

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/49394 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷: **B01D 53/00**,
C01B 21/04, F25J 3/04, B01D 171/10

(74) Mandataire: **LE MOENNER, Gabriel**; L'Air Liquide
SA, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03706

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international:
28 décembre 2000 (28.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/16751 30 décembre 1999 (30.12.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): **L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES
CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris
Cedex 07 (FR).

Publiée:

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): **FUENTES,
François** [FR/FR]; 21, avenue Maurice Berteaux, F-78110
Le Vésinet (FR). **DUBETIER, Richard** [FR/FR]; 135,
boulevard de Champigny, F-94210 la Varenne (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.



WO 01/49394 A2

(54) Title: AIR SEPARATION METHOD AND PLANT

(54) Titre: PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE SÉPARATION D'AIR

(57) Abstract: The invention concerns a method (11) whereby a nitrogen-enriched stream (11) of an air separating apparatus (10) under pressure is sent, optionally after being compressed, to a combustion chamber (15) where it is heated, to a turbine (17) wherein it is expanded and again to the combustion chamber (15) where it is mixed with fumes to yield waste heat.

(57) Abrégé: L'azote résiduaire (11) d'une colonne d'un appareil de séparation d'air (10) sous pression est envoyé, éventuellement après compression, à une chambre de combustion (15) où il se réchauffe, à une turbine (17) dans laquelle il est détendu et de nouveau à la chambre de combustion (15) où il est mélangé avec les fumées pour leur céder de la chaleur résiduelle.

PROCEDE ET INSTALLATION DE SEPARATION D'AIR

5

La présente invention est relative à un procédé et une installation de séparation d'air. En particulier, elle concerne un procédé qui produit un débit enrichi en azote à une pression d'au moins 2 bars qui est détendu dans une turbine.

10 En particulier elle concerne un procédé et installation de séparation d'air intégrés avec une chambre à combustion.

Les appareils de séparation d'air par voie cryogénique fonctionnent traditionnellement avec deux colonnes de distillation une dite moyenne pression fonctionnant à environ 4 à 10 bars et une dite basse pression fonctionnant à entre
15 1 à 3 bars.

Une augmentation de ces pressions, bien que rendant la distillation plus difficile, serait intéressante car elle permettrait de réduire le volume des équipements (et donc leurs coûts) et permettrait de réduire les irréversibilités énergétiques dues aux pertes de charges dans les différents circuits.

20 Cependant, il est assez rare de pouvoir augmenter ces pressions car il est nécessaire de valoriser l'énergie contenue dans les fluides résiduels "non commercialisables" traditionnellement du fait de leurs puretés.

Les solutions classiques sont par exemple de :

- réinjecter ce résiduel dans des turbines à gaz (cas en particulier des
25 IGCC),
- turbiner à froid ce fluide de manière à produire du liquide,
- turbiner à température élevée (tel que décrit dans la demande de brevet EP-A-0402045).

30 DE-A-2553700 décrit un appareil de séparation d'air qui produit un débit gazeux enrichi en azote. Après une étape de compression, le débit gazeux est chauffé par échange de chaleur indirect à l'intérieur d'une chambre de combustion avant d'être détendu dans une turbine. Le gaz détendu dans la

turbine sert à préchauffer le gaz comprimé à envoyer à la chambre de combustion.

US-A-3950957 divulgue un appareil de séparation d'air dont l'azote produit est détendu après s'être réchauffée dans une chaudière. Les calories
5 restantes dans l'azote détendu sont transmises à la chaudière par échange de chaleur indirecte.

Dans US-A-5459994, un débit d'azote est détendu dans une turbine, mélangé avec de l'air, comprimé et envoyé à une chambre de combustion.

Dans US-A-4729217 après avoir été mélangé avec le carburant, l'azote
10 est détendu dans une turbine et envoyé à une chambre de combustion.

US-A-4557735 décrit le cas dans lequel l'azote est détendu à une température cryogénique, comprimé, mélangé avec l'air et envoyé à une chambre de combustion.

EP-A-0959314 concerne un procédé de détente d'un mélange d'air et
15 d'azote résiduaire, dans lequel le mélange est envoyé à une chambre de combustion.

