



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94400300.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **F25J 3/04**

(22) Date de dépôt : **11.02.94**

(30) Priorité : **12.02.93 FR 9301622**

(43) Date de publication de la demande :
17.08.94 Bulletin 94/33

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

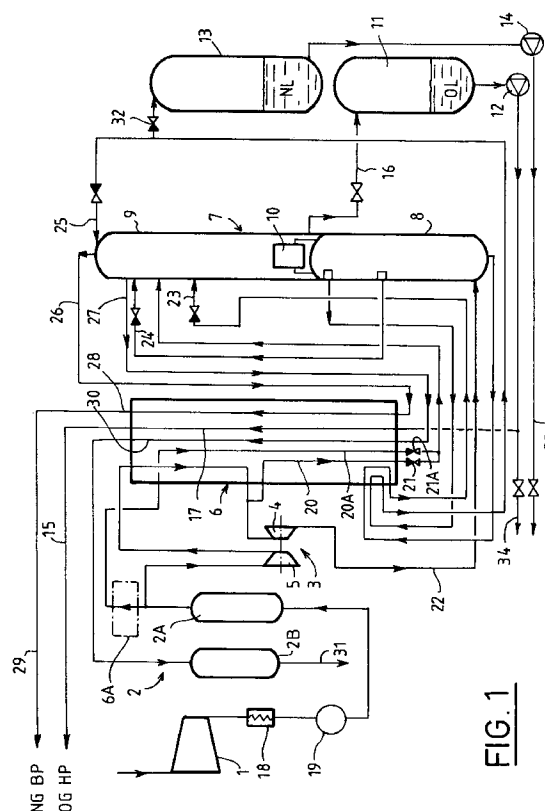
(71) Demandeur : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

(72) Inventeur : **Grenier, Maurice**
3 rue Camille Tahan
F-75018 Paris (FR)

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

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

(57) La totalité de l'air est comprimée à une première haute pression puis est séparée en deux fractions. La première fraction, représentant au moins 70% du débit, est surpressée à une seconde haute pression et refroidie dans la ligne d'échange thermique (6) jusqu'à une température intermédiaire, où une partie est turbinée (en 4) à la moyenne pression tandis que le reste est liquéfié. La seconde fraction est refroidie et liquéfiée (20A) dans la ligne d'échange thermique, en un ou plusieurs flux à une ou plusieurs pressions comprises entre ladite première haute pression et ladite seconde haute pression.



La présente invention est relative à un procédé de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène par distillation d'air dans une installation à double colonne comprenant une colonne moyenne pression qui fonctionne sous une pression dite moyenne pression, et une colonne basse pression qui fonctionne sous une pression dite basse pression, pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression, et vaporisation de l'oxygène liquide comprimé par échange de chaleur avec de l'air dans la ligne d'échange thermique de l'installation.

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.

Le FR-A-2 674 011 décrit un procédé de ce type dans lequel la totalité de l'air est porté à une haute pression unique, puis est refroidi et partiellement turbiné à la moyenne pression.

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

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce que :

- on comprime la totalité de l'air à distiller, au moyen du compresseur d'air principal 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, représentant au moins 70% du débit d'air traité, jusqu'à une seconde haute pression;
- on refroidit au moins l'essentiel de ladite première fraction dans la ligne d'échange thermique jusqu'à une température intermédiaire, à laquelle une partie est détendue dans une première turbine à la moyenne pression puis introduite dans la colonne moyenne pression, tandis que le reste poursuit son refroidissement et est liquéfié, détendu dans une vanne de détente et introduit dans la double colonne; et
- on refroidit et on liquéfie ladite seconde fraction, en un ou plusieurs flux à une ou plusieurs pressions comprises entre ladite première haute pression et ladite seconde haute pression, et, après détente dans une vanne de détente, on l'introduit dans la double colonne.

Suivant d'autres caractéristiques :

- on détend dans une seconde turbine, jusqu'à la basse pression, la fraction gazeuse de l'air issu de la première turbine, 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, éventuellement après

refroidissement;

- on amène l'air à la première haute pression au moyen d'une partie seulement des étages du compresseur d'air, on épure l'air en eau et en anhydrique carbonique à cette première haute pression, puis on comprime ladite première fraction au moyen du ou des derniers étages de ce compresseur;
- on surpresse au moins une partie de l'air sortant du dernier étage du compresseur au moyen d'une soufflante couplée à la première turbine;
- on prérefroidit ladite seconde fraction au moyen d'un groupe frigorifique avant de l'introduire dans la ligne d'échange thermique.

