



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 26 462 T2** 2004.01.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 774 634 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 26 462.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 308 057.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **06.11.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.03.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.01.2004**

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

F25J 3/04

(30) Unionspriorität:

9523573 17.11.1995 GB

(73) Patentinhaber:

The BOC Group plc, Windlesham, Surrey, GB

(74) Vertreter:

Fleuchaus & Gallo, 86152 Augsburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(72) Erfinder:

**Paige, Catharine Sarah, Ascot, Berkshire, SL5
8PF, GB**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Gas**

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 bezieht sich auf die Herstellung von atembaren lebensunterstützenden Gasgemischen zur Verwendung in kryogenen Kühlgeräten.

[0002] Wenn kryogene Flüssigkeiten wie beispielsweise Stickstoff als Kältemittel verwendet werden, besteht immer eine damit verbundene Erstickungsgefahr, wenn Menschen in einen Bereich eintreten, der eine hohe Konzentration an der verdampften Flüssigkeit enthält. Wenn alternativ flüssiger Sauerstoff verwendet würde, besteht die Gefahr einer gesteigerten Brennbarkeit. Infolgedessen ist die Verwendung eines Kryogens, das, wenn es verdampft ist, atembar und lebensunterstützend ist, und kein erhöhtes Brandrisiko bedeutet, eindeutig wünschenswert. Solche Kryogene sind bekannt, aber gegenwärtige Herstellungsverfahren bringen zahlreiche Probleme. Beispielsweise werden Gemische oftmals in einem Chargenverfahren hergestellt, in dem die reinen Komponenten nach Gewicht gemischt werden, was innewohnende Probleme der Genauigkeit der Gemischzusammensetzung und der Sicherstellung mit sich bringt, dass ein ausreichendes Mischen stattgefunden hat.

[0003] Die DE-A-20 24 397 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung kryogener Flüssigluft, aber ohne irgendeine Angabe der Notwendigkeit, die Zusammensetzung der Luft einzustellen.

[0004] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines atembaren, lebensunterstützenden kryogenen Flüssigkeitsgemischs zu schaffen, welches die oben erwähnten Probleme verringert und möglicherweise eliminiert.

[0005] Infolgedessen beinhaltet die vorliegende Erfindung ein kontinuierliches oder im wesentlichen kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines kryogenen Flüssigkeitsgemischs einer Zusammensetzung, die, wenn sie verdampft ist, atembar und lebensunterstützend ist, mit den Schritten nach Patentanspruch 1.

[0006] Bei einer Ausführungsart umfaßt das Mischgas einen Teil der verdichteten, an Feuchtigkeit und Kohlendioxid verringerten natürlichen Luft, die so behandelt worden ist, dass mindestens ein Teil des Sauerstoffs daraus entfernt worden ist.

[0007] Bei einer alternativen Ausführungsart umfaßt das Mischgas eine andere Stickstoffquelle als die verdichtete, an Feuchtigkeit und Kohlendioxid verringerte natürliche Luft.

[0008] Vorteilhafterweise umfaßt das Verfahren den Schritt der Überwachung der Sauerstoffkonzentration des Produktgemischs und des Beimischens des Mischgases entsprechend der überwachten Sauerstoffkonzentration.

[0009] Vorzugsweise wird das Produktgemisch auf eine unterkühlte Temperatur abgekühlt.

[0010] Vorteilhafterweise umfaßt der Abkühlungsschritt den Schritt des Hindurchleitens des Produkt-

gases durch einen Wärmetauscher und des Wärmeaustauschs mit einem Quantum eines kryogenen Kühlmittels.

[0011] Das Verfahren kann den Schritt der Steuerung der Strömung des genannten Produktgemischs entsprechend einem abschließenden Produktbedarf enthalten.

