



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 611 218 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la  
décision concernant l'opposition:  
**07.08.2002 Bulletin 2002/32**

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

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**04.11.1998 Bulletin 1998/45**

(21) Numéro de dépôt: **94400300.3**

(22) Date de dépôt: **11.02.1994**

(54) **Procédé et installation de production d'oxygene sous pression**

Verfahren und Anlage zur Herstellung von Drucksauerstoff

Process and installation for producing oxygen under pressure

(84) Etats contractants désignés:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

(30) Priorité: **12.02.1993 FR 9301622**

(43) Date de publication de la demande:  
**17.08.1994 Bulletin 1994/33**

(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)**

(72) Inventeur: **Grenier, Maurice  
F-75018 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan et al  
L'Air Liquide,  
Service Brevets et Marques,  
75, quai d'Orsay  
75321 Paris Cédex 07 (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 464 630 EP-A- 0 504 029  
EP-A- 0 588 690 US-A- 4 303 428  
US-A- 5 157 926**

- De Percin, G.: "La production d'oxygène sous pression", Bulletin of the International Institute of Refrigeration (Supplement) 1955, pp. 27 to 37

**EP 0 611 218 B2**

## Description

**[0001]** La présente invention est relative à un procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène.

**[0002]** Dans ce qui suit, le terme "condensation" doit être entendue au sens large, c'est-à-dire recouvrant également la pseudo-condensation, aux pressions supercritiques.

**[0003]** Le EP-A-0 504 029 décrit un procédé de ce type dans lequel la fraction de l'air qui est surpressée à la seconde haute pression est constituée par un très faible débit d'air, dont la seule fonction est d'apporter des calories au voisinage de la température d'admission de la turbine qui détend la fraction de l'air non surpressé.

**[0004]** L'invention a pour but de perfectionner ce procédé connu de manière à en accroître les performances thermodynamiques sans augmenter l'investissement correspondant.

**[0005]** A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, selon la revendication 1.

**[0006]** D'autres modes particuliers de réalisation du procédé suivant l'invention sont décrits dans les revendications 2 à 5.

**[0007]** Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- la Figure 1 représente schématiquement une installation capable d'opérer selon un procédé conforme à l'invention;
- la Figure 2 est un diagramme d'échange thermique, obtenu par calcul, correspondant à l'installation de la Figure 1, dans un premier mode de fonctionnement de cette installation; sur ce diagramme, on a porté en abscisses les températures, en degrés Celsius, et en ordonnées les quantités de chaleur échangées;
- la Figure 3 est un diagramme analogue à celui de la Figure 2 mais correspondant à un autre mode de fonctionnement de l'installation de la Figure 1; et
- les Figures 4 à 5 sont des vues analogues à la Figure 1 représentant respectivement trois variantes.

**[0008]** L'installation de distillation d'air représentée à la Figure 1 comprend essentiellement: un compresseur d'air 1; un appareil 2 d'épuration de l'air comprimé en eau et en CO<sub>2</sub> par adsorption, cet appareil comprenant deux bouteilles d'adsorption 2A, 2B dont l'une fonctionne en adsorption pendant que l'autre est en cours de régénération; un ensemble turbine-soufflante 3 comprenant une turbine de détente 4 et une soufflante ou surpresseur 5 dont les arbres sont couplés, la soufflante étant éventuellement équipée d'un réfrigérant (non représenté); un échangeur de chaleur 6 constituant la ligne d'échange thermique de l'installation; une double colonne de distillation 7 comprenant une colonne moyenne pression B surmontée d'une colonne basse

pression 9, avec un vaporiseur-condenseur 10 mettant la vapeur de tête (azole) de la colonne 8 en relation d'échange thermique avec le liquide de cuve (oxygène) de la colonne 9; un réservoir d'oxygène liquide 11 dont le fond est relié à une pompe d'oxygène liquide 12; et un réservoir d'azote liquide 13 dont le fond est relié à une pompe d'azote liquide 14.

**[0009]** Cette installation est destinée à fournir, via une conduite 15, de l'oxygène gazeux sous une haute pression prédéterminée, qui peut être comprise entre quelques bars et quelques dizaines de bars (dans la présent mémoire, les pressions considérées sont des pressions absolues).

**[0010]** Pour cela, de l'oxygène liquide soutiré de la cuve de la colonne 9 via une conduite 16 et stocké dans le réservoir 11, est amené à la haute pression par la pompe 12 à l'état liquide, puis vaporisé et réchauffé sous cette haute pression dans des passages 17 de l'échangeur 6.

**[0011]** La chaleur nécessaire à cette vaporisation et à ce réchauffage, ainsi qu'au réchauffage et éventuellement à la vaporisation d'autres fluides soutirés de la double colonne, est fournie par l'air à distiller, dans les conditions suivantes.