Le schéma proposé correspond à turbiner l'azote résiduaire à température élevée de manière innovante et efficace.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'air
20 dans lequel un débit d'air comprimé et épuré est séparé dans un appareil de séparation d'air pour produire un débit gazeux enrichi en azote à entre 2 et 7 bars, le débit gazeux enrichi en azote est détendu dans une turbine et le débit gazeux détendu est envoyé à une zone de convection située en aval d'une chambre de combustion caractérisé en ce que le débit gazeux est détendu sans
25 avoir été mélangé avec un débit de carburant et il n'est pas mélangé avec un débit d'air après sa détente.

Optionnellement :

- le débit gazeux enrichi en azote est préchauffé par échange de chaleur indirect avec les gaz à l'intérieur de la chambre de combustion avant d'être
30 détendu.

- la température d'entrée de l'azote dans la turbine est au moins 700°C.

- le débit enrichi en azote est préchauffé par échange indirect dans la chambre de combustion en une étape jusqu'à une température intermédiaire et ensuite en une deuxième étape jusqu'à la température d'entrée de la turbine et le gaz détendu envoyé dans la chambre de combustion cède des calories au débit gazeux à détendre lors de la première étape de préchauffage.

- le débit gazeux enrichi en azote est comprimé à une pression entre 5 et 20 bars avant d'être détendu.

- l'air est refroidi après sa compression au moyen d'un groupe frigorifique à absorption et de l'eau pressurisée destinée au groupe frigorifique est chauffée par les gaz de la chambre de combustion additionnés du débit gazeux enrichi en azote.

- l'air est épuré dans un moyen d'épuration avant d'être envoyé à l'appareil de séparation, le moyen d'épuration est régénéré par un débit gazeux enrichi en azote et au moins une partie du débit ayant servi à la régénération est envoyé à la turbine de détente.

- le débit enrichi en azote est soutiré d'une simple colonne ou de la colonne moyenne pression et/ou de la colonne basse pression d'une double colonne ou de la colonne haute pression et/ou de la colonne à pression intermédiaire et/ou de la colonne basse pression d'une triple colonne.

- le débit enrichi en azote est mélangé avec un gaz enrichi en azote provenant d'une source extérieure avant d'être détendu dans la turbine.

- le débit enrichi en azote contient au moins 50 mol.% d'azote et entre 0.5 et 10% molaires d'oxygène.

- la colonne dont provient le débit enrichi en azote fonctionne entre substantiellement 2 et 7 bars.

- le débit enrichi en azote n'est pas mélangé avec de l'air avant d'être détendu dans la turbine.

- on mélange un débit enrichi en azote, de préférence contenant au moins 50 mol.% d'azote, provenant d'une source extérieure, avec le débit enrichi en azote provenant de l'appareil de séparation d'air, en amont de la turbine de détente.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation de séparation d'air comprenant :

- i) un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique
 - 5 ii) une chambre de combustion suivie d'une zone de récupération de chaleur comportant une zone de convection
 - iii) une turbine de détente
 - iv) des moyens pour envoyer de l'air à l'appareil de séparation d'air par distillation cryogénique
 - 10 v) des moyens pour soutirer un gaz enrichi en azote de l'appareil de séparation d'air par distillation cryogénique
 - vi) des moyens pour envoyer le gaz enrichi en azote à la turbine de détente et
 - vii) des moyens pour envoyer le gaz enrichi en azote de la turbine de
 - 15 détente à la zone de convection située en aval de la chambre de combustion
- caractérisée en ce qu'elle ne comprend ni moyens pour mélanger de l'air au gaz enrichi en azote en aval de la turbine et en amont de la chambre de combustion ni moyens pour mélanger du carburant avec le gaz enrichi en azote avant sa détente.

20 Optionnellement l'installation peut comprendre :

- des moyens pour préchauffer le débit gazeux enrichi en azote par échange de chaleur indirect avec les gaz à l'intérieur de la chambre de combustion en amont de la turbine de détente.
- des moyens pour préchauffer le débit enrichi en azote par échange
- 25 indirect dans la chambre de combustion en une étape jusqu'à une température intermédiaire et ensuite en une deuxième étape jusqu'à la température d'entrée de la turbine.
- un groupe frigorifique dans lequel l'air est refroidi après sa compression, un circuit d'eau pressurisée destinée au groupe frigorifique et des moyens pour
- 30 chauffer le circuit d'eau pressurisée par les gaz de la chambre de combustion additionnés du débit gazeux enrichi en azote.