L'invention a également pour objet une installation destinée à la mise en oeuvre d'un tel procédé. Cette installation, du type comprenant un compresseur d'air principal, une double colonne de distillation d'air comprenant une colonne moyenne pression qui fonctionne sous une pression dite moyenne pression, et une colonne basse pression qui fonctionne sous une pression dite basse pression, une pompe de compression d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression, des moyens pour amener une fraction de l'air à distiller à une haute pression d'air, et une ligne d'échange thermique, est caractérisée en ce que:

- lesdits moyens sont agencés pour amener la totalité de l'air à distiller à une première haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, et comprennent des moyens pour surpresser une première fraction de cet air, représentant au moins 70% du débit d'air traité, jusqu'à une seconde haute pression;
- la ligne d'échange thermique comprend des moyens pour refroidir ladite première fraction jusqu'à une température intermédiaire et pour refroidir plus avant et liquéfier une partie de cette première fraction, et des moyens pour refroidir et liquéfier l'air non surpressé, en un ou plusieurs flux à une ou plusieurs pressions comprises entre ladite première haute pression et ladite seconde haute pression; et
- l'installation comprend une turbine de détente dont l'aspiration est reliée aux passages de refroidissement d'air sous la première haute pression, en un point intermédiaire de la ligne d'échange thermique, et dont l'échappement est relié à la colonne moyenne pression.

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrit en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- la Figure 1 représente schématiquement une installation 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 6 sont des vues analogues à la Figure 1 représentant respectivement trois variantes.

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 CO₂ 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 8 surmontée d'une colonne basse pression 9, avec un vaporiseur-condenseur 10 mettant la vapeur de tête (azote) 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.

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 le présent mémoire, les pressions considérées sont des pressions absolues).

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.

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.

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.

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

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.

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.

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.

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).

De même que dans le procédé du FR-A-2 674 011 précité, pour le choix de la pression de l'air surpressé, on distingue deux cas.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Eventuellement, comme indiqué en traits mixtes, un flux d'air peut être prélevé entre le prérefroidisseur 38 et la soufflante 5 et envoyé via une conduite 39 dans d'autres passages 20B de la ligne d'échange thermique, par conséquent à une pression intermédiaire entre les première et seconde hautes pressions.

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, 20A ou 20B.

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 FR-A-2 674 011 précité.

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 la ligne d'échange thermique (6) de l'installation.

- on comprime la totalité de l'air à distiller, au moyen du 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, représentant au moins 70% du débit d'air traité, jusqu'à une seconde haute pression;
- on refroidit au moins l'essentiel de ladite 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); et
- on refroidit et on liquéfie ladite seconde fraction, en un ou plusieurs flux à une ou plusieurs pressions comprises entre ladite première haute pression et ladite seconde 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'on 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, ca-

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).

6 - Installation de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène, du type comprenant un compresseur d'air principal (1), une double colonne de distillation d'air (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 (7), une pompe (12) de compression d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (9), des moyens (1, 5) pour amener une fraction de l'air à distiller à une haute pression d'air, et une ligne d'échange thermique (6), caractérisée en ce que :

- lesdits moyens sont agencés pour amener la totalité de l'air à distiller à une première haute pression nettement supérieure à la moyenne pression, et comprennent des moyens (5) pour surpresser une première fraction de cet air, représentant au moins 70% du débit d'air traité, jusqu'à une seconde haute pression;
- la ligne d'échange thermique (6) comprend des moyens pour refroidir ladite première fraction jusqu'à une température intermédiaire et pour refroidir plus avant et liquéfier une partie de cette première fraction, et des moyens (20A, 20B) pour refroidir et liquéfier l'air non surpressé, en un ou plusieurs flux à une ou plusieurs pressions comprises entre ladite première haute pression et ladite seconde haute pression; et
- l'installation comprend une turbine (4) de détente dont l'aspiration est reliée aux passages de refroidissement d'air sous la première haute pression, en un point intermédiaire de la ligne d'échange thermique (6), et dont l'échappement est relié à la colonne moyenne pression (8).