[0012] Vorteilhafterweise umfaßt das Verfahren den Schritt des Überwachens der Temperatur des Produktgases nach dem Kühlschritt und der Steuerung der Strömung des genannten kryogenen Kühlmittels, um die Endtemperatur des Produktgemischs innerhalb eines gegebenen Temperaturbereichs zu halten.

[0013] Zweckmäßigerweise umfaßt die Quelle natürlicher Luft eine Lufttrenneinrichtung.

[0014] Zweckmäßigerweise umfaßt das genannte Mischgas Stickstoff aus einer Lufttrenneinrichtung.

[0015] Alternativ dazu umfaßt das Mischgas verdampften Flüssigstickstoff unter Druck.

[0016] Zweckmäßigerweise umfaßt das kryogene Kühlmittel Stickstoff aus einer kryogenen Lufttrenneinrichtung.

[0017] Vorteilhafterweise könnte das Mischgas das verdampfte kryogene Kühlmittel enthalten.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird nun mehr im einzelnen lediglich beispielshalber unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen beschrieben, in denen zeigt:

[0019] **Fig. 1** eine schematische Darstellung einer zur Ausführung der vorliegenden Erfindung geeigneten Apparatur,

[0020] **Fig. 2** eine schematische Darstellung einer zur Erzeugung der gewünschten Gasströme zum Einleiten in die Apparatur nach **Fig. 1** geeigneten Einrichtung und

[0021] **Fig. 3** die Integration der vorliegenden Erfindung in eine kommerzielle Lufttrenneinheit (ASU).

[0022] Gemäß **Fig. 1** weist eine Apparatur **10** zur Erzeugung eines atembaren lebensunterstützenden kryogenen Gases eine Quelle von natürlicher Luft **A** und Stickstoff **N**, Kühlmittel **12** zum Kondensieren eines Gemischs der Gase, und Speichermittel **14** für die zeitweilige Speicherung des Kondensats vor Verwendung desselben auf. Zu der Apparatur zuzuführende Luft **A** wird zuerst behandelt, um durch Entfernen im wesentlichen sämtlicher Feuchtigkeit und sämtlichen Kohlendioxids hieraus und Verdichten derselben in einer dem Fachmann bekannten Weise behandelte natürliche Luft zu bilden. Falls notwendig, kann auch ein besonderer Filtrierschritt angewendet werden. Ein typisches Beispiel einer zur Ausführung dieses Prozessschritts geeigneten Apparatur umfaßt eine Reihenanzahl, wie sie schematisch in **Fig. 1** gezeigt und durch die Bezugszahl **24** bezeichnet ist und in Reihenanzahl ein Standardfilter **16**, einen Verdichter **18** und ein Separatorsystem **20** umfaßt, wie es zur Vorbehandlung normaler atmosphärischer Luft (durch Entfernen von Wasserdampf und Kohlendioxid hieraus), die zu einer Lufttrenneinheit (ASU) zugeführt wird, eingesetzt werden. Tatsächlich kann

dieser Vorproduktions-Verfahrensschritt durch eine solche Anordnung ausgeführt werden, wenn sie dafür bemessen ist, Luft sowohl für die vorliegende Erfindung als auch eine Standard-Lufttrenneinheit zur Verfügung zu stellen. Einzelheiten der Integration der vorliegenden Apparatur **10** mit einer Standard-ASU **22** werden später hier noch beschrieben.

