



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 106 945 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
01.06.2005 Bulletin 2005/22

(51) Int Cl.7: **F25J 3/04**

(21) Numéro de dépôt: **00403354.4**

(22) Date de dépôt: **30.11.2000**

(54) **Procédé de séparation d'air par distillation cryogénique**

Verfahren zur Luftzerlegung durch Tieftemperaturdestillation

Process for air separation by cryogenic distillation

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(72) Inventeur: **Brugerolle, Jean Renaud
75016 Paris (FR)**

(30) Priorité: **02.12.1999 FR 9915208**

(74) Mandataire: **Le Moenner, Gabriel et al
L'Air Liquide S.A.,
DSPI,
Service Brevets et Marques,
75 Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(43) Date de publication de la demande:
13.06.2001 Bulletin 2001/24

(73) Titulaire: **L'air Liquide, S.A. à Directoire et Conseil
de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des
Procédés Georges Claude
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 430 803 FR-A- 2 169 561
US-A- 4 818 262 US-A- 5 291 737
US-A- 5 379 599 US-A- 5 551 258
US-A- 5 865 041**

EP 1 106 945 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé et installation de séparation d'air par distillation cryogénique. En particulier, elle concerne un procédé de production d'oxygène pur utilisant une colonne de mélange et éventuellement de production d'argon utilisant une colonne d'argon

[0002] Dans EP-A-0229803 la colonne de mélange est alimentée en cuve par du liquide riche vaporisé provenant du condenseur de tête de la colonne d'argon.

[0003] EP-A-0269342 concerne le cas dans lequel la colonne d'argon est reliée thermiquement avec une colonne de mélange de sorte que le gaz de tête de la colonne d'argon chauffe la colonne de mélange.

[0004] US-A-5551258 décrit un procédé selon le préambule de la revendication 1 dans lequel une colonne de mélange est alimentée en tête par un liquide contenant 55 % vol. d'oxygène, le gaz de tête de la colonne de mélange servant ensuite à chauffer le condenseur de cuve de la colonne basse pression.

[0005] Un but de la présente invention est d'augmenter la quantité d'oxygène gazeux pur (contenant plus que 99,5% molaires d'oxygène) qui peut être produit par une double colonne de séparation d'air.

[0006] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'air par distillation cryogénique pour produire de l'oxygène avec une double colonne comprenant une colonne moyenne pression

et une colonne basse pression comprenant un vaporiseur pour vaporiser le liquide de cuve de la colonne basse pression,

comprenant les étapes de :

- envoyer de l'air refroidi et comprimé à la colonne moyenne pression,
- envoyer un liquide enrichi en oxygène et un liquide enrichi en azote de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression,
- envoyer du gaz à la cuve de la colonne de mélange,
- envoyer un deuxième liquide enrichi en oxygène de la colonne basse pression à la tête de la colonne de mélange, ce deuxième liquide étant moins volatil que le gaz alimentant la cuve de la colonne de mélange,
- soutirer un fluide riche en oxygène de la colonne basse pression
- envoyer au moins une partie d'un gaz, éventuellement le gaz de tête, de la colonne de mélange à des passages de chauffage du vaporiseur

caractérisé en ce que le deuxième liquide contient moins de 5 % mol. d'azote et le gaz envoyé de la colonne de mélange aux passages de chauffage contient moins de 15 % mol. d'azote.

[0007] Selon d'autres aspects facultatifs :

- le gaz de tête de la colonne de mélange se conden-

se au moins partiellement dans le vaporiseur et le condensat est envoyé à un niveau de la colonne basse pression, éventuellement au-dessus du premier niveau.

- 5 - on envoie le liquide de cuve de la colonne argon en tête de la colonne de mélange.
- on envoie un liquide de cuve et un liquide intermédiaire de la colonne de mélange à la double colonne.
- 10 - un gaz de la colonne moyenne pression ou de l'air se condense au moins partiellement dans d'autres passages de chauffage du vaporiseur.
- le gaz de tête de la colonne de mélange comprend 3 à 5% mol. d'azote.
- 15 - le gaz de tête de la colonne de mélange comprend au moins 93%mol., éventuellement au moins 95% mol. d'oxygène.
- le liquide envoyé en tête de la colonne de mélange contient au moins 98% mol. d'oxygène.
- 20 - la colonne de mélange fonctionne à une pression entre 0,5 et 1 bar au dessus de la pression de la colonne basse pression.