**[0012]** La totalité de l'air à distiller est comprimée par le compresseur 1 à une première haute pression nettement supérieure à la moyenne pression de la colonne 8, en pratique supérieure à 9 bars. Puis l'air, prérefroidi en 18 et refroidi au voisinage de la température ambiante en 19, est épuré dans l'une, 2A par exemple, des bouteilles d'adsorption, et divisé en deux fractions.

**[0013]** La première fraction, représentant au moins 70% du débit d'air traité, est surpressée à une deuxième haute pression par la surpresseur 5, lequel est entraîné par la turbine 4.

**[0014]** La première fraction d'air est alors introduite au bout chaud de l'échangeur 6 et refroidie en totalité jusqu'à une température intermédiaire. A cette température, une fraction de l'air poursuit son refroidissement et est liquéfiée dans des passages 20 de l'échangeur, puis est détendue à la basse pression dans une vanne de détente 21 et introduite à un niveau intermédiaire dans la colonne 9. Le reste de l'air est détendu à la moyenne pression dans la turbine 4 puis envoyé directement, via une conduite 22, à la base de la colonne 8.

**[0015]** La deuxième fraction, éventuellement prérefroidie vers -40°C par un groupe frigorifique 6A indiqué en traits mixtes, est introduite sous la première haute pression dans la ligne d'échange 6, refroidie et liquéfiée jusqu'au bout froid de celle-ci dans des passages 20A, détendue dans une vanne de détente 21A et réunie au courant issu de la vanne de détente 21.

**[0016]** On reconnaît par ailleurs sur la Figure 1 les conduites habituelles des installations à double colonne, celle représentée étant du type dit "à minaret", c'est-à-dire avec production d'azote sous la basse pression : les conduites 23 à 25 d'injection dans la colonne 9, à des niveaux croissants, de "liquide riche" (air enrichi en

oxygène) détendu, de "liquide pauvre inférieur" (azote impur) détendu et de "liquide pauvre supérieur" (azote pratiquement pur) détendu, respectivement, ces trois fluides étant respectivement soutirés à la base, en un point intermédiaire et au sommet de la colonne 8; et les conduites 26 de soutirage d'azote gazeux partant du sommet de la colonne 9 et 27 d'évacuation du gaz résiduaire (azote impur) partant du niveau d'injection du liquide pauvre inférieur. L'azote basse pression est réchauffé dans des passages 28 de l'échangeur 6 puis récupéré via une conduite 29, tandis que le gaz résiduaire, après réchauffement dans des passages 30 de l'échangeur, est utilisé pour régénérer une bouteille d'adsorption, la bouteille 2B dans l'exemple considéré, avant d'être évacué via une conduite 31.

**[0017]** On voit encore sur la Figure 1 qu'une partie de l'azote liquide moyenne pression est, après détente dans une vanne de détente 32, stockée dans le réservoir 13, et qu'une production d'azote liquide et/ou d'oxygène liquide est fournie via une conduite 33 (pour l'azote) et/ou 34 (pour l'oxygène).

**[0018]** De même que dans le procédé du EP-A-0 504 029 précité, pour le choix de la pression de l'air surprésé, on distingue deux cas.

**[0019]** Lorsque la haute pression d'oxygène est inférieure à 20 bars environ, cette pression d'air est la pression de condensation de l'air par échange de chaleur avec l'oxygène en cours de vaporisation sous la haute pression, c'est-à-dire la pression pour laquelle le genou G de liquéfaction de l'une des deux fractions d'air, sur le diagramme d'échange thermique (températures en abscisses, quantités de chaleur échangées en ordonnées) est situé légèrement à droite du palier vertical P de vaporisation de l'oxygène sous la haute pression (Figure 2). L'écart de température au bout chaud de la ligne d'échange est ajusté au moyen de la turbine 4, dont la température d'aspiration est indiquée en A. Cet écart est rendu minimal, c'est-à-dire de l'ordre de 2 à 3°C, vers une température de l'ordre de +10 à +15°C, comme indiqué en B sur la Figure 2, grâce à l'introduction à cette température de la seconde fraction d'air dans la ligne d'échange thermique. C'est cette caractéristique, combinée à la présence du second genou de liquéfaction G', correspondant à la liquéfaction de l'autre fraction d'air, qui permet de resserrer davantage le diagramme d'échange thermique que dans le cas du FR-A précité. Il est à noter que ce résultat peut s'obtenir sans machine supplémentaire. La présence du groupe frigorifique 6A accentue encore ce phénomène favorable.