[0023] Alternativ kann die Anordnung **24** für den einzigen Zweck der Zufuhr von verdichteter, CO₂ – und feuchtigkeitsfrei behandelte natürlicher Luft **A** zur vorliegenden Apparatur **10** vorgesehen sein. Eine noch weitere Alternative ist in **Fig. 2** dargestellt, aus der hervorgeht, dass Ströme **A** und **N** durch Filtern natürlicher Luft in einem Filter **26**, Verdichten derselben im Verdichter **28** und Leiten zu einer ersten Filtereinrichtung **30** zum Abscheiden von CO₂ und H₂O vor dem Aufteilen der Strömungen erzeugt werden können, so dass ein Teil zu einer weiteren Trenneinrichtung **31** zum Abscheiden mindestens eines Teils des Sauerstoffs hieraus und folglich zum Erzeugen des Stroms **N** geleitet wird. Solche Trenneinrichtungen **30**, **31** können einfache Membran- oder Adsorptionsgeräte sein, wie auf dem Fachgebiet bekannt ist und deshalb hier nicht weiter beschrieben zu werden braucht. Es bieten sich auch weitere Möglichkeiten an, z. B. kann der Strom **N** durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff erzeugt werden, der als Produkt oder als Nebenprodukt eines anderen, damit zusammenhängenden oder nicht zusammenhängenden Prozesses erzeugt wird. Ein solches Beispiel dieser Alternative ist in **Fig. 3** dargestellt, die im einzelnen hier noch später erörtert wird.

[0024] Wie man sieht, bezweckt die vorliegende Erfindung die Schaffung einer kryogenen Flüssigkeit mit einer Sauerstoffkonzentration, die nicht wesentlich höher und vorzugsweise niedriger als diejenige von natürlicher Luft ist und deshalb keine Brandgefahr darstellt. Folglich ist klar, dass der Strom **N**, während er als Stickstoffstrom beschrieben wird, die Funktion hat, die Sauerstoffkonzentration natürlicher Luft **A** zu verdünnen und selbst auch noch andere Komponenten als Stickstoff enthalten kann. Solange die anderen vorhandenen Komponenten für den Benutzer keine weitere Gefahr darstellen, kann ihre Anwesenheit toleriert werden. Infolgedessen kann das Mischgas **N** im wesentlichen reiner Stickstoff oder ein stickstoffreiches Gemisch von Gasen sein.

[0025] Es wird nun noch einmal auf **Fig. 1** Bezug genommen, wonach die Ströme **A** und **N** durch Absperrventile **V_A** und **V_G** geleitet werden, bevor sie in einem Verhältnis miteinander gemischt werden, das durch den Strömungsdurchsatz des Stickstoffs durch ein Strömungssteuerventil **VB** bestimmt wird, um dadurch ein gasförmiges Produktgemisch **P_G** typischerweise bei etwa 286 K und 3,5 bar (relativ) zu erzeugen. Nach dem Mischen wird das Gemisch **P_G** längs einer Zufuhrleitung **30** geleitet, in der strömungstechnisch in Reihe geschaltet ein Strömungsanzeiger/Regler **32**, ein Sauerstoffanalyseregler **34**, ein Entlüfteventil **V_E** und ein Steuerventil **V_F** angeordnet

sind. Ein Hoch/Niedrig-Analyseschalter **36** ist betriebsmäßig mit dem Sauerstoffanalysator/Regler **34** verbunden, um die Betätigung der Ventile **V_E** und **V_F** an seinem Einlaß einzuleiten. Im Betrieb wird die Strömung des Produktgemischs **P_G** durch die Apparatur **10** durch Betätigung eines Ventils **V_C** so gesteuert, dass der gewünschte Strömungsdurchsatz aus dem Kühler **12** austreten kann. Der Strömungsanzeiger/Regler **32**, der über eine Leitung **38** betriebsmäßig mit dem Ventil **VC** verbunden ist, dient zum Erfassen des Strömungsdurchsatzes des Produktgemischs **P_G** durch die Leitung **30** und steuert auch die Ventile **V_A**, **V_B** und **V_G**, um ein Anpassen des Produktzufuhrdurchsatzes an den Abgabebedarf zu bewirken. Unter normalen Betriebsbedingungen wird die Sauerstoffkonzentration des Produktgemischs durch den Sauerstoffanalyseregler **34** überwacht, der das Ventil **V_B** steuert, um das Verhältnis der natürlichen Luft **A** zum Mischgas **N** in dem Zufuhrgas zu verändern. Falls der Sauerstoffprozentsatz außerhalb vorgegebener Grenzen fällt, betätigt der Hoch/Niedrig-Sauerstoffanalyseschalter **36** die Steuerung über die Ventile **V_E** und **V_F** so, dass die Zufuhr eines defekten Produkts aus dem Kühler verhindert wird, indem das defekte Produkt über das Ventil **V_E** entlüftet wird. Der Strömungssteuerschritt kann zeitweilig während des Entlüftens von defektem gasförmigem Produkt **P_G** übersteuert werden.