[0008] Il sera compris que le gaz de tête de la colonne de mélange peut être soutiré au sommet de la colonne de mélange ou au plus cinq plateaux théoriques en dessous du sommet de la colonne de mélange.

[0009] L'invention sera maintenant décrite en plus de détail en se référant aux figures qui illustre schématiquement des procédés selon l'invention.

[0010] L'installation de la Figure 1 comprend une double colonne 1 comprenant une colonne moyenne pression 3 et une colonne basse pression 5 reliées entre elles par un vaporiseur 7.

[0011] Le vaporiseur comprend des passages de vaporisation de liquide et deux séries indépendantes de passages de chauffage pour deux gaz de chauffage différents.

[0012] La colonne basse pression opère à entre 1,4 et 2,7 bar et la colonne moyenne pression opère à entre 5 et 8 bar.

[0013] La colonne argon 9 est alimentée à partir d'un premier niveau de la colonne basse pression 5. Il y a également une colonne de mélange 11 qui opère à une pression entre 1,9 bar et 3,7 bar.

[0014] Un débit d'air 13 est envoyé à la colonne 3 et un débit d'air insufflé 14 est envoyé à la colonne 5.

[0015] Un débit de liquide 15 contenant 40% mol. d'oxygène est soutiré de la cuve de la colonne moyenne pression 3 : une partie 17 de ce liquide alimente la colonne basse pression 5 après détente dans une vanne et une partie 19 du liquide est détendue à entre 1,7 et 2,2 bar absolus dans une vanne et envoyée au condenseur de tête 21 de la colonne argon 9 où elle se vaporise au moins partiellement. Le liquide vaporisé 23 est envoyé en cuve de la colonne de mélange.

[0016] L'azote de tête de la colonne moyenne pression se condense au moins partiellement dans le vapo-

riseur de cuve 7 et le condensat est envoyé à la colonne moyenne pression et/ou la colonne basse pression.

[0017] Un débit gazeux 41 contenant au moins 80% molaires d'azote est soutiré en tête de la colonne moyenne pression comme produit et constitue 10 à 15% de l'air d'alimentation.

[0018] Un débit de liquide 25 enrichi en azote et contenant moins de 2% molaires d'oxygène est envoyé de la colonne moyenne pression à la tête de la colonne basse pression.

[0019] Un débit liquide 27 contenant moins de 5% molaires d'azote est soutiré en cuve de la colonne basse pression 5 en dessous du point de soutirage du gaz 26 destiné à la colonne argon 9. De préférence, le deuxième liquide est soutiré de la colonne basse pression à un niveau au moins 5 plateaux théoriques en dessous du point d'injection de la colonne basse pression (ou du point d'injection le plus bas), éventuellement au moins 10 plateaux théoriques en dessous du point d'injection de la colonne basse pression (ou du point d'injection le plus bas) et/ou à un niveau d'environ d'un tiers de plateaux théoriques de la colonne basse pression au-dessus de la cuve de la colonne basse pression.

[0020] Ce liquide est envoyé après pompage à entre 1,9 et 3,7 bar en tête de la colonne de mélange 11. De préférence ce débit 27 est mélangé avec le liquide de cuve 29 de la colonne argon avant d'être pressurisé et envoyé à la colonne de mélange.

[0021] Un débit gazeux 31 contenant au plus 5% molaires d'azote est envoyé de la tête de la colonne de mélange au vaporiseur 7 où il est condensé dans des passages séparés de ceux dans lesquels se condensent l'azote de la colonne moyenne pression afin d'augmenter le reflux en cuve de colonne basse pression. Eventuellement au lieu de cet azote on peut y condenser de l'air ou un autre fluide moins volatil que l'azote moyenne pression, à condition de condenser celui-ci dans un autre condenseur du système, normalement au-dessus du vaporiseur. Une partie du débit 31 peut servir de produit enrichi en oxygène.

[0022] Ensuite le liquide contenant 5% mol. d'azote est envoyé à la colonne basse pression à un niveau au-dessus du point de soutirage du débit 26.

[0023] Un liquide intermédiaire 33 de la colonne de mélange contenant 80% mol. d'oxygène est envoyé à la colonne basse pression 5.

[0024] Le liquide de cuve 35 de la colonne de mélange contenant 65% mol. d'oxygène est envoyé à la colonne basse pression 5.