**[0020]** Le diagramme de la Figure 2 correspond aux valeurs numériques suivantes : première haute pression : 24,5 bars; haute pression d'oxygène : 10 bars; deuxième haute pression : 31 bars; seconde fraction d'air : 28% du débit entrant fraction liquéfiée en 20 : très faible; production de liquide : 40% de la quantité d'oxygène séparé.

**[0021]** Lorsque la haute pression d'oxygène est supérieure à 20 bars environ, on choisit une pression d'air

comprise entre 30 bars et la pression de condensation de l'air dans l'oxygène en cours de vaporisation. Dans ce cas (Figure 3), les genoux de liquéfaction des deux fractions d'air se décalent vers la gauche par rapport au palier P de vaporisation de l'oxygène, et la température d'aspiration de la turbine devient inférieure à celle du palier P. Par suite, une fraction importante de l'air turbiné se trouve en moyenne pression sous forme liquide, et le bilan frigorifique de l'installation est équilibré, avec un écart de température au bout chaud de la ligne d'échange thermique de l'ordre de 3°C, en soutirant de l'installation au moins un produit (oxygène et/ou azote) sous forme liquide via les conduites 33 et/ou 34. Lorsque la pression de l'air est de l'ordre de 30 bars, cet équilibre s'obtient pour un soutirage de liquide de l'ordre de 25% de la production d'oxygène gazeux sous haute pression, proportion qui est accrue si la pression de l'air est supérieure à 30 bars.

**[0022]** Le diagramme de la Figure 3 correspond aux valeurs numériques suivantes : première haute pression : 28,5 bars; température d'épuration : +12°C; seconde fraction d'air : 11% du débit entrant; deuxième haute pression : 36,4 bars; fraction détendue en 4 à 5,7 bars : 77% du débit entrant; fraction liquéfiée en 20 : 12% du débit d'air entrant; haute pression d'oxygène : 40 bars; production de liquide : 35% de la quantité d'oxygène séparé.

**[0023]** Dans la variante de la Figure 4, l'air issu de la turbine 4 est envoyé dans un pot séparateur 35. La phase liquide résultante est directement envoyée à la colonne 8, tandis que la phase gazeuse est, après réchauffement partiel dans la ligne d'échange thermique, détendue à la basse pression dans une seconde turbine 36 munie d'un frein approprié 37, puis insufflée dans la colonne 9. Cette variante permet soit de produire de l'oxygène impur dans de bonnes conditions énergétiques grâce à l'augmentation de la production de liquide qui résulte de la présence de la deuxième turbine, soit d'augmenter la production de liquide aux dépens de la quantité d'oxygène séparé, ou de produire uniquement de l'oxygène liquide.

**[0024]** Comme représenté sur la Figure 5, il peut être alors préférable, dans le même contexte, de réchauffer la phase gazeuse issue du séparateur 35 jusqu'à une température supérieure à la température d'admission de la turbine principale 4, avant d'introduire cette phase gazeuse à l'admission de la turbine 36. Dans ce cas, il peut être nécessaire, comme représenté, d'introduire dans la ligne d'échange thermique l'air qui s'échappe de la turbine 36 et de le refroidir jusqu'au bout froid de cette ligne d'échange, avant de l'introduire dans la colonne 8.

**[0025]** La Figure 6 illustre une autre variante dans laquelle la première haute pression est celle de l'avant-dernier étage du compresseur principal 1. Après épuration en 2 à cette pression, l'air est divisé en deux fractions comme précédemment. La première fraction est réintroduite à l'aspiration du dernier étage du compresseur 1, et en ressort à une pression plus élevée. Puis,

après prérefroidissement en 38, cet air est surpressé à la seconde haute pression en 5 puis est traité comme expliqué plus haut. La seconde fraction d'air est directement introduite dans les passages 20A de la ligne d'échange thermique.

**[0026]** On a également montré sur la Figure 6 que l'installation peut produire, outre l'azote gazeux basse pression provenant directement de la tête de la colonne 9 et l'oxygène gazeux haute pression, de l'azote gazeux sous pression, obtenu par vaporisation dans la ligne d'échange thermique d'un débit d'azote liquide prélevé dans la conduite 33. Cette vaporisation d'azote peut notamment s'effectuer par condensation de l'air contenu dans les passages 20 ou 20A.

**[0027]** De plus, l'installation peut produire de l'oxygène gazeux et/ou de l'azote gazeux sous au moins deux pressions différentes, de la manière expliquée dans le EP-A-0 504 029 précité.

**[0028]** Eventuellement, une faible partie de l'air issu de la soufflante 5 peut être de nouveau surpressée par une seconde soufflante (non représentée), par exemple couplée à la turbine 36 de la Figure 5, avant d'être refroidie et liquéfiée dans la ligne d'échange thermique, suivant l'enseignement de la demande FR 91 15 935.