7 - Installation suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend une seconde turbine (36) de détente à la basse pression d'une partie au moins de l'air issu de la première turbine (4).

8 - Installation suivant la revendication 6 ou 7, ca-

ractérisée en ce que ladite seconde fraction est issue d'un étage intermédiaire du compresseur d'air principal (1), la première fraction étant, après épuration en eau et en anhydrique carbonique (en 2), réintroduite dans ce compresseur.

5

9 - Installation suivant la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend une soufflante (5) couplée à la première turbine (4) et dont l'aspiration est reliée au refoulement du dernier étage du compresseur d'air principal (1).

10

10 - Installation suivant l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un groupe frigorifique (6A) de prérefroidissement de ladite seconde fraction d'air en amont de la ligne d'échange thermique (6).

15

20

25

30

35

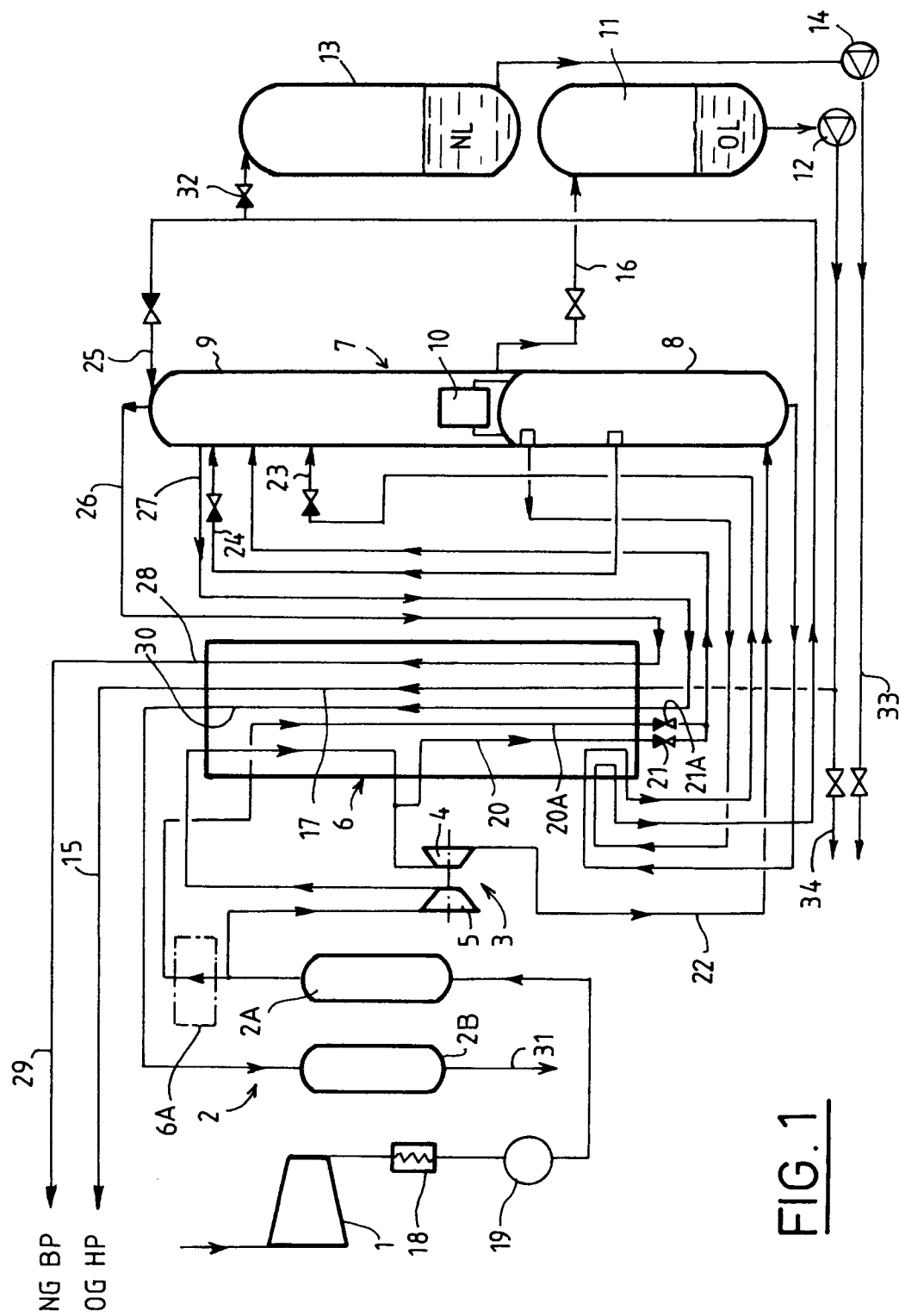
40

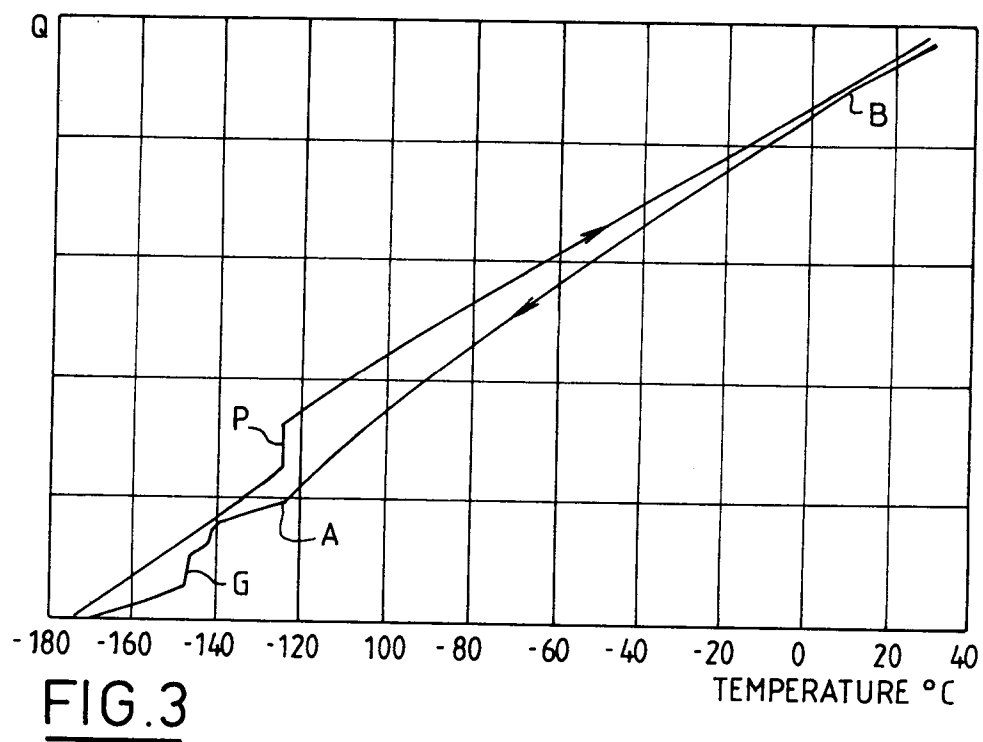
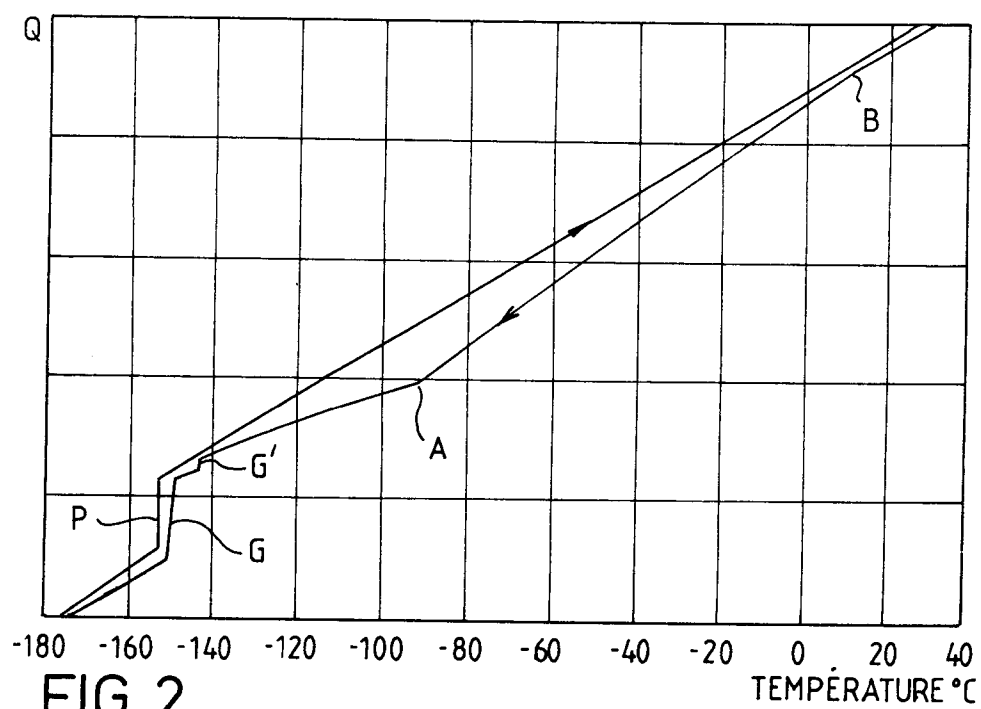
45