[0026] Im normalen Betrieb wird Produktgas **P_G** in den Kühler **12** geleitet, der beispielsweise die Form eines kryogenen Wärmetauschers hat, und wird mit einem kryogenen Kühlmedium **C_F** typischerweise bei etwa 79K und 2 bar (relativ) Wärme ausgetauscht, wodurch das Produktgas verflüssigt wird. Nach dem Verflüssigen wird das flüssige Produktgas **P_L** durch eine Auslassleitung **33** zu einem Flüssigproduktpuffer **14** über ein weiteres Reinheitssteuersystem **40** geleitet, das die Zufuhr irgendwelchen defekten flüssigen Produkts zum Puffer **14** verhindert. Das Reinheitssteuersystem **40** umfaßt zweckmäßigerweise einen weiteren Sauerstoffanalysator **42** und Ventile **V_p** und **V_w**, die im Betrieb zusammen bewirken, dass eine Flüssigkeitsströmung zum Puffer **14** zugelassen oder gesperrt wird, je nach Notwendigkeit. Nicht spezifikationsgemäße Flüssigkeit kann über das Ventil **V_w** in die Atmosphäre entlüftet oder zur Beseitigung nach einer von einer Mehrzahl von Möglichkeiten geleitet werden.

[0027] Während man erkennen wird, dass das Kühlmedium **C_F** irgendeines aus einer Mehrzahl von Medien mit ausreichend niedriger Temperatur sein kann, um die Verflüssigung des Produktgases zu erleichtern, hat es sich gezeigt, dass Abfall- oder Produktstickstoff aus einer kryogenen Lufttrennanlage **22** für diesen Zweck besonders geeignet ist. Flüssiger Stickstoff hat ausreichende Kühlkapazität, um ein signifikantes Maß an Produktunterkühlung zu bewirken, was extrem wünschenswert ist, wenn das Produkt über irgendeine Zeitdauer gespeichert werden soll. Außerdem erleichtert seine hohe Kühlkapazität