## Revendications

1. Procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène par distillation d'air dans une installation à double colonne (7) comprenant une colonne moyenne pression (8) qui fonctionne sous une pression dite moyenne pression, et une colonne basse pression (9) qui fonctionne sous une pression dite basse pression, pompage (en 12) d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (9), et vaporisation (en 6) de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur avec de l'air dans une ligne d'échange thermique (6) de l'installation, procédé dans lequel:

- on comprime la totalité de l'air à distiller, au moyen d'un compresseur d'air principal (1) de l'installation, jusqu'à une première haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, et on la divise en une première et une seconde fractions;
- on surpresse ladite première fraction jusqu'à une seconde haute pression; et
- on refroidit toute la première fraction dans la ligne d'échange thermique jusqu'à une température intermédiaire, à laquelle une partie est détendue dans une première turbine (4) à la moyenne pression puis introduite dans la colonne moyenne pression (8), tandis que le reste poursuit son refroidissement et est liquéfié, détendu dans une vanne de détente (21) et introduit dans la double colonne (7);

ladite première fraction représentant au moins 70% du débit d'air traité, et dans lequel on refroidit et on liquéfie ladite seconde fraction, en un seul flux à ladite première haute pression et, après détente dans une vanne de détente (21A), on l'introduit dans la double colonne.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce qu'en** détend dans une seconde turbine (36), jusqu'à la basse pression, la fraction gazeuse de l'air issu de la première turbine (4), cette fraction gazeuse étant partiellement réchauffée avant sa détente dans la seconde turbine et l'échappement de cette dernière étant insufflé dans la colonne basse pression (9), éventuellement après refroidissement.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** amène l'air à la première haute pression au moyen d'une partie seulement des étages du compresseur d'air (1), on épure l'air en eau et en anhydrique carbonique (en 2) à cette première haute pression, puis on comprime ladite première fraction au moyen du ou des derniers étages de ce compresseur.
4. Procédé suivant la revendication 3, **caractérisé en ce qu'on** surpresse au moins une partie de l'air sortant du dernier étage du compresseur (1) au moyen d'une soufflante (5) couplée à la première turbine (4).
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** prérefroidit ladite seconde fraction au moyen d'un groupe frigorifique (6A) avant de l'introduire dans la ligne d'échange thermique (6).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von gasförmigem Sauerstoff unter hohem Sauerstoffdruck durch Destillation von Luft in einer Doppelsäulenanlage (7), die eine unter einem sogenannten mittleren Druck arbeitende Mitteldrucksäule (8) und eine unter einem sogenannten niedrigen Druck arbeitende Niederdrucksäule (9) aufweist, Pumpen (bei 12) von aus dem Sumpf der Niederdrucksäule (9) abgezogenem flüssigem Sauerstoff und Verdampfen (bei 6) des verdichteten flüssigen Sauerstoffs durch Wärmeaustausch mit Luft in einer Wärmeaustauschleitung (6) der Anlage, bei dem man:
  - die gesamte zu destillierende Luft mit Hilfe eines Hauptluftverdichters (1) der Anlage auf einen ersten hohen Druck verdichtet, der deutlich über dem mittleren Druck liegt, und in eine erste

- und eine zweite Fraktion aufteilt,
- die erste Fraktion auf einen zweiten hohen Druck nachverdichtet und
  - die gesamte erste Fraktion in der Wärmeaustauschleitung auf eine Zwischentemperatur abkühlt, bei der ein Teil in einer ersten Turbine (4) auf den mittleren Druck entspannt und dann in die Mitteldrucksäule (8) eingespeist wird, während der Rest weiter gekühlt und verflüssigt, in einem Druckminderventil (21) entspannt und in die Doppelsäule (7) eingespeist wird,

wobei die erste Fraktion mindestens 70% des behandelten Luftdurchsatzes darstellt und bei dem man die zweite Fraktion zu einem einzigen Strom bei dem ersten hohen Druck abkühlt und verflüssigt, dann in einem Druckminderventil (21 A) entspannt und in die Doppelsäule einspeist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die gasförmige Fraktion der von der ersten Turbine (4) kommenden Luft auf den niedrigen Druck entspannt, wobei diese gasförmige Fraktion vor ihrer Entspannung in der zweiten Turbine teilweise angewärmt wird und der Ausstoß dieser Turbine gegebenenfalls nach Abkühlung in die Niederdrucksäule (9) eingeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Luft mit Hilfe nur eines Teils der Stufen des Luftverdichters (1) auf den ersten hohen Druck bringt, die Luft bei diesem ersten hohen Druck von Wasser und Kohlendioxid befreit (bei 2) und dann die erste Fraktion mit Hilfe der letzten Stufe bzw. der letzten Stufen dieses Verdichters verdichtet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man mindestens einen Teil der aus der letzten Stufe des Verdichters (1) austretenden Luft mit Hilfe eines mit der ersten Turbine (4) gekoppelten Gebläses (5) nachverdichtet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die zweite Fraktion vor dem Einspeisen in die Wärmeaustauschleitung (6) mit Hilfe eines Kühlaggregats (6A) vorkühlt.

