



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 413 631 B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(49) Date de publication de fascicule du brevet: **28.12.94** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **F25J 3/04**

(21) Numéro de dépôt: **90402289.4**

(22) Date de dépôt: **13.08.90**

Demande divisionnaire 94106964.3 déposée le  
13/08/90.

(54) **Procédé de production d'azote.**

(30) Priorité: **18.08.89 FR 8911009**

(43) Date de publication de la demande:  
**20.02.91 Bulletin 91/08**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**28.12.94 Bulletin 94/52**

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

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 183 446**  
**EP-A- 0 357 299**  
**US-A- 4 662 917**  
**US-A- 4 662 918**  
**US-A- 4 834 785**

(73) Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCEDES GEORGES CLAUDE**  
**75, Ouai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cédex 07 (FR)**

Titulaire: **LIQUID AIR ENGINEERING CORPO-  
RATION**  
**1155 Sherbrooke Street West**  
**Montreal**

**Ouebec H3A 1H8 (CA)**

Titulaire: **TEISAN KABUSHIKI KAISHA**  
**Nihon Gas Kyokai Bldg. 7F,**  
**No. 15-12 Toranomom 1-chome**  
**Minato-ku**  
**Tokyo 105 (JP)**

(72) Inventeur: **Gastinne, Sophie**  
**75 Ouai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cedex 07 (FR)**  
Inventeur: **Venet, Francois**  
**75 Ouai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cedex 07 (FR)**  
Inventeur: **Ha, Bao**  
**75 Ouai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cedex 07 (FR)**  
Inventeur: **Yamashita, Naohiko**  
**75 Ouai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(74) Mandataire: **Vesin, Jacques**  
**L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME**  
**POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION**  
**DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**  
**75, quai d'Orsay**  
**F-75321 Paris Cédex 07 (FR)**

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).

**EP 0 413 631 B1**

## Description

La présente invention concerne un procédé de production d'azote gazeux sous basse ou moyenne pression, à partir d'un mélange à séparer, tel que de l'air, contenant principalement de l'azote et de l'oxygène.

Pour produire de l'azote gazeux à partir d'air atmosphérique par exemple, US-A-4662917 décrit un procédé consistant à :

- a) comprimer le mélange à traiter à une pression au moins égale à la pression de fonctionnement de l'étage basse pression (4) de ladite colonne, de l'ordre de 3 à 5 bars,
- b) refroidir le mélange comprimé, puis réaliser ensuite la distillation du mélange dans la colonne et obtenir, dans la partie basse de la colonne, une fraction enrichie en oxygène et, dans la partie haute de la colonne, une fraction enrichie en azote,
- c) extraire au moins une partie de la fraction enrichie en azote en tant que produit, et
- d) comprimer la partie restante de la fraction enrichie en azote.

Selon la présente invention, un procédé de production comprend les caractéristiques (a) à (d) ci-dessus. Or, la colonne de distillation de la présente invention comprend un étage basse pression et un étage moyenne pression. Le procédé de la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- e) recycler au moins une partie de ladite partie restante de la fraction enrichie en azote dans l'échangeur (166) de la cuve de l'étage moyenne pression (155) de ladite colonne, dans lequel cette partie se condense sous forme d'un liquide riche en azote,
- f) détendre et introduire au moins une partie du liquide riche en azote condensé dans l'étape (e) ci-dessus à un niveau intermédiaire de l'étage moyenne pression (155) de la colonne en tant que liquide de reflux,
- g) extraire une fraction enrichie en oxygène sous forme liquide, de la partie inférieure de l'étage basse pression (4) de la colonne et détendre au moins une partie de ladite fraction à une pression inférieure à la pression de l'étage basse pression (4) de la colonne et vaporiser cette partie par transfert de chaleur avec la fraction enrichie en azote qui se condense dans la partie supérieure de la colonne et
- h) extraire et réchauffer un flux de production relativement lourd de l'étage moyenne pression (155).

La présente invention a pour objet un procédé tel que défini précédemment, permettant tout à la fois un bon rendement d'extraction en azote et une tenue au froid de l'appareil par détente dans une

turbine d'un gaz pauvre en oxygène.

Selon la présente invention, la production de froid nécessaire au procédé est éventuellement assurée par détente d'au moins un flux gazeux frigorigène, pouvant être le mélange à traiter, qui est détendu à la basse pression de la colonne, et injecté dans la colonne.

La présente invention est maintenant décrite par référence au dessin annexe, qui représente un mode d'exécution du procédé selon l'invention.

Tout d'abord, la distillation fractionnée est effectuée en deux étages, à savoir :

- un premier étage à température relativement basse, fonctionnant sous une pression relativement basse, comprise entre 3 et 5 bars,
- et un second étage (155) à température relativement haute, fonctionnant sous une pression relativement haute, comprise entre 6 et 12 bars.

On comprime (de manière non représentée), à une pression supérieure à la basse pression de la colonne de distillation (4), définie ci-après, un courant de gaz, par exemple d'air préalablement épuré de manière traditionnelle.

