

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 611 936 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

14.05.1997 Bulletin 1997/20

(51) Int Cl.⁶: **F25J 3/04**

(21) Numéro de dépôt: **94400257.5**

(22) Date de dépôt: **07.02.1994**

(54) **Procédé et installation de production d'azote ultra-pur par distillation d'air**

Verfahren und Anlage zur Herstellung von ultrareinem Stickstoff durch Luftdestillation

Process and installation for producing ultrapure nitrogen by air distillation

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB IT

(30) Priorité: **09.02.1993 FR 9301403**

(43) Date de publication de la demande:
24.08.1994 Bulletin 1994/34

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

(72) Inventeur: **Arriulou, Pascal
F-94410 Saint Maurice (FR)**

(74) Mandataire: **Le Moenner, Gabriel et al
L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme
pour l'étude et l'exploitation des procédés
Georges Claude
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cédex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 384 688 US-A- 5 123 947

EP 0 611 936 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

La présente invention est relative à un procédé de production d'azote ultra-pur par distillation d'air du type dans lequel :

- l'air à traiter est séparé dans une première colonne en azote de tête et en liquide de cuve riche en oxygène ;
- de l'azote de tête est utilisé pour circuler suivant un cycle frigorifique, un débit d'azote de cycle haute pression étant épuré en hydrogène dans une seconde colonne comprenant un vaporiseur de cuve qui assure la condensation de cet azote avant son introduction dans cette seconde colonne, et un condenseur de tête refroidi par le liquide de cuve de la première colonne ;
- du liquide de cuve de la seconde colonne étant envoyé à la première colonne après une étape de détente ;
- l'azote ultra-pur de production étant soutiré en cuve de la seconde colonne ; et
- une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne étant épurée en hydrogène dans la seconde colonne.

Un tel procédé, décrit dans EP-A-0.413.631, présente l'inconvénient suivant : la condensation du gaz de tête de la seconde colonne étant l'unique moyen de vaporisation du liquide de cuve de la première colonne, les taux de reflux des deux colonnes sont dépendants l'un de l'autre. Ceci ne correspond pas à l'optimum, puisque la seconde colonne effectue une séparation (azote/hydrogène) plus facile que celle (oxygène/azote) réalisée dans la première colonne.

L'invention a pour but d'ajouter un degré de liberté au procédé en permettant de régler indépendamment les taux de reflux des deux colonnes, afin notamment de réduire la taille de la deuxième colonne, et donc l'investissement correspondant.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce qu'un second débit d'azote de cycle haute pression est condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne et une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne est introduite en reflux en tête de la première colonne.

L'invention a également pour objet une installation destinée à la mise en oeuvre d'un tel procédé. Cette installation, du type comprenant une double colonne de distillation qui comprend elle-même une première colonne de séparation azote/oxygène alimentée par l'air à traiter, et une seconde colonne de séparation azote/hydrogène dont la tête est couplée à la cuve de la première colonne par un vaporiseur-condenseur et qui comporte un vaporiseur de cuve, des moyens de soutirage d'un gaz enrichi en hydrogène, et un cycle frigorifique à azote

dont la partie haute pression alimente le vaporiseur de cuve de la seconde colonne puis cette seconde colonne elle-même, des moyens pour détendre du liquide de cuve de la seconde colonne et pour l'introduire dans la première colonne, des moyens pour soutirer l'azote ultra-pur de production de la seconde colonne, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des moyens pour condenser de l'azote de cycle haute pression par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne, et des moyens pour introduire en reflux en tête de la première colonne une partie au moins de l'azote liquide issu desdits moyens de condensation.

Suivant des modes particuliers de réalisation de cette installation :

- lesdits moyens de condensation comprennent des passages d'azote de cycle haute pression prévus dans ledit vaporiseur-condenseur;
- lesdits moyens de condensation comprennent un vaporiseur-condenseur auxiliaire monté en parallèle avec le vaporiseur-condenseur de la première colonne ;
- le vaporiseur-condenseur auxiliaire est monté à l'extérieur de la première colonne ;
- l'installation comprend des moyens pour introduire dans la seconde colonne une partie au moins de l'azote liquide issu desdits moyens de condensation.