50

55

6





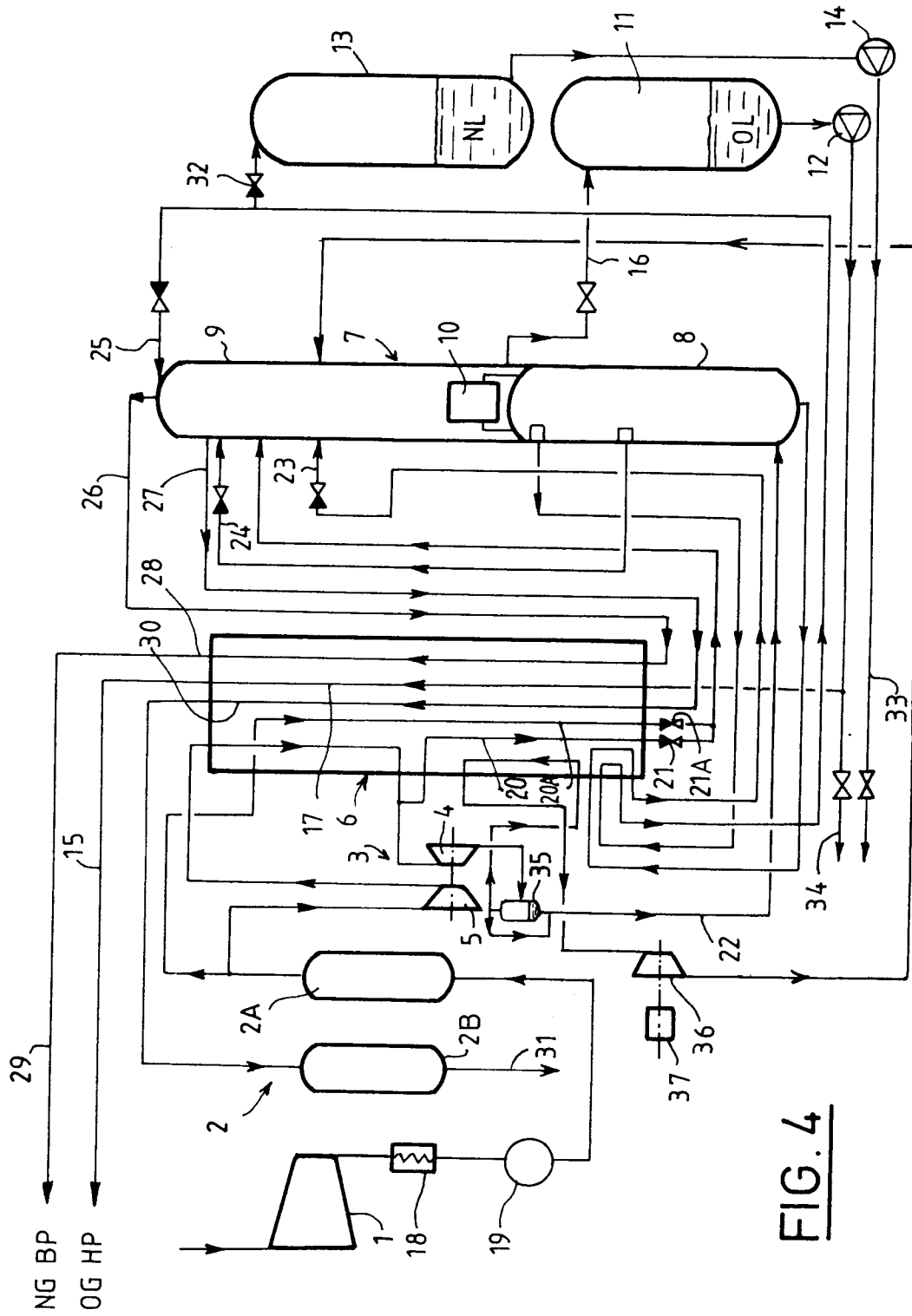


FIG. 4

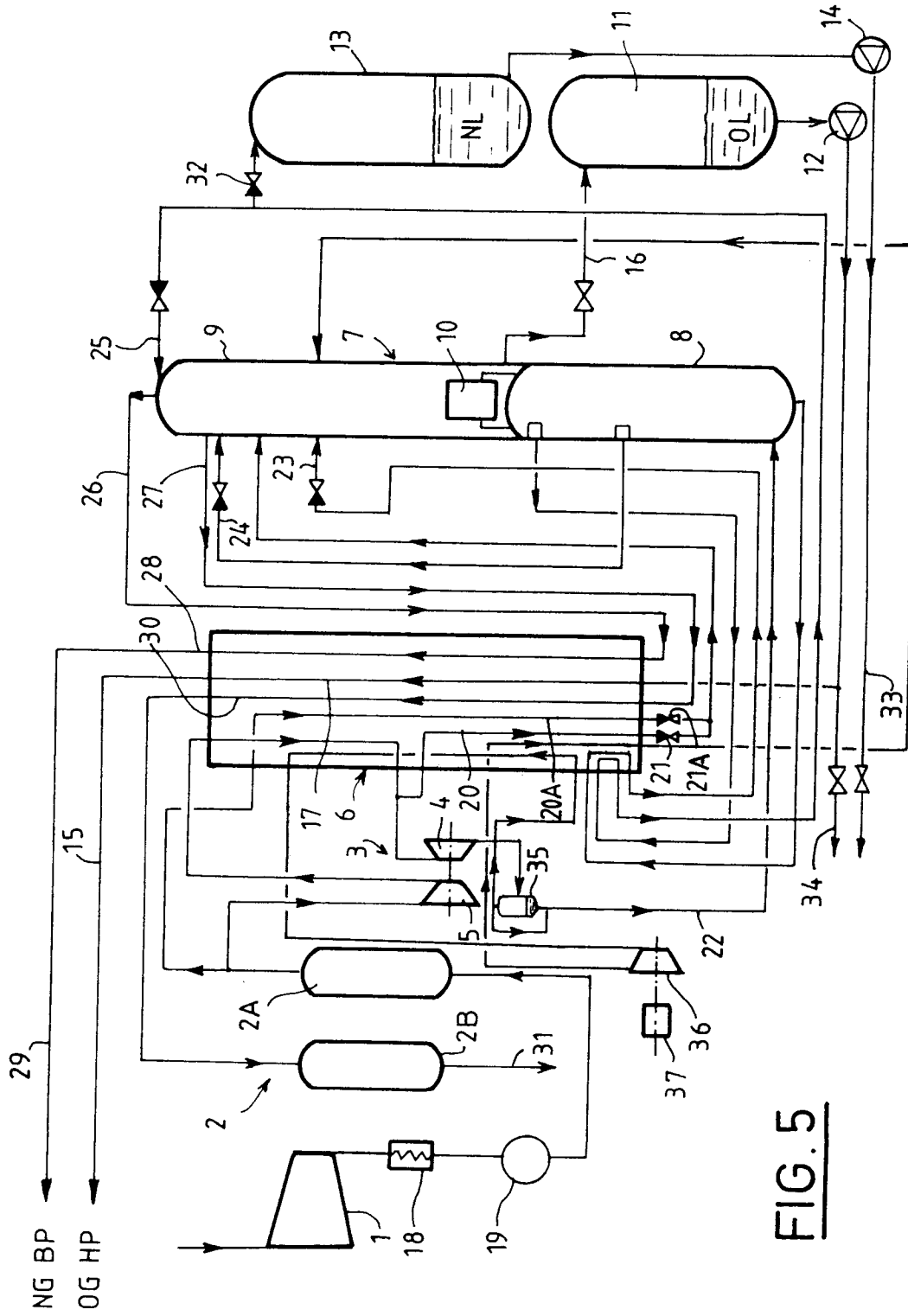
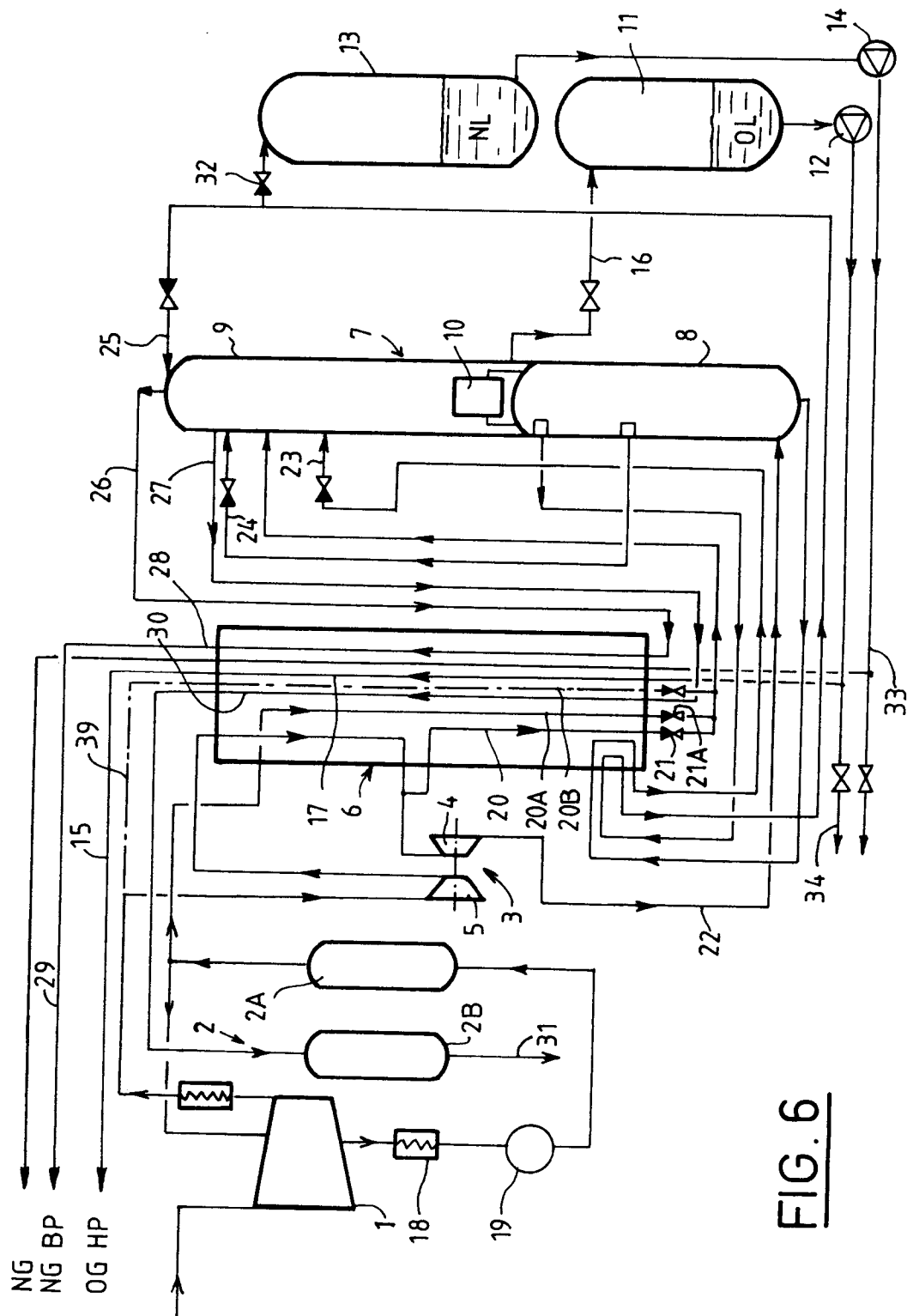


FIG. 5





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0300

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 504 029 (L'AIR LIQUIDE) * résumé *	1,6	F25J3/04
D	* colonne 4, ligne 15 - colonne 7, ligne 45 * * figures 1-5 * & FR-A-2 674 011 (M.GRENIER) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			F25J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 Mai 1994	Examineur Siem, T
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P04/C02)