

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **90400145.0**

51 Int. Cl.⁵: **F25J 3/04**

22 Date de dépôt