## Claims

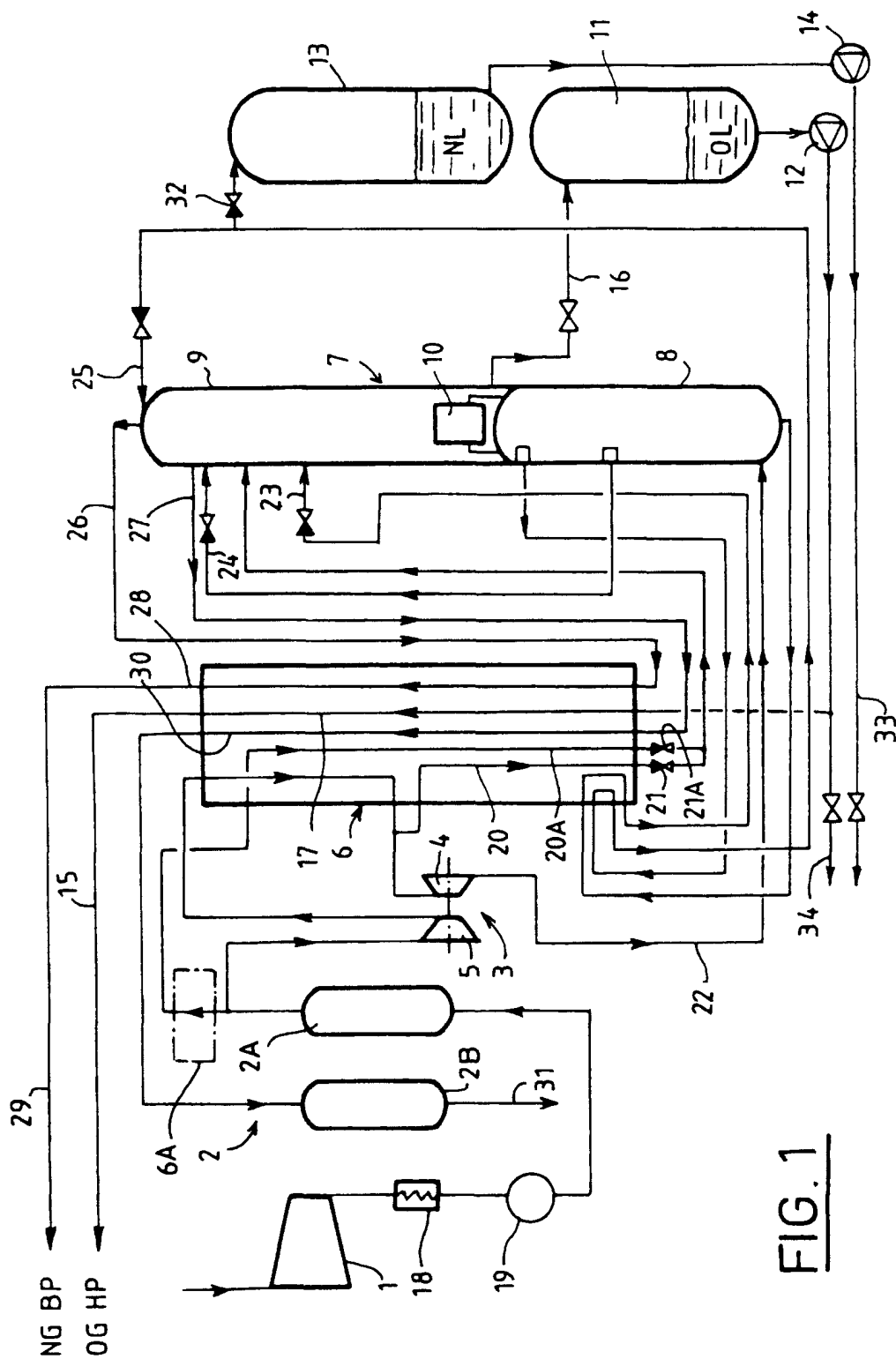
1. Process for the production of gaseous oxygen under a high oxygen pressure by distilling air in a double-column unit (7) comprising a medium-pressure column (8), which operates at a pressure called medium pressure, and a low-pressure column (9), which operates at a pressure called low pressure, pumping (at 12) liquid oxygen withdrawn from the