Des exemples de réalisation de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une installation de production d'azote ultra-pur conforme à l'invention ; et
- la figure 2 est une vue analogue d'une variante.

L'installation représentée à la figure 1 comprend essentiellement un compresseur d'air atmosphérique 1, un appareil 2 d'épuration de l'air en eau et en CO₂ par adsorption, une ligne d'échange thermique 3, une turbine 4 de détente d'air, une double colonne de distillation 5, constituée elle-même d'une colonne 6 de séparation oxygène/azote et d'une colonne 7 de séparation azote/hydrogène, et un sous-refroidisseur 8.

La colonne 6 comporte un condenseur de tête 9 et un vaporiseur de cuve 10, lequel sert aussi de condenseur de tête pour la colonne 7. Cette dernière est par ailleurs équipée d'un vaporiseur de cuve 11.

L'installation comprend encore un cycle frigorifique à azote 12, dont le compresseur de cycle est indiqué en 13.

En fonctionnement, l'air à traiter, comprimé en 1 et épuré en 2, est refroidi en 3 jusqu'à une température intermédiaire T. A cette température, une fraction seulement de l'air poursuit son refroidissement jusqu'au bout froid de la ligne d'échange et est liquéfié, puis est

détendu dans une vanne de détente 14 et introduit à un niveau intermédiaire dans la colonne 6. Le reste de l'air à la température T est sorti de la ligne d'échange, détendu dans la turbine 4 et introduit à un autre niveau intermédiaire dans la colonne 6. Un bypass 15 de la turbine 4, équipé d'une vanne de détente 16, permet de régler la puissance frigorifique ainsi produite.

Du liquide de cuve de la colonne 6, riche en oxygène, est sous-refroidi en 8, détendu dans une vanne de détente 17, puis vaporisé en 9 par condensation d'azote de tête de la colonne 6. Le gaz résultant LRV (liquide riche vaporisé) est ensuite réchauffé à la température ambiante en 3 puis évacué de l'installation, en tant que gaz résiduaire, via une conduite 18.

L'azote gazeux produit en tête de la colonne 6 est utilisé comme azote de cycle : il est partiellement réchauffé en 8, réchauffé à la température ambiante en 3, comprimé à une haute pression de cycle en 13, refroidi jusqu'au bout froid de la ligne d'échange, puis séparé en deux courants :

- un premier courant qui est condensé en 11 par vaporisation du liquide de cuve de la colonne 7, détendu dans une vanne de détente 19 et introduit en un point intermédiaire de la colonne 7; et
- un second courant qui est condensé en 10, dans des passages spéciaux de ce vaporiseur-condenseur, par vaporisation du liquide de cuve de la colonne 6. Le liquide ainsi obtenu est à son tour divisé en une première fraction détendue dans une vanne de détente 20 et introduite en un point intermédiaire de la colonne 7 en même temps que le premier courant précité, et en une seconde fraction détendue dans une vanne de détente 21 et introduite en reflux en tête de la colonne 6.

Par ailleurs, du liquide de cuve de la colonne 7 est également, après sous-refroidissement en 8 et détente dans une vanne de détente 22, introduit en tête de la colonne 6.

Ainsi, l'air est séparé dans la colonne 6 en liquide riche en oxygène et en azote de cycle, et une partie de l'azote de cycle est épurée en hydrogène dans la colonne 7. L'hydrogène séparé est évacué du vaporiseur-condenseur 10 via un évent 23 prévu dans ses passages de condensation du gaz de tête de la colonne 7.

Par conséquent, c'est de l'azote ultra-pur, par exemple à une concentration en hydrogène inférieure à 10^{-9} (1 ppb), que l'on recueille en cuve de la colonne 7, et un débit de production d'azote ultra-pur gazeux est soutiré au bas de cette colonne via une conduite 24, réchauffé à la température ambiante en 3 et récupéré via une conduite 25 de production.