[0025] Un débit 37 contenant au-delà de 99,5 % mol. d'oxygène est soutiré dans la cuve de la colonne basse pression 5 soit sous forme gazeuse soit sous forme liquide.

[0026] Ainsi on peut voir que la colonne basse pression est alimentée allant de haut en bas par du liquide pauvre 25 contenant moins de 1% mol. d'oxygène, de l'air d'insufflation 14, le liquide riche non-vaporisé 45 du condenseur de tête de la colonne argon, le liquide riche

17, le liquide de la cuve de la colonne de mélange 35, le liquide intermédiaire de la colonne de mélange 33 et le mélange recondensé 31 du vaporiseur 7.

[0027] Afin d'améliorer encore le schéma, plusieurs liquides intermédiaires de la colonne de mélange pourraient être envoyés à la colonne basse pression.

[0028] La colonne basse pression contient au moins 80 plateaux théoriques et de préférence au moins 90 plateaux théoriques.

[0029] L'installation de la Figure 2 diffère de celle de la Figure 1 en ce que la colonne de mélange est alimentée en cuve exclusivement par un débit d'air provenant éventuellement d'une turbine ou un surpresseur (non-illustrés). La vapeur de condenseur 21 de la colonne argon est envoyée à la colonne basse pression juste en dessous du point d'injection du liquide riche 45.

[0030] On pourrait envisager de combiner les concepts des Figures 1 et 2 et alimenter la colonne de mélange en air et en liquide riche vaporisé en même temps.

[0031] Evidemment dans le cas de la Figure 2, la colonne argon peut être supprimée entièrement ou bien peut être réduite à un simple vaporiseur de liquide riche chauffé par un gaz de la colonne basse pression (ce qui revient à une colonne d'argon sans plateaux théoriques de distillation).

[0032] Au besoin la colonne argon et/ou la colonne basse pression peuvent être construites en deux sections de la manière décrite en EP-A-0628777.

[0033] Le deuxième liquide 27 est soutiré de la colonne basse pression à un niveau au moins 5 plateaux théoriques en dessous du point d'injection du liquide riche 45 de la colonne basse pression, éventuellement au moins 10 plateaux théoriques en dessous du point d'injection de la colonne basse pression, et/ou à un niveau d'environ d'un tiers de plateaux théoriques de la colonne basse pression au-dessus de la cuve de la colonne basse pression.

[0034] Le deuxième liquide 27 est soutiré, de préférence, à un niveau entre la cuve de la colonne basse pression 5 et le niveau de soutirage de l'alimentation 26 de la colonne argon 9, dans le cas où il y a une colonne argon.

[0035] De même les colonnes moyenne pression et basse pression peuvent être construites cote à cote.

[0036] Ces diverses alimentations étagées permettent d'obtenir une distillation basse pression quasi-parfaite. Ceci permet d'augmenter la production d'oxygène en maintenant ou même en augmentant la production d'argon lorsque l'on soutire plus de 10 à 15% de l'air comme azote moyenne pression ou on envoie 10 à 15% de l'air comme air d'insufflation.

[0037] Les frigories nécessaires à l'appareil peuvent être fournies par au moins une turbine d'insufflation et/ou au moins une turbine Claude et/ou au moins une turbine d'azote. L'appareil peut produire des liquides et/ou des gaz.

Revendications

1. Procédé de séparation d'air par distillation cryogénique pour produire de l'oxygène avec une double colonne (1) comprenant :
- une colonne moyenne pression (3)
 - une colonne basse pression (5) comprenant un vaporiseur (7) pour vaporiser le liquide de cuve de la colonne basse pression,
- comprenant les étapes de :
- envoyer de l'air refroidi et comprimé à la colonne moyenne pression,
 - envoyer un liquide enrichi en oxygène et un liquide enrichi en azote de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression,
 - envoyer du gaz (23) à la cuve de la colonne de mélange (11),
 - envoyer un deuxième liquide (27) enrichi en oxygène de la colonne basse pression à la tête de la colonne de mélange, ce deuxième liquide étant moins volatil que le gaz alimentant la cuve de la colonne de mélange,
 - soutirer un fluide riche en oxygène 37 de la colonne basse pression
 - envoyer au moins une partie d'un gaz, éventuellement le gaz de tête, de la colonne de mélange à des passages de chauffage du vaporiseur
- caractérisé en ce que** le deuxième liquide contient moins de 5 % mol. d'azote et le gaz envoyé de la colonne de mélange aux passages de chauffage contient moins de 15 % mol. d'azote.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz (23) envoyé en cuve de la colonne de mélange est un liquide vaporisé enrichi en oxygène, soutiré sous forme liquide (19) de la colonne moyenne pression et ensuite vaporisé.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le liquide est vaporisé dans un condenseur de tête (21) d'une colonne argon (9).
4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le liquide est vaporisé dans un condenseur chauffé par un gaz provenant de la colonne basse pression (5).
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le gaz de tête de la colonne de mélange (11) se condense au moins partiellement dans le vaporiseur (7) et le condensat est éventuellement envoyé à un niveau au-dessus d'un premier niveau de la colonne basse pression d'où un gaz enrichi en argon est soutiré et envoyé dans une colonne d'ar-