Dans l'échangeur de chaleur (2), ce courant est refroidi jusqu'à une température intermédiaire représentée par le niveau (2a). Puis, une première partie de ce courant gazeux est détendue à la basse pression de l'ordre de 3 à 5 bars abs. dans la turbine (3), puis introduite dans la colonne de distillation (4).

Une seconde et dernière partie poursuit son refroidissement dans l'échangeur (2) jusqu'à liquéfaction totale ou partielle (111) est détendue dans la vanne (112) et est introduite dans la colonne (4) à un niveau intermédiaire, au-dessus du point d'introduction du courant gazeux détendu.

La colonne de distillation (4) peut donc être divisée en 3 zones, respectivement de haut en bas (4a), (4b), (4c).

Quant à la fraction enrichie en azote disponible en tête de la colonne (4), une partie condensée dans l'échangeur (5) assure une partie du reflux de la distillation. Une partie peut être extraite sous forme liquide par une conduite. Une partie est extraite, sous forme gazeuse par le conduit (11).

Le courant correspondant est réchauffé le cas échéant, dans un premier échangeur, puis dans l'échangeur (2), pour obtenir à la sortie de ce dernier un courant d'azote gazeux relativement pur, sous la basse pression, dont une partie (X et/ou Y) constitue la production de l'unité de séparation.

Une autre partie comprimée en (13) de ce courant (11) sous la forme du flux (14), est recyclée dans l'unité de séparation. Ce courant (14) est tout d'abord refroidi dans l'échangeur (2), condensé au moins en partie au pied de la colonne (155), dans l'échangeur (166), par échange de chaleur

avec la fraction riche en azote relativement lourde en cours de vaporisation, au pied de la colonne (155). Puis le courant (14) passe éventuellement dans un piège à impuretés -telle CO- du type à adsorption froide (167) représentée en pointillé, détendu dans une vanne (168), et introduit dans la colonne (155) à un niveau intermédiaire. La fraction relativement légère disponible en tête de cette même colonne (155) est en quasi-totalité condensée dans l'échangeur (6) existant au pied de la colonne (4), en échange de chaleur avec la fraction riche en oxygène en cours de vaporisation, disponible au pied de la colonne (4). La fraction non condensée disponible en sortie de l'échangeur (6) est mélangée au gaz résiduaire (9) après détente.

La fraction relativement lourde au pied de la colonne (155) est évacuée par le conduit (18), sous forme gazeuse,---réchauffée dans l'échangeur (2), et évacuée à l'état réchauffé de l'installation. Une fraction relativement lourde disponible sous forme liquide au pied du deuxième étage (155) est soutirée en un courant (177) qui est détendu dans la vanne (169) et introduit en tête du premier étage (4) de distillation.

## Revendications

1. Procédé de production d'azote gazeux à partir d'un mélange à traiter dans une colonne de distillation ayant un étage basse pression (4) et un étage moyenne pression (155), ledit mélange comportant notamment de l'azote et de l'oxygène, ledit procédé consistant à :
  - a) comprimer le mélange à traiter à une pression au moins égale à la pression de fonctionnement de l'étage basse pression (4) de ladite colonne, de l'ordre de 3 à 5 bars,
  - b) refroidir le mélange comprimé, puis réaliser ensuite la distillation du mélange dans la colonne et obtenir, dans partie basse de la colonne, une fraction enrichie en oxygène et, dans la partie haute de la colonne, une fraction enrichie en azote,
  - c) extraire au moins une partie de la fraction enrichie en azote en tant que produit,
  - d) comprimer la partie restante de la fraction enrichie en azote,
  - e) recycler au moins une partie de ladite partie restante de la fraction enrichie en azote dans l'échangeur (166) de la cuve de l'étage moyenne pression (155) de ladite colonne, dans lequel cette partie se condense sous forme d'un liquide riche en azote,
  - f) détendre et introduire au moins une partie du liquide riche en azote condensé dans l'étape (e) ci-dessus à un niveau intermédiaire de l'étage moyenne pression (155) de

la colonne en tant que liquide de reflux,  
g) extraire une fraction enrichie en oxygène sous forme liquide, de la partie inférieure de l'étage basse pression (4) de la colonne et détendre au moins une partie de ladite fraction à une pression inférieure à la pression de l'étage basse pression (4) de la colonne et vaporiser cette partie par transfert de chaleur avec la fraction enrichie en azote qui se condense dans la partie supérieure de la colonne et

h) extraire et réchauffer un flux de production relativement lourd de l'étage moyenne pression (155).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la tenue en froid de l'appareil est assurée par détente adiabatique (polytropique) d'un ou plusieurs flux gazeux frigorigènes, dont l'un au moins est le mélange à traiter.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le flux gazeux frigorigène est au moins une partie du mélange à traiter (1), détendu (3) avant son introduction dans l'étage basse pression.
4. Procédé selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'azote condensé en échange de chaleur avec la fraction en cuve de l'étage moyenne pression (155) passe dans un piège à impuretés (167) avant d'être introduit dans la colonne au niveau intermédiaire.