Le réglage du débit d'azote de cycle et du débit d'ouverture des vannes 20 et 21 permet de déterminer indépendamment l'un de l'autre les taux de reflux des deux colonnes. Par suite, il est possible de dimensionner la colonne 7, qui effectue une séparation (azote/hy-

drogène) plus facile que celle (oxygène/azote) réalisée dans la colonne 6, de manière optimale, et donc de réduire l'investissement correspondant, ceci sans perturber le fonctionnement de la colonne principale 6 et donc sans modifier les performances de l'installation.

Comme représenté, de l'azote à pureté ordinaire (par exemple à une concentration en hydrogène de l'ordre du ppm (10^{-6})) peut être récupéré en tant que produit à peu près à la pression de la colonne 6 via une conduite 26 piquée juste en amont du compresseur de cycle 13, et/ou à la haute pression du cycle via une conduite 27 piquée juste en aval de ce compresseur. L'invention est particulièrement avantageuse lorsque l'azote ultra-pur à produire représente une fraction seulement de la production totale d'azote de l'installation.

La variante de la Figure 2 (dans laquelle le sous-refroidisseur 8 n'a pas été représenté) diffère de la précédente par le fait que le courant d'azote de cycle condensé par vaporisation du liquide de cuve de la colonne 6 est condensé dans un vaporiseur-condenseur auxiliaire 10A monté en parallèle avec le vaporiseur-condenseur 10 en dehors de la colonne 6.

A titre d'exemple numérique, on peut choisir les paramètres suivants :

- pression de l'air au refoulement du compresseur 1 : 8 bars absolus
- pression de la colonne 6 : 4 bars absolus
- pression de la colonne 7 : 9 bars absolus
- pression du gaz résiduaire LRV : 1,2 bar absolu
- haute pression du cycle : 11 bars absolus.

Revendications

1. Procédé de production d'azote ultra-pur par distillation d'air, du type dans lequel :

- l'air à traiter est séparé dans une première colonne (6) en azote de tête et en liquide de cuve riche en oxygène ;
- de l'azote de tête est utilisé pour circuler suivant un cycle frigorifique, un débit d'azote de cycle de la partie haute pression étant épuré en hydrogène dans une seconde colonne (7) comprenant un vaporiseur de cuve (11) qui assure la condensation de cet azote avant son introduction dans cette seconde colonne, et un condenseur de tête (10) refroidi par le liquide de cuve de la première colonne (6) ;
- du liquide de cuve de la seconde colonne (7) étant envoyé à la première colonne (6) après une étape de détente ;
- l'azote ultra-pur de production étant soutiré (en 24) de la seconde colonne (7), et une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6) étant épurée en hydrogène dans la seconde colonne

(7),

caractérisé en ce qu'un second débit d'azote de cycle de la partie haute pression est condensé (en 10 ; 10A) par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6) et une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6) est introduite en reflux en tête de la première colonne (6).

2. Procédé suivant la revendication 1 dans lequel une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6) est introduite dans la seconde colonne (7).

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2 dans lequel une partie réglable de l'air est envoyée à une vanne de by-pass (16) d'une turbine (4), de détente d'air.

4. Installation de production d'azote ultra-pur par distillation d'air, du type comprenant une double colonne de distillation (5) qui comprend elle-même une première colonne (6) de séparation azote/oxygène alimentée par l'air à traiter, et une seconde colonne (7) de séparation azote/hydrogène dont la tête est couplée à la cuve de la première colonne par un vaporiseur-condenseur (10) et qui comporte un vaporiseur de cuve (11), des moyens de soutirage d'un gaz enrichi en hydrogène, et un cycle frigorifique à azote (12) dont la partie haute pression alimente le vaporiseur de cuve (11) de la seconde colonne (7) puis cette seconde colonne elle-même, des moyens (22) pour détendre du liquide de cuve de la seconde colonne et pour l'introduire dans la première colonne, des moyens (24) pour soutirer l'azote ultra-pur de production de la seconde colonne (7), caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des moyens (10 ; 10A) pour condenser de l'azote de cycle haute pression par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6), et des moyens pour introduire en reflux en tête de la première colonne (6) une partie au moins de l'azote liquide issu desdits moyens de condensation (10).