die Produktion des Produkts mit einer etwas höheren Rate, als dies bei manchen alternativen Kühlsystemen erreichbar wäre. Der flüssige Stickstoff L_N kann von einem Flüssigkeitsspeicher **52** oder einem Verflüssiger zugeführt werden und wird typischerweise bei etwa 79K und 2 bar (relativ) zum Kühler **12** geleitet. Ein Strömungssteuerventil V_D ist in der Einlassleitung **54** vorgesehen und dient zum Zulassen oder Sperren der Strömung von Kühlstickstoff in Abhängigkeit von Signalen von einem Regler **56**, der betriebsmäßig mit einem Differenzdruckmonitor **64** zum Empfangen von Pegelsignalen verbunden ist, der zum Überwachen des Pegels der Kühlflüssigkeit im Siedekanal des Kühlers **12** positioniert ist, der mit etwa vertikalen Durchgangskanälen ausgebildet ist. Der Einstellpunkt des Pegelreglers wird durch ein Temperatursignal vom Temperaturmonitor **58** bestimmt, der zur Überwachung der Temperatur des Produkts P_L positioniert ist, während dieses aus dem Wärmetauscher **12** austritt. Die Steuerung wird so durchgeführt, dass der Pegel und dadurch der Strömungsdurchsatz von Kühlmedium gesteigert wird, wenn die Temperatur des Produkts P_G über einen vorgegebenen Pegel ansteigt. Zusätzliche Steuereinrichtungen können einen Signalwähler **62** umfassen, der eine Strömungsverminderung bewirkt, wenn das Kühlmedium den Kühler mit einer Temperatur unterhalb eines vorgegebenen Werts verlässt, was durch den Temperaturmonitor **60** erfaßt wird, der zum Überwachen der Temperatur des Kühlmediums beim Verlassen des Wärmetauschers **12** positioniert ist, und können ein Niedrigpegel-Schaltssystem umfassen, das den Pegelsender **64** aufweist, der den Flüssigkeitspegel auf der Kühlmedienseite des Wärmetauschers **12** überwacht und mit einem Niedrigpegel-Schaltgerät **66** betriebsmäßig verbunden ist, welches die Ventile V_A bis V_D einschließlich dem Abschalten der Temperatur steuern, falls der Kühlflüssigkeitspegel im Siedekanal des Kühlers unter einen vorgegebenen Wert abfallen sollte. Ein weiteres Sicherheitsmerkmal in Form eines Niedertemperaturfühlers **68** kann vorgesehen und betriebsmäßig mit dem Ventil V_D zu dessen Steuerung verbunden sein, falls die Temperatur des verbrauchten Kühlmediums C_F unter einen vorgegebenen Wert abfallen sollte, was einen Systemfehler indiziert. Ein manuell betätigter Schalter **70** kann ebenfalls vorgesehen sein, um eines oder beide dieser Systeme zu übersteuern und die Steuerung der Strömung des Kühlmediums C_F zu übernehmen. Abfallkühlmittel C_F wird zur Entsorgung oder zur weiteren Verwendung durch eine Leitung **72** und einen Strömungsanzeiger **74** geleitet. Wenn Flüssigstickstoff als Kühlmedium verwendet wird, kann das Abgas, das typischerweise auf 276K und atmosphärischem Druck ist, im Verdichter **76** verdichtet und als Quelle des stickstoffreichen Gases N verwendet werden. Die in **Fig. 1** gezeigte Apparatur umfaßt auch ein Überdruckventil **77**, mehrere Rückschlagventile **78**, und Temperaturanzeiger **79** und **80**, die Temperatur des Gasgemischs bzw. die