gon.

6. Procédé selon la revendication 3 comprenant l'étape d'envoyer le liquide de cuve de la colonne argon (9) en tête de la colonne de mélange (11).
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant l'étape d'envoyer un liquide de cuve et/ou un liquide intermédiaire de la colonne de mélange (11) à la double colonne (1).
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel un gaz de la colonne moyenne pression ou de l'air se condense au moins partiellement dans d'autres passages de chauffage du vaporiseur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le gaz de tête de la colonne de mélange (11) comprend 0,1 à 5 % mol. d'azote, de préférence entre 1 et 3 % mol. d'azote.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel le gaz de tête de la colonne de mélange (11) comprend au moins 93 %, mol. éventuellement au moins 95% mol. d'oxygène.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel le liquide envoyé en tête de la colonne de mélange (11) contient au moins 99% mol. d'oxygène.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel on envoie de l'air à une turbine d'insufflation qui envoie de l'air à la colonne basse pression ou à la colonne de mélange (11).
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel on soutire du gaz en tête de la colonne moyenne pression comme produit.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 dans lequel le gaz envoyé à la cuve de la colonne de mélange est enrichi en oxygène par rapport à de l'air.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel la colonne de mélange opère à une pression entre 0,5 et 1 bar au-dessus de la pression de la colonne basse pression.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Luftzerlegung durch Tieftemperaturdestillation zur Produktion von Sauerstoff mit einer Doppelkolonne (1), die Folgendes umfasst:
- eine Mitteldruckkolonne (3)
 - eine Niederdruckkolonne (5), die einen Ver-

dampfer (7) zum Verdampfen der Flüssigkeit im Sumpf der Niederdruckkolonne umfasst,

das die folgenden Schritte umfasst:

- Senden von gekühlter und verdichteter Luft zur Mitteldruckkolonne,
- Senden einer mit Sauerstoff angereicherten Flüssigkeit und einer mit Stickstoff angereicherten Flüssigkeit von der Mitteldruckkolonne zu der Niederdruckkolonne,
- Senden von Gas (23) zum Sumpf der Mischkolonne (11),
- Senden einer zweiten mit Sauerstoff angereicherten Flüssigkeit (27) von der Niederdruckkolonne zum Kopf der Mischkolonne, wobei diese zweite Flüssigkeit weniger flüchtig als das dem Sumpf der Mischkolonne zugeführte Gas ist,
- Abziehen eines mit Sauerstoff angereicherten Fluids (37) aus der Niederdruckkolonne,
- Senden mindestens eines Teils eines Gases, eventuell des Gases im Kopf von der Mischkolonne zu den Durchlässen zum Erhitzen des Verdampfers,

dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Flüssigkeit mindestens 5 Mol-% Stickstoff enthält und das von der Mischkolonne zu den Heizdurchlässen gesendete Gas mit Sauerstoff angereichert ist und mindestens 15 Mol-% Stickstoff enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem es sich beim zum Sumpf der Mischkolonne gesendeten Gas (23) um eine mit Sauerstoff angereicherte, verdampfte Flüssigkeit handelt, die in flüssiger Form (19) aus der Mitteldruckkolonne abgezogen und anschließend verdampft wurde.
3. Verfahren nach Anspruch 2, in dem die Flüssigkeit in einem Kondensator im Kopf (21) einer Argonkolonne (9) verdampft wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, in dem die Flüssigkeit in einem Kondensator verdampft wird, der mittels eines von der Niederdruckkolonne (5) stammenden Gases erhitzt wurde.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem das Gas im Kopf der Mischkolonne (11) mindestens teilweise im Verdampfer (7) kondensiert und das Kondensat eventuell an eine Ebene über einer ersten Ebene der Niederdruckkolonne gesendet wird, von wo ein mit Argon angereichertes Gas abgezogen und in eine Argonkolonne gesendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3, das den Schritt des

Sendens der Flüssigkeit vom Sumpf der Argonkolonne (9) zum Kopf der Mischkolonne (11) umfasst.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das den Schritt des Sendens einer Flüssigkeit vom Sumpf und/oder einer Flüssigkeit vom Mittelteil der Mischkolonne (11) zu der Doppelkolonne (1) umfasst.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, in dem ein Gas in der Mitteldruckkolonne oder Luft mindestens teilweise in anderen Durchlässen zur Erhitzung des Verdampfers kondensiert.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in dem das Gas im Kopf der Mischkolonne (11) 0,1 bis 5 Mol-% Stickstoff, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Mol-% Stickstoff umfasst.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, in dem das Gas im Kopf der Mischkolonne (11) mindestens 93 Mol-%, eventuell mindestens 95 Mol-% Sauerstoff umfasst.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, in dem die zum Kopf der Mischkolonne (11) gesendete Flüssigkeit mindestens 99 Mol-% Sauerstoff enthält.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in dem Luft zu einer Einblasturbine gesendet wird, die die Luft zu der Niederdruckkolonne oder der Mischkolonne (11) sendet.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, in dem das Gas vom Kopf der Mitteldruckkolonne als Produkt abgezogen wird.
- 40 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, in dem das zum Sumpf der Mischkolonne gesendete Gas im Vergleich zu Luft mit Sauerstoff angereichert ist.
- 45 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, in dem die Mischkolonne bei einem Druck zwischen 0,5 und 1 bar über dem Druck der Niederdruckkolonne betrieben wird.

50 Claims

1. Process for the separation of air by cryogenic distillation for producing oxygen with a double column (1) comprising:
 - a medium-pressure column (3); and
 - a low-pressure column (5) which includes a re-boiler (7) for vaporizing the liquid in the bottom

of the low-pressure column,

comprising the steps of:

- sending cooled and compressed air to the medium-pressure column; 5
- sending an oxygen-enriched liquid and a nitrogen-enriched liquid from the medium-pressure column to the low-pressure column; 10
- sending gas (23) to the bottom of the mixing column (11); 10
- sending a second oxygen-enriched liquid (27) from the low-pressure column to the top of the mixing column, this second liquid being less volatile than the gas feeding the bottom of the mixing column; 15
- withdrawing an oxygen-rich fluid (37) from the low-pressure column; 15
- sending at least one portion of a gas, possibly the overhead gas, from the mixing column to passages for warming the reboiler, 20

characterized in that the second liquid contains less than 5 mol% nitrogen and the gas sent from the mixing column to the warming passages contains less than 15 mol% nitrogen. 25

2. Process according to Claim 1, in which the gas (23) sent to the bottom of the mixing column is an oxygen-enriched vaporized liquid, withdrawn in liquid form (19) from the medium-pressure column and then vaporized. 30
3. Process according to Claim 2, in which the liquid is vaporized in a top condenser (21) of an argon column (9). 35
4. Process according to Claim 2, in which the liquid is vaporized in a condenser heated by a gas coming from the low-pressure column (5). 40
5. Process according to one of Claims 1 to 4, in which the overhead gas of the mixing column (11) at least partially condenses in the reboiler (7) and the condensate is optionally sent to a level above a first level of the low-pressure column, where an argon-enriched gas is withdrawn and sent to an argon column. 45
6. Process according to Claim 3, comprising the step of sending the liquid in the bottom of the argon column (9) to the top of the mixing column (11). 50
7. Process according to one of Claims 1 to 6, comprising the step of sending a bottom liquid and/or an intermediate liquid from the mixing column (11) to the double column (1). 55

8. Process according to one of Claims 1 to 7, in which a gas from the medium-pressure column or air at least partially condenses in other passages for warming the reboiler.

9. Process according to one of Claims 1 to 8, in which the overhead gas of the mixing column (11) comprises 0.1 to 5 mol% nitrogen, preferably between 1 and 3 mol% nitrogen.

10. Process according to one of Claims 1 to 9, in which the overhead gas of the mixing column (11) comprises at least 93 mol%, possibly at least 95 mol% oxygen.

11. Process according to one of Claims 1 to 10, in which the liquid sent to the top of the mixing column (11) contains at least 99 mol% oxygen.

12. Process according to one of Claims 1 to 11, in which air is sent to a blowing turbine which sends air to the low-pressure column or to the mixing column (11).

13. Process according to one of Claims 1 to 12, in which gas is withdrawn from the top of the medium-pressure column as product.

14. Process according to one of Claims 1 to 13, in which the gas sent to the bottom of the mixing column is richer in oxygen compared with air.

15. Process according to one of Claims 1 to 14, in which the mixing column operates at a pressure of between 0.5 and 1 bar above the pressure of the low-pressure column.

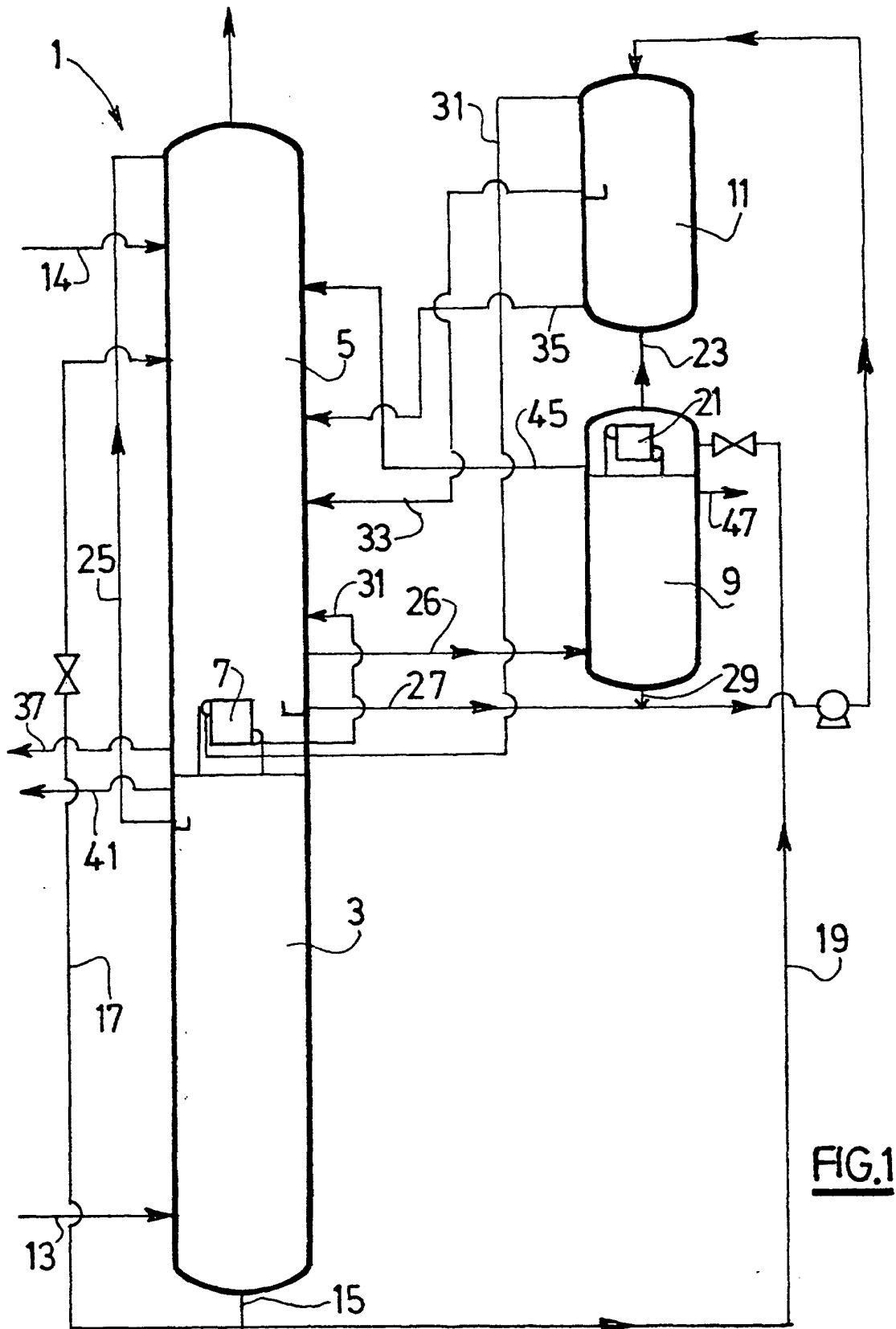


FIG.1

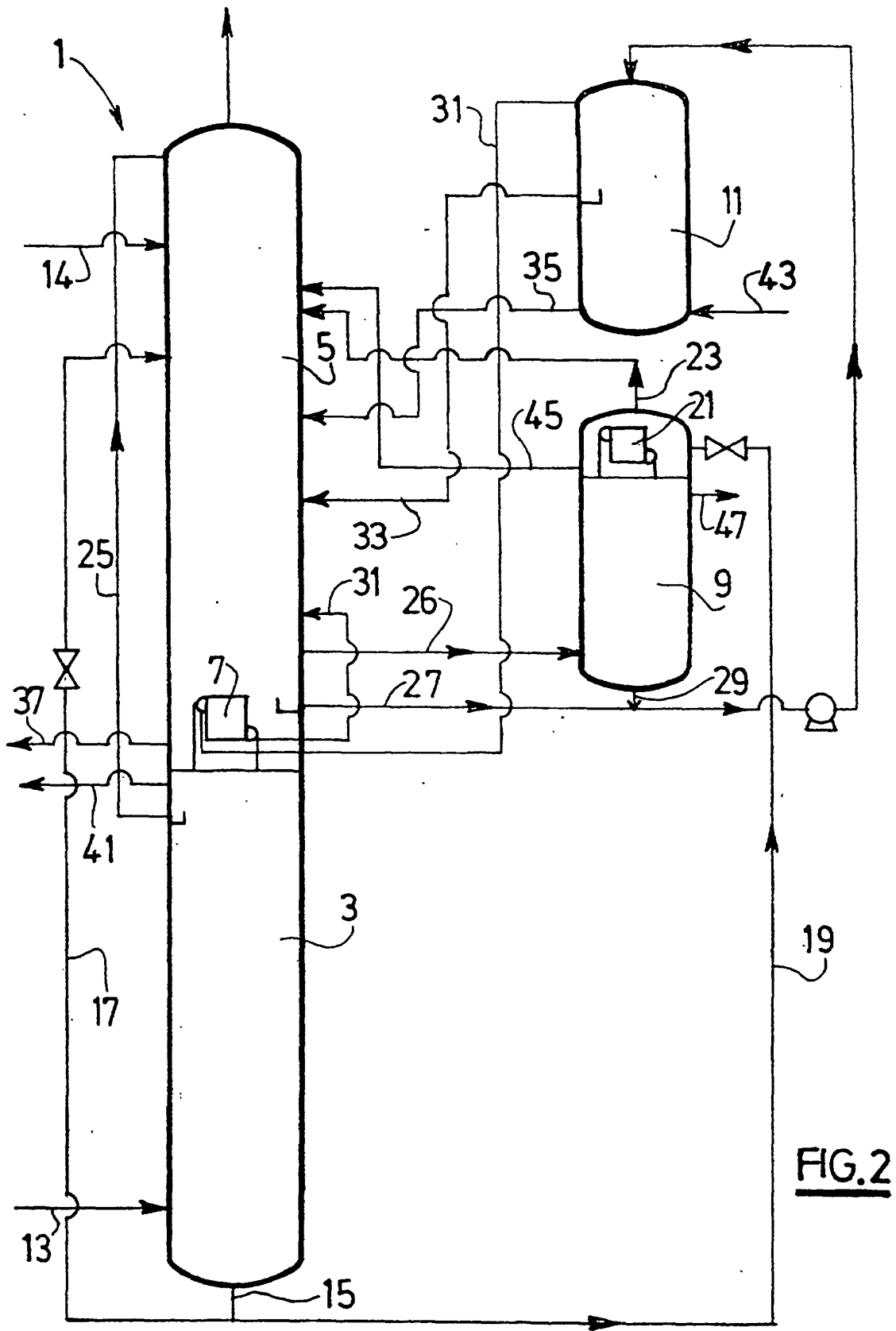


FIG.2