5. Installation suivant la revendication 4, caractérisée en ce que lesdits moyens de condensation comprennent des passages d'azote de cycle haute pression prévus dans ledit vaporiseur-condenseur (10).

6. Installation suivant la revendication 4, caractérisée en ce que lesdits moyens de condensation comprennent un vaporiseur-condenseur auxiliaire (10A) monté en parallèle avec le vaporiseur-condenseur (10) de la première colonne (6).

7. Installation suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le vaporiseur-condenseur auxiliaire (10A)

est monté à l'extérieur de la première colonne (6).

8. Installation suivant l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour introduire dans la seconde colonne (7) une partie au moins de l'azote liquide issu desdits moyens de condensation (10).

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ultrareinem Stickstoff durch Destillation von Luft, bei dem:

- die zu verarbeitende Luft in einer ersten Kolonne (6) in Stickstoff am Kopf und in sauerstoffreiche Flüssigkeit am Sumpf zerlegt wird;
- der Stickstoff am Kopf in einem Kältekreis zirkuliert, wobei ein Stickstoffstrom aus dem Hochdruckteil des Kreises in einer zweiten Kolonne (7), umfassend einen Verdampfer (11) im Sumpf, der für die Kondensation dieses Stickstoffs vor dessen Einleitung in diese zweite Kolonne sorgt, und einen Kopfcondensator (10), der durch die Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) gekühlt wird, von Wasserstoff gereinigt wird;
- Flüssigkeit aus dem Sumpf der zweiten Kolonne (7) nach einer Entspannungsstufe in die erste Kolonne (6) eingeleitet wird;
- der ultrareine Produktionsstickstoff der zweiten Kolonne (7) entnommen wird (bei 24) und zumindest ein Teil des durch Verdampfen von Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) kondensierten Stickstoffs in der zweiten Kolonne (7) von Wasserstoff gereinigt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß ein zweiter Stickstoffstrom aus dem Hochdruckteil des Kreises durch Verdampfen von Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) kondensiert wird (bei 10; 10A) und zumindest ein Teil des durch Verdampfen von Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) kondensierten Stickstoffs als Rückfluß am Kopf der ersten Kolonne (6) eingeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zumindest ein Teil des durch Verdampfen von Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) kondensierten Stickstoffs in die zweite Kolonne (7) eingeleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein einstellbarer Teil der Luft einem Bypassventil (16) einer Luftentspannungsturbine (4) zugeführt wird.

4. Vorrichtung zur Herstellung von ultrareinem Stickstoff durch Destillation von Luft, umfassend eine Doppel-Destillationskolonne (5), die selbst wiederum eine erste Kolonne (6) zur Zerlegung in Stickstoff/Sauerstoff, die durch die zu verarbeitende Luft gespeist wird, und eine zweite Kolonne (7) zur Zerlegung in Stickstoff/Wasserstoff umfaßt, deren Kopf mit dem Sumpf der ersten Kolonne über einen Verdampfer-Kondensator (10) verbunden ist und die einen Verdampfer (11) im Sumpf umfaßt, Mittel zum Entnehmen eines mit Wasserstoff angereicherten Gases und einen Stickstoffkältekreis (12), dessen Hochdruckteil den Verdampfer (11) im Sumpf der zweiten Kolonne (7) und dann diese zweite Kolonne selbst speist, Mittel (22) zum Entspannen von Flüssigkeit aus dem Sumpf der zweiten Kolonne und zum Einleiten derselben in die erste Kolonne, Mittel (24) zum Entnehmen des ultrareinen Produktionsstickstoffs aus der zweiten Kolonne (7), dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Mittel (10; 10A) zum Kondensieren des Stickstoffs aus dem Hochdruckkreis durch Verdampfen von Flüssigkeit im Sumpf der ersten Kolonne (6) und Mittel zum Einleiten zumindest eines Teils des aus den genannten Kondensationsmitteln (10) stammenden flüssigen Stickstoffs als Rückfluß am Kopf der ersten Kolonne (6) umfaßt.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsmittel in dem Verdampfer-Kondensator (10) vorgesehene Durchlässe für Stickstoff aus dem Hochdruckkreis umfassen.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsmittel einen Hilfs-Verdampfer-Kondensator (10A), der parallel zu dem Verdampfer-Kondensator (10) der ersten Kolonne (6) angebracht ist, umfassen.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Hilfs-Verdampfer-Kondensator (10A) außerhalb der ersten Kolonne (6) angebracht ist.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mittel zum Einleiten zumindest eines Teils des aus den Kondensationsvorrichtungen (10) stammenden flüssigen Stickstoffs in die zweite Kolonne (7) umfaßt.