## Claims

1. Method for the production of gaseous nitrogen from a mixture treated in a distillation column having a low pressure stage (4) and a medium pressure stage (155), the said mixture comprising in particular nitrogen and oxygen, the said process consisting of :
  - a) compressing the mixture to be treated at a pressure at least equal to the operating pressure of the low pressure stage (4) of the said column, of the order of 3 to 5 bars,
  - b) cooling the compressed mixture and then distilling the mixture in the column and obtaining, in the lower part of the column, a fraction enriched in oxygen and, in the upper part of the column, a fraction enriched in nitrogen.
  - c) extracting at least part of the fraction enriched in nitrogen as a product,
  - d) compressing the remaining part of the fraction enriched in nitrogen,

- e) recycling at least part of the said remaining part of the fraction enriched in nitrogen in the exchanger (166) of the vessel of the medium pressure stage (155) of the said column, in which this part condenses in the form of a liquid rich in nitrogen, 5
- f) reducing the pressure of at least part of the liquid rich in nitrogen condensed in stage (e) above and introducing it at an intermediate level of the medium pressure stage (155) of the column as a reflux liquid, 10
- g) extracting a fraction enriched in oxygen in liquid form, from the lower part of the low pressure stage (4) of the column and reducing the pressure of at least part of the said fraction to a pressure less than the pressure of the low pressure stage (4) of the column and vaporizing this part by heat transfer with the fraction enriched in nitrogen which condenses in the upper part of the column and 15
- h) extracting and reheating a flow of the relatively heavy production from the medium pressure stage (155). 20
2. Process according to claim 1, characterized in that the apparatus is kept cold by adiabatic (polytropic) expansion of one or more refrigerating gas flows, at least one of which is the mixture treated. 25
3. Process according to claim 2, characterized in that the refrigerating gas flow is at least part of the mixture treated (1), the pressure of which is reduced (3) before being introduced into the low pressure stage. 30
4. Process according to one of the preceding claims characterized in that the nitrogen condensed by heat exchange with the fraction in the vessel of the medium pressure stage (155) passes to an impurities trap (167) before being introduced into the column at the intermediate level. 35
- 40

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung gasförmigen Stickstoffs aus einer Destillationskolonne mit einer Niederdruckstufe (4) und einer Mitteldruckstufe (155) zu verarbeitenden Gemisch, das vor allem Stickstoff und Sauerstoff umfaßt, wobei das Verfahren besteht aus: 50
- a) Verdichten des zu verarbeitenden Gemischs auf einen Druck, der zumindest gleich des Arbeitsdruck der Stufe niedrigen Drucks (4) der Kolonne ist, näherungsweise 3 bis 5 bar, 55

- b) Kühlen des verdichteten Gemischs, daraufhin ferner Durchführen der Destillation des Gemischs in der Kolonne und Gewinnen eines mit Sauerstoff angereicherten Anteils in dem unteren Teil der Kolonne sowie eines mit Stickstoff angereicherten Anteils in dem oberen Teil der Kolonne,
- c) Extrahieren zumindest eines Teils des mit Stickstoff angereicherten Anteils als Produkt,
- d) Verdichten des verbleibenden Teils des mit Stickstoff angereicherten Anteils,
- e) Wiederverwerten zumindest eines Teils des von dem mit Stickstoff angereicherten Anteil verbleibenden Teils in dem Austauscher (166) der Küvette der Mitteldruckstufe (155) der Kolonne, in dem dieser Teil in Form einer stickstoffreichen Flüssigkeit kondensiert,
- f) Entspannen und Einleiten zumindest eines Teils der in dem vorhergehenden Abschnitt e) kondensierten stickstoffreichen Flüssigkeit in ein Zwischenniveau der Mitteldruckstufe (155) der Kolonne als Rücklauf- flüssigkeit,
- g) Extrahieren eines mit Sauerstoff angereicherten Anteils in flüssiger Form aus dem unter der Niederdruckstufe (4) liegenden Abschnitt der Kolonne und Entspannen zumindest eines Teils des Anteils auf einen Druck kleiner als der Druck der Niederdruckstufe (4) der Kolonne sowie Verdampfen dieses Teils durch Wärmeübertragung mit dem mit Stickstoff angereicherten Anteil, der in dem oberen Teil der Kolonne kondensiert, und
- h) Extrahieren und Aufwärmen eines verhältnismäßig schweren Produktionsflusses aus der Mitteldruckstufe (155).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühleigenschaften der Vorrichtung durch adiabatische (polytropische) Entspannung einer oder mehrerer gasförmiger Kältemittelflüsse gewährleistet sind, von denen zumindest einer das zu verarbeitende Gemisch ist. 45
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der gasförmige Kältemittelfluß zumindest ein Teil des zu verarbeitenden Gemischs (1) ist, das vor seiner Zufuhr zu der Niederdruckstufe entspannt wurde (3). 50
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der durch Wärmeaustausch mit dem sich in der Küvette der Mitteldruckstufe (155) befindenden 55

Anteil kondensierte Stickstoff durch eine Scheidevorrichtung für Verunreinigungen (167) hindurchtritt, bevor er einem Zwischenniveau der Kolonne zugeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

