1$  in die untere Rektifikationssäule entspannt. Die kalten Zerlegungsprodukte, Sauerstoff und Stickstoff, werden durch die Leitungen d für

Stickstoff und e für Sauerstoff in die Kältespeicher A, B, C, D geführt, aus denen sie nach Abgabe ihrer Kälte durch die Leitungen f und g entweichen. Ein Teil des reinen, gasförmigen Stickstoffs vom Kopf der unteren Rektifiziersäule wird dem Kondensator K entnommen und durch die Leitung i dem Gegenstromwärmeaustauscher  $G_2$  zugeführt, in dem die ankommende Hochdruckluft tiefgekühlt wird. Der aus dem Wärmeaustauscher  $G_2$  austretende Stickstoff wird in der Turbine  $E_1$  unter Leistung äusserer Arbeit entspannt. Ein Teil dieses Stickstoffs gelangt durch die Leitung h zum Gegenstromaustauscher  $G_1$  und dient zur Vorkühlung der Hochdruckluft. Der übrige Teil des aus der Entspannungsturbine  $E_1$  austretenden Stickstoffs geht durch die Leitung  $i_1$  und vereinigt sich mit dem aus dem Kopf der Kolonne durch die Leitung d entweichenden reinen Stickstoff. Der Gesamtstickstoff durchströmt abwechselnd einen der Kältespeicher A und B.

Ausser dem durch die Leitung e austretenden gasförmigen Sauerstoff wird ein Teil des reinen Sauerstoffs in flüssiger Form aus dem Kondensator K durch die Leitung k mit dem Entspannungsventil  $v_2$  entnommen. Zur Deckung der dadurch eintretenden Kälteverluste dient die folgende zusätzliche Anordnung. Von Wasser und Kohlendioxyd befreite Hochdruckluft von demselben Druck wie die durch Leitung c über die Wärmeaustauscher  $G_1$  und  $G_2$  zugeführte Luft wird auf etwa  $-40^\circ$  vorgekühlt und durch die Leitung l teilweise einer Expansionsmaschine  $E_2$  zugeführt, die in diesem Falle als Kolbenentspannungsmaschine ausgebildet ist. Der andere Teil der Hochdruckluft gelangt zu einem Gegenstromkälteauswechsler  $G_3$ , in dem er durch die aus der Entspannungsmaschine austretende, durch die Entspannung noch weiter abgekühlte Luft indirekt gekühlt wird. Die auf diese Weise tiefgekühlte Hochdruckluft wird durch die Leitung m mit der im Gegenstromkälteauswechsler  $G_2$  abgekühlten Hauptmenge der Hochdruckluft vereinigt und gemeinsam mit ihr durch das Entspannungsventil  $v_1$  der unteren Säule zugeführt. Die aus der Entspannungsmaschine  $E_2$  austretende entspannte Luft, die ihre Kälte in dem Kälteauswechsler  $G_3$  abgegeben hat, tritt durch die Leitung n ins Freie.

Durch Einführung der Hochdruckluft, die im Wärmeaustauscher  $G_3$  tiefgekühlt worden ist, in die Zerlegungsvorrichtung, wo sie an der Rektifikation teilnimmt, wird ein Rückgang der Menge der erzeugten gasförmigen Zerlegungsprodukte vermieden, der sonst mindestens der entnommenen Flüssigkeitsmenge entsprechen würde.

Patentanspruch.

Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von flüssigem Sauerstoff neben gasförmigen Luftzerlegungsprodukten aus für die Gewinnung von gasförmigen Zerlegungsprodukten eingerichteten Luftzerlegungsanlagen mit periodisch umschaltbaren Kältespeichern, bei denen der Hauptteil der Kälteverluste mittels einer Entspannungsmaschine unter Leistung äusserer Arbeit gedeckt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzliche Hochdruckluft, die mittels einer von der Luftzerlegungsanlage unabhängigen Kältequelle vorgekühlt worden ist, in die Luftzerlegungsvorrichtung einführt, gemeinsam mit der übrigen zu zerlegenden Luft zerlegt und aus der Vorrichtung gasförmige Zerlegungsprodukte und flüssigen Sauerstoff abzieht.

I. G. FARENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