Claims

1. Process for producing ultra-pure nitrogen by air distillation, of the type in which :
- air to be treated is separated in a first column

(6) into top nitrogen and into bottom liquid rich in oxygen;

- the top nitrogen is used for circulating in a refrigerating cycle, a stream of cycle nitrogen from the high pressure part being purified from hydrogen in a second column (7) comprising a bottom reboiler (11) which ensures that this nitrogen is condensed before being introduced into this second column and a top condenser (10) cooled by the bottom liquid from the first column (6);
- bottom liquid from the second column (7) being conveyed to the first column (6) after a pressure reduction stage;
- ultra-pure production nitrogen being withdrawn (at 24) from the second column (7), and at least part of the nitrogen condensed by vaporizing bottom liquid from the first column (6) being purified from hydrogen in the second column (7),

characterized in that a second stream of the cycle nitrogen from the high pressure part is condensed (in 10; 10A) by vaporizing bottom liquid from the first column (6) and at least part of the nitrogen condensed by vaporization of the bottom liquid from the first column (6) is introduced in reflux at the top of the first column (6).

2. Process according to claim 1 wherein at least part of the nitrogen condensed by vaporizing the bottom liquid from the first column (6) is introduced into the second column (7).
3. Process according to claim 1 or 2 wherein a variable part of the air is conveyed to a by-pass valve (16) of an air expansion turbine (4).
4. Installation for producing ultra-pure nitrogen of the type comprising a double distillation column (5) which itself comprises a first column (6) for separating nitrogen and oxygen, supplied by the air to be treated, and a second column (7) for separating nitrogen and hydrogen, the top of which is coupled to the bottom of the first column by a reboiler-condenser (10) and which comprises a bottom reboiler (11), means for withdrawing a gas enriched in hydrogen, and a nitrogen refrigerating cycle (12) of which the high pressure part supplies the bottom reboiler (11) of the second column (7) and then this second column itself, means (22) for expanding bottom liquid from the second column and for introducing it into the first column, and means (24) for withdrawing ultra-pure production nitrogen from the second column (7), characterized in that it comprises in addition means (10; 10A) for condensing high pressure

cycle nitrogen by vaporizing bottom liquid from the first column (6), and means for introducing at least part of the liquid nitrogen coming from the said means of condensation (10) in reflux at the top of the first column (6).

5

5. Installation according to claim 4, characterized in that the said means of condensation comprises passages for high pressure cycle nitrogen in the said reboiler-condenser (10).

10

6. Installation according to claim 4, characterized in that the said means of condensation comprises an auxiliary reboiler-condenser (10A) mounted in parallel with the reboiler-condenser (10) of the first column (6).

15

7. Installation according to claim 6, characterized in that the auxiliary reboiler-condenser (10A) is mounted outside the first column (6).

20

8. Installation according to any one of claims 4 to 7, characterized in that it comprises means for introducing at least part of the liquid nitrogen coming from the said means of condensation (10) into the second column (7).