Temperatur des Flüssigstickstoffs stromauf ihrer jeweiligen Eintritte in den Kühler **12** anzeigen.

[0028] Es wird nun auf **Fig. 3** Bezug genommen, aus welcher klar ist, dass die vorliegende Erfindung sich auch zur Integration in eine kommerzielle ASU geeigneter Größe eignet, um einen Überschuß an behandelter Luft **A** und Stickstoffprodukt oder Stickstoffnebenprodukt bereitzustellen, welches das Kühlmedium C_F der vorliegenden Erfindung bildet und möglicherweise auch die Quelle des Mischgases N bildet. Die Integration ist ziemlich einfach und erfordert die Wahl des Luftfilters **126**, des Verdichters **128**, und der CO_2/H_2O -Abscheiderstufen **130** mit ausreichender Kapazität zur Bereitstellung vorbehandelter Luft sowohl zur ASU **22** als auch zum Lufteinlaß **A** der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise wird die ASU zur Erzeugung von Sauerstoffprodukt **150** betrieben, und der Stickstoff **52** wird zur Verwendung als Kühlmedium C_F der vorliegenden Erfindung abgeleitet. Es ist jedoch klar, dass man immer noch die vorliegende Erfindung auch noch mit einer ASU integrieren kann, die für die Produktion eines Stickstoffprodukts ausgelegt ist. Jedoch ist dann klar, dass ein gewisser Verlust an Produkt auftritt. Weitere Merkmale der in **Fig. 3** gezeigten Apparatur sind die gleichen wie in **Fig. 1** und mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet, wie sie auch dort verwendet sind.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches oder im wesentlichen kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines kryogenen flüssigen Gemischs einer Zusammensetzung, die, wenn sie verdampft wird, atembar und lebensunterstützend ist, mit folgenden Schritten:
 Verdichten eines Quantums natürlicher Luft,
 Entfernen im wesentlichen sämtliche etwa vorhandene Feuchtigkeit aus der natürlichen Luft,
 Entfernen im wesentlichen sämtliches etwa vorhandenes Kohlendioxid aus der natürlichen Luft,
 Bereitstellen eines Quantums Mischgas, das Stickstoff in einem Anteil enthält,
 der größer als derjenige in natürlicher Luft ist,
 Zumischen eines Teils des Mischgases zu mindestens einem Teil der verdichteten, an Feuchtigkeit und Kohlendioxid verringerten natürlichen Luft, um ein Produktgemisch mit einer Sauerstoffkonzentration zwischen 14% und 20% zu erhalten, und
 Abkühlen des Produktgemischs auf eine kryogene Temperatur, um das Produktgemisch zu verflüssigen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Mischgas einen Teil der verdichteten, an Feuchtigkeit und Kohlendioxid verringerten natürlichen Luft enthält, die zum Abscheiden mindestens eines Teils des Sauerstoffs hieraus behandelt worden ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, mit dem Schritt des Überwachens der Sauerstoffkonzentration des Produktgemischs und Zumischen des Misch-