- un moyen d'épuration dans lequel l'air est épuré avant d'être envoyé à l'appareil de séparation, le moyen d'épuration étant régénéré par un débit gazeux enrichi en azote et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit ayant servi à la régénération à la turbine de détente.

5 - des moyens pour soutirer le débit enrichi en azote d'une simple colonne ou de la colonne moyenne pression et/ou de la colonne basse pression d'une double colonne ou de la colonne haute pression et/ou de la colonne à pression intermédiaire et/ou de la colonne basse pression d'une triple colonne.

10 - des moyens pour mélanger un gaz résiduaire enrichi en azote (de préférence contenant au moins 50 mol.% d'azote) provenant d'une source extérieure avec le gaz enrichi en azote à détendre.

L'invention sera maintenant décrite en se référant à la Figure qui est un schéma d'une installation selon l'invention.

15 Un débit d'air 1 est comprimé dans un compresseur 3, refroidi au moyen d'un groupe frigorifique 5 et épuré dans des lits d'adsorbants 7.

Ensuite l'air est refroidi dans l'échangeur principal 9 avant d'être envoyé à la colonne moyenne pression d'une double colonne.

20 Du liquide riche est envoyé de la colonne moyenne pression à la colonne basse pression et un gaz riche en oxygène est soutiré de la colonne basse pression. Ce gaz riche en oxygène peut éventuellement être envoyé à une unité consommatrice d'oxygène qui produit un carburant 27 pour une chambre de combustion 15. Cette unité peut être un haut-fourneau, une unité de production d'acier ou d'autres métaux...

25 L'azote impur gazeux 11 contenant de moins de un à plusieurs pour cent molaires d'oxygène, disponible à température ambiante et pression modérée (2 à 7 bars) en tête de la colonne basse pression de la double colonne avec un débit de 50 000 Nm³/h à 500 000 Nm³/h est comprimé dans un compresseur 13 à une pression de l'ordre de 10 à 20 bars, après avoir régénéré le lit d'adsorbant 7. Il contient les impuretés piégées par celui-ci.

30 Ce fluide, alors à une température de l'ordre de 90 à 150°C (car il n'y a pas de réfrigérant final en aval du compresseur 13) est réchauffé, en deux étapes

séparées A,B, dans une chambre de combustion 15 jusqu'à une température de l'ordre de 700 à 800°C.

La chambre de combustion 15 est alimentée par du carburant 27 et de l'air 25 comprimé ou une autre source d'oxygène. L'air comprimé peut provenir
5 d'une soufflante FD (« forced draft fan »).

La chambre de combustion est éventuellement constituée par un four ayant au moins un brûleur.

L'azote résiduaire réchauffé est ensuite détendu jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique dans une turbine de détente 17 couplée à
10 un générateur électrique et/ou des moyens de compression de l'appareil de séparation d'air.

Le fluide détendu 19, d'une température de 350 à 450°C est alors mélangé aux fumées de la chambre de combustion à un niveau sensiblement identique, intermédiaire entre les deux étapes de réchauffage A,B précédemment
15 citées de manière à minimiser les irréversibilités.

La chaleur résiduelle des fumées additionnées d'azote résiduaire est utilisée pour réchauffer de l'eau pressurisée 21 (à environ 110 – 130°C) nécessaire au fonctionnement du groupe frigorifique à absorption 5 (bromure de lithium ou équivalent) destiné à refroidir l'air entrant dans l'appareil de séparation
20 d'air.

Le bilan énergétique global est particulièrement intéressant et permet de valoriser de l'énergie peu noble.

Il y a adéquation entre les besoins du groupe frigorifique de l'appareil de séparation d'air et les calories disponibles dans les fumées de la chambre de
25 combustion au niveau de température indiqué.

Ce schéma permet de valoriser l'énergie contenue dans l'azote résiduaire sans avoir les circuits coûteux nécessaires à la production d'eau de chaudière.

Du fait de l'injection d'azote résiduaire, la teneur en vapeur d'eau dans les fumées est relativement faible et permettrait de récupérer de l'énergie à des
30 niveaux de température bas, sans risque de condensation (et donc de corrosion) dans la cheminée de la chambre de combustion.

Au moins une partie de l'azote résiduaire, de même que la chaleur disponible dans le système (compression ou chaleur résiduelle des fumées) peut être utilisée pour régénérer les lits d'adsorbants de l'appareil de séparation d'air avant d'être comprimée, chauffée dans la chambre de combustion et envoyée à la turbine.