25

30

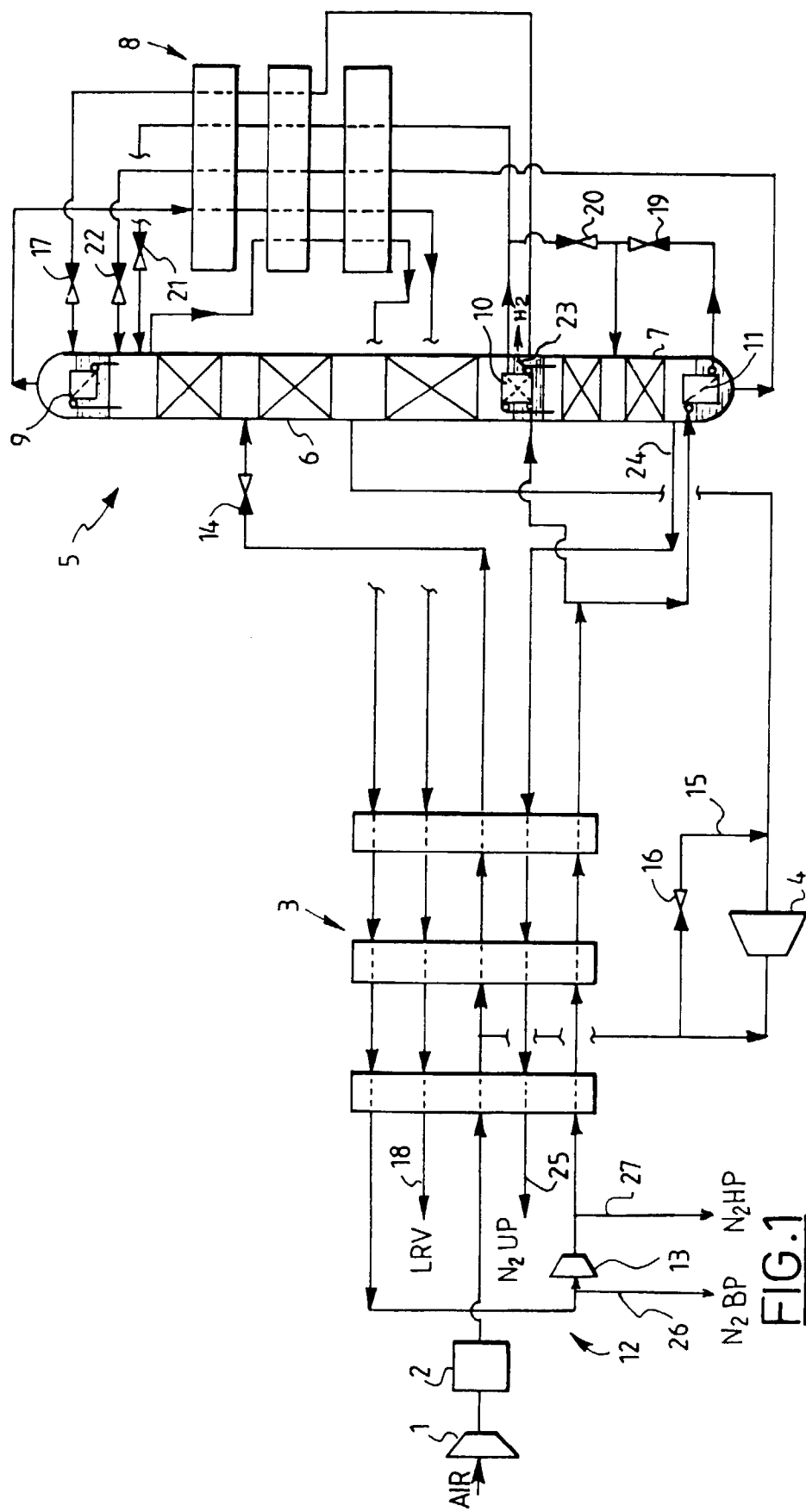
35

40

45