gases entsprechend der überwachten Sauerstoffkonzentration.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Produktgemisch auf eine unterkühlte Temperatur abgekühlt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, einschließlich des Schritts der Steuerung der Strömung des genannten Produktgemischs entsprechend einem Endprodukt bedarf.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Abkühlschritt den Schritt des Hindurchleitens des Produktgases durch einen Wärmetauscher in Wärmeaustausch mit einem Quantum eines kryogenen Kühlmittels umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, einschließlich des Schritts des Überwachens der Temperatur des Produktgases nach dem Abkühlschritt und des Steuerns der Strömung des genannten kryogenen Kühlmittels derart, um die Endtemperatur des Produktgemisch innerhalb eines gegebenen Temperaturbereichs zu halten.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Mischgas aus dem kryogenen Kühlmittel stromab des Durchtritts des kryogenen Kühlmittels durch den Wärmetauscher entnommen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das kryogene Kühlmittel flüssiger Stickstoff ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

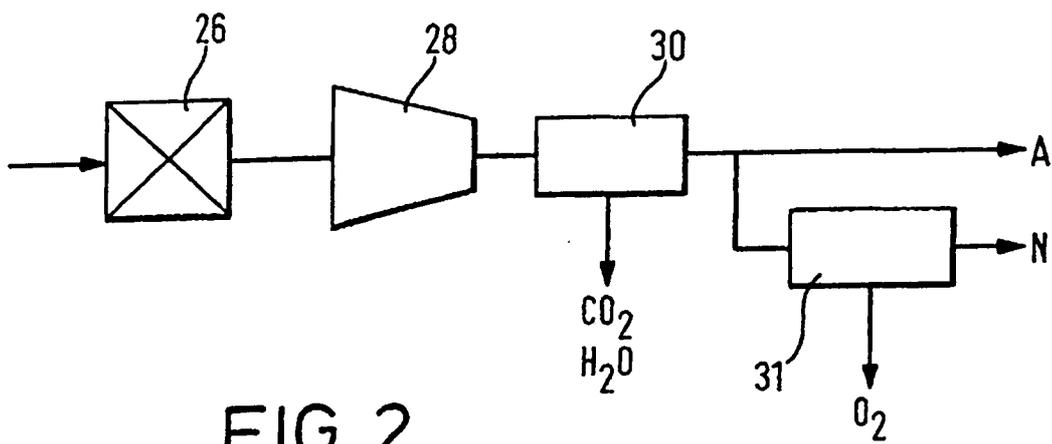


FIG. 2

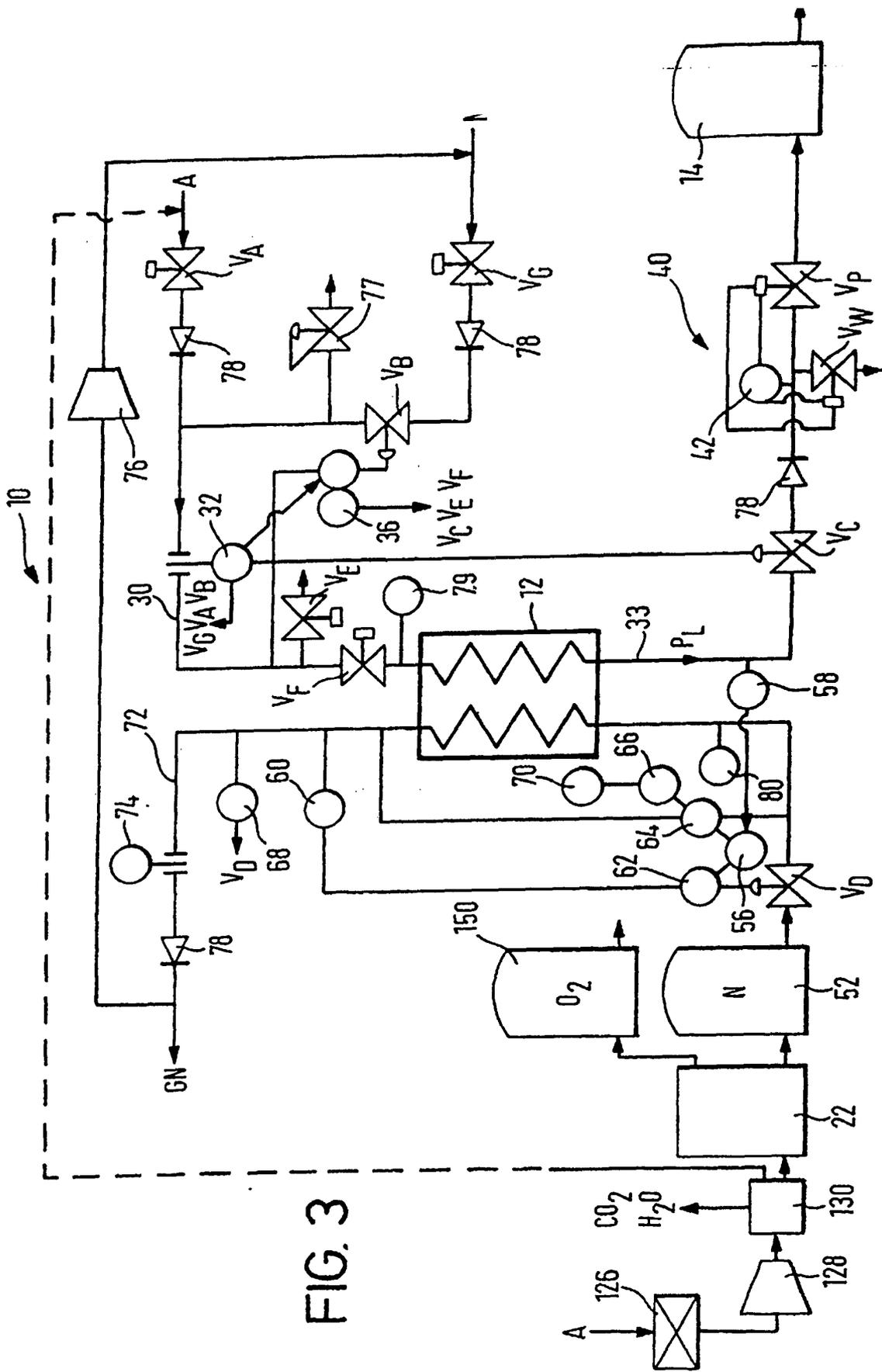


FIG. 3