Evidemment la double colonne de la Figure peut être remplacée par une triple colonne telle que celle de EP-A-0538118.

L'azote à détendre peut être extrait de la colonne opérant à la pression la plus basse et/ou de la colonne opérant à la pression la plus élevée et/ou de la colonne opérant à pression intermédiaire (dans le cas où l'appareil de séparation d'air serait une triple colonne).

La chambre de combustion peut être surdimensionnée de manière à pouvoir produire aussi de la vapeur, fonctionnant comme une chaudière.

Une partie de l'azote résiduaire peut être prélevé en différents points de manière à servir de gaz de palier et/ou de refroidissement des aubes ou du rotor de la turbine de détente de l'azote ou d'une autre turbine.

Une partie de l'azote résiduaire peut être injecté au niveau des brûleurs de la chambre de combustion pour contrôler le niveau en Nox.

Le schéma peut évidemment être conçu sans compresseur d'azote surtout si la colonne basse pression opère à une pression au-dessus de 1,4 bar.

Dans de nombreuses raffineries il existe des unités de type FCC (fluidized catalytic cracking) où le gaz de régénération est disponible à environ 700°C et 3 à 4 bars. Ce gaz est généralement turbiné puis les calories sont récupérées.

Il se trouve que souvent, les FCC sont de taille modeste et donc l'investissement de la turbine ne se justifie pas économiquement. Nous pourrions donc proposer de détendre ce gaz en même temps après l'avoir mélangé avec l'azote.

Il est également possible de détendre d'autres gaz résiduaire à fort contenu en azote (au-dessus de 50 mol %) avec l'azote provenant de l'ASU.

En variante, ce ou ces gaz peuvent être mélangé avec l'azote aux points indiqués par les flèches en pointillés 20,23,24,31 (avant ou après la première

étape de chauffage, juste en amont de la turbine ou en amont du compresseur d'azote) en fonction de sa température et sa pression.

Application 1 : les FCC ou unités de craquage catalytique à lit fluide

5

Exemple de gaz :

N₂ 72.5%

Ar 1%

CO₂ 14%

10 O₂ 1%

H₂O 11.5%

Traces de CO, NO_x et SO₂.

15 Le débit est du même ordre de grandeur que celui de l'azote résiduaire (soit 50 000 Nm³/h à 500 000 Nm³/h). La pression est typiquement de 2 à 6 bar abs.

Nota : la régénération du FCC peut être améliorée par enrichissement de l'air.

20 Dans ce cas l'oxygène destiné à l'enrichissement peut provenir de l'ASU qui fournit l'azote.

Deuxième cas d'application : les unités d'acide nitrique

25 Dans ces unités un gaz contenant au moins 50 mol.% d'azote est produit en tête d'une colonne d'absorption, alimentée par de l'air.

D'autres intégrations plus complètes sont aussi possibles :

- soit au niveau de l'injection d'oxygène pour la production de gaz de synthèse permettant de fabriquer de l'ammoniac qui sert ensuite à faire de l'acide nitrique.
- 30 - soit par enrichissement de l'air destiné à l'usine d'acide nitrique proprement dite (appliqué en général lors de dégoulottage). Il s'agit là d'un petit débit.

La pression est typiquement de 2 à 10 bar abs et le débit de 20 000 Nm³/h à 200 000 Nm³/h.

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation d'air dans lequel un débit d'air comprimé et épuré est séparé dans un appareil de séparation d'air (10) pour produire un débit gazeux (11) enrichi en azote à entre 2 et 7 bars, le débit gazeux enrichi en azote est détendu dans une turbine (17) et le débit gazeux détendu (19) est envoyé à une zone de convection située en aval d'une chambre de combustion (15) caractérisé en ce que le débit gazeux est détendu sans avoir été mélangé avec un débit de carburant et il n'est pas mélangé avec un débit d'air après sa détente.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le débit gazeux (11) enrichi en azote est préchauffé par échange de chaleur indirect avec les gaz à l'intérieur de la zone de convection de la chambre de combustion (15) avant d'être détendu.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la température d'entrée de l'azote dans la turbine (17) est au moins 700°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, dans lequel le débit enrichi en azote (11) est préchauffé par échange indirect dans la chambre de combustion en une étape jusqu'à une température intermédiaire et ensuite en une deuxième étape jusqu'à la température d'entrée de la turbine et le gaz détendu envoyé dans la chambre de combustion (15) cède des calories au débit gazeux à détendre lors de la première étape de préchauffage.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le débit gazeux enrichi en azote est comprimé à une pression entre 5 et 20 bars avant d'être détendu.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'air est refroidi après sa compression au moyen d'un groupe frigorifique (5) et de l'eau pressurisée (21) destinée au groupe frigorifique est chauffée par les gaz de la chambre de combustion additionnés du débit gazeux enrichi en azote.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'air est épuré dans un moyen d'épuration (7) avant d'être envoyé à l'appareil de séparation, le moyen d'épuration est régénéré par un débit gazeux (11) enrichi en