50

55



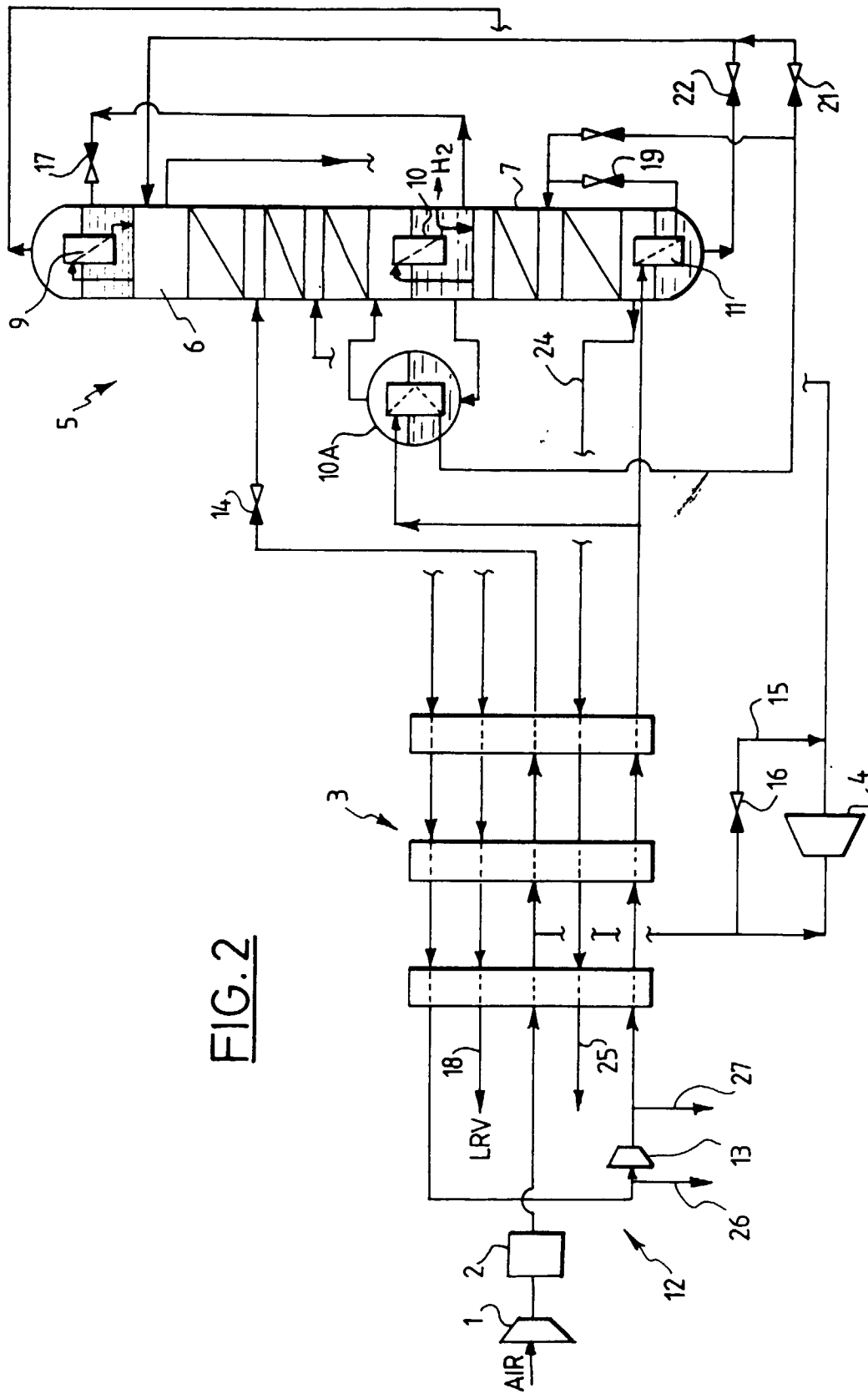


FIG. 2