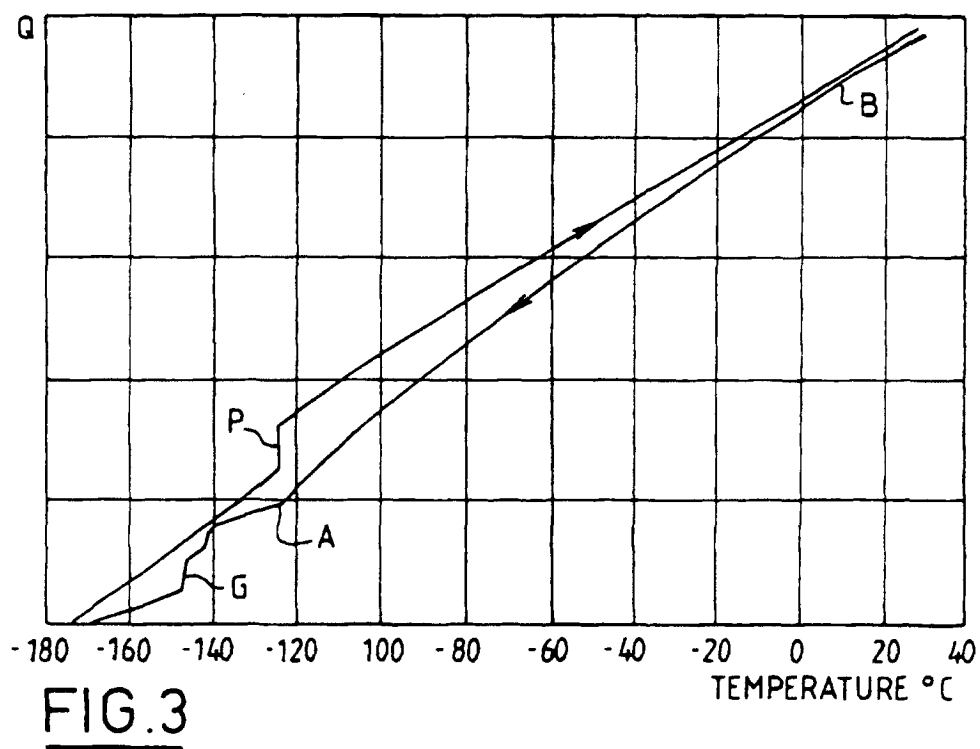
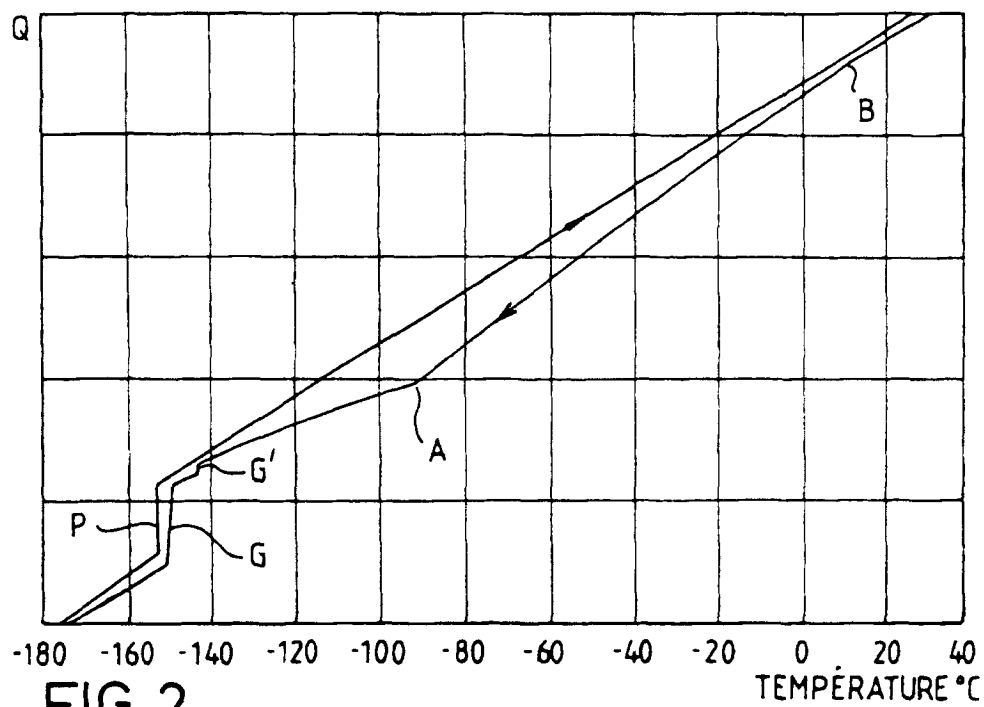
bottom of the low-pressure column (9), and vaporizing (at 6) the compressed liquid oxygen by heat exchange with air in a heat exchange line (6) of the unit, in which process:

- all of the air to be distilled is compressed by means of a main air compressor (1) of the unit to a first high pressure substantially higher than the medium pressure, and this is divided into a first and a second fraction;
- the said first fraction is pressurized further to a second high pressure; and
- the entire first fraction is cooled in the heat exchange line down to an intermediate temperature, at which temperature one portion is expanded in a first turbine (4) down to the medium pressure, then fed into the medium-pressure column (8), while the remainder continues its cooling and is liquefied, expanded in an expansion valve (21) and fed into the double-column (7); the said first fraction representing at least 70% of the flow of treated air, and in which process the said second fraction is cooled and liquefied in a single stream at the said first high pressure and, after expansion in an expansion valve (21A), it is fed into the double column.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the gaseous fraction of the air from the first turbine (4) is expanded in a second turbine (36), down to the low pressure, this gaseous fraction being partly warmed before its expansion in the second turbine, and the output from the latter turbine being injected into the low-pressure column (9), possibly after cooling.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the air is brought to the first high pressure by means of only some of the stages of the air compressor (1), the air is purified of water and of carbon dioxide (at 2) at this first high pressure, and then the said first fraction is compressed by means of the last stage or stages of this compressor.
4. Process according to Claim 3, **characterized in that** at least some of the air leaving the last stage of the compressor (1) is further pressurized by means of a blower (5), coupled to the first turbine (4).

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the said second fraction is pre-cooled by means of a refrigerating unit (6A) before it is fed into the heat exchange line (6).