azote et au moins une partie du débit ayant servi à la régénération est envoyé à la turbine de détente (17).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit enrichi en azote (11) est soutiré d'une simple colonne ou de la colonne moyenne pression et/ou de la colonne basse pression d'une double colonne ou de la colonne haute pression et/ou de la colonne à pression intermédiaire et/ou de la colonne basse pression d'une triple colonne.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit enrichi en azote (11) contient au moins 50 mol.% d'azote et entre 0.5 et 10% molaires d'oxygène.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on mélange un débit enrichi en azote (20,23,24,31), de préférence contenant au moins 50 mol.% d'azote, provenant d'une source extérieure, avec le débit enrichi en azote (11,19) provenant de l'appareil de séparation d'air (10), en amont de la turbine de détente (17).

11. Installation de séparation d'air comprenant :

- i) un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique (10)
- ii) une chambre de combustion (15) suivie d'une zone de récupération de chaleur comportant au moins une zone de convection
- 20 iii) une turbine de détente (17)
- iv) des moyens ~~(3)~~ pour envoyer de l'air à l'appareil de séparation d'air par distillation cryogénique
- v) des moyens pour soutirer un débit gazeux enrichi en azote (11) de l'appareil de séparation d'air par distillation cryogénique
- 25 vi) des moyens pour envoyer le débit gazeux enrichi en azote à la turbine de détente et
- vii) des moyens pour envoyer le débit gazeux enrichi en azote de la turbine de détente à la zone de convection située en aval de la chambre de combustion
- 30 caractérisée en ce qu'elle ne comprend ni moyens pour mélanger de l'air au gaz enrichi en azote en aval de la turbine et en amont de la chambre de

combustion ni moyens pour mélanger du carburant avec le gaz enrichi en azote avant sa détente.

12. Installation selon la revendication 11, comprenant des moyens pour préchauffer le débit gazeux enrichi en azote (11) par échange de chaleur indirect avec les gaz à l'intérieur de la chambre de combustion (15) en amont de la turbine de détente (17).

13. Installation selon la revendication 11 ou 12, comprenant des moyens pour préchauffer le débit enrichi en azote par échange indirect dans la chambre de combustion en une étape jusqu'à une température intermédiaire et ensuite en une deuxième étape jusqu'à la température d'entrée de la turbine.

14. Installation selon l'une des revendications 11 à 13, comprenant un groupe frigorifique (5) dans lequel l'air est refroidi après sa compression, un circuit d'eau pressurisée (21) destinée au groupe frigorifique et des moyens pour chauffer le circuit d'eau pressurisée par les gaz de la chambre de combustion additionnés du débit gazeux enrichi en azote.

15. Installation selon l'une des revendications 11 à 14, comprenant un moyen d'épuration (7) dans lequel l'air est épuré avant d'être envoyé à l'appareil de séparation, le moyen d'épuration étant régénéré par un débit gazeux enrichi en azote (11) et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit ayant servi à la régénération à la turbine de détente.

16. Installation selon l'une des revendications 11 à 15, comprenant des moyens pour soutirer le débit enrichi en azote d'une simple colonne ou de la colonne moyenne pression et/ou de la colonne basse pression d'une double colonne ou de la colonne haute pression et/ou de la colonne à pression intermédiaire et/ou de la colonne basse pression d'une triple colonne ou d'une colonne de mélange.

17. Installation selon l'une des revendications 11 à 16, comprenant des moyens pour mélanger un gaz résiduaire enrichi en azote (20,23,24,31), de préférence contenant au moins 50 mol.% d'azote, provenant d'une source extérieure avec le gaz enrichi en azote à détendre.