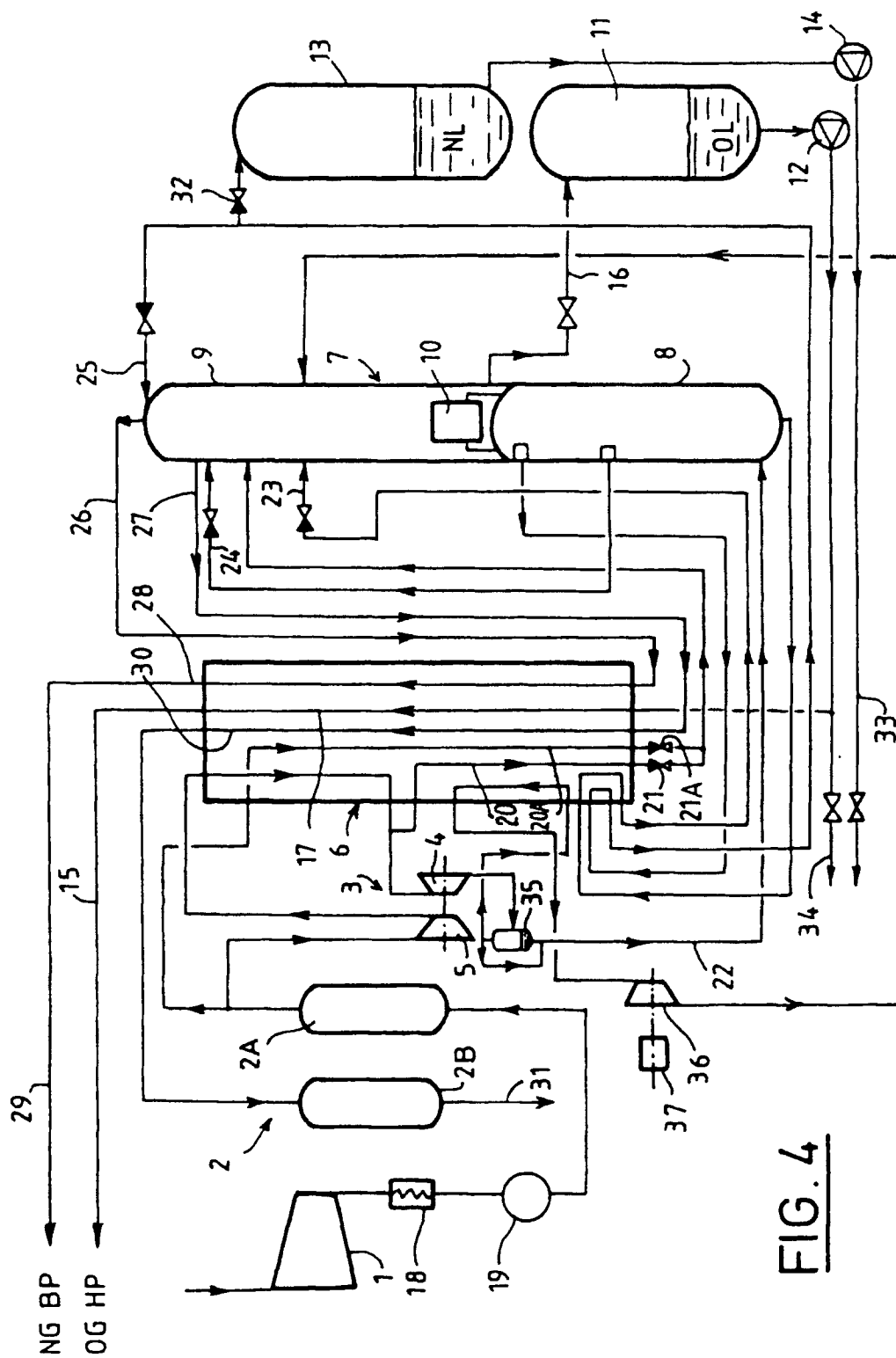


FIG. 4

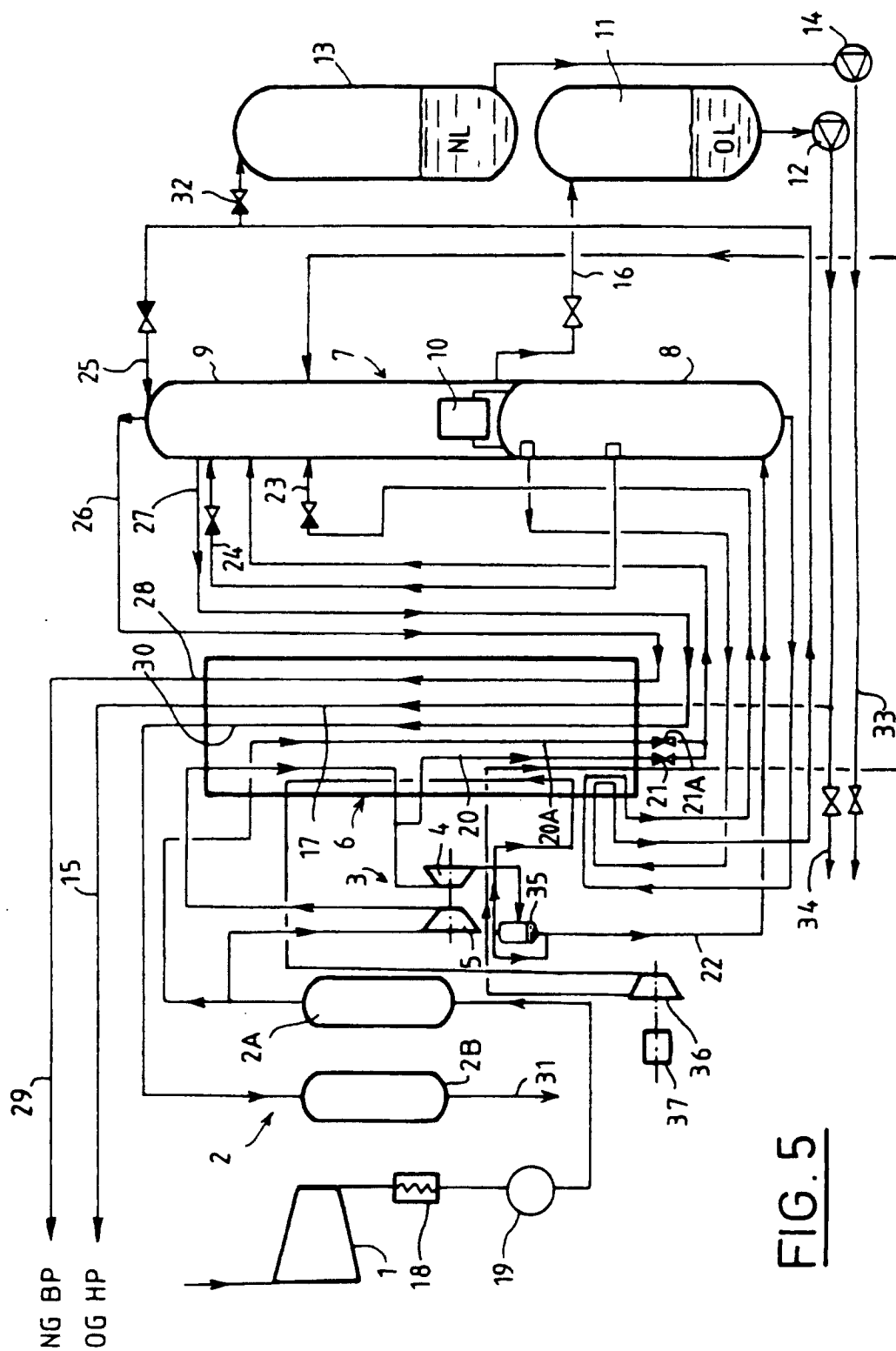


FIG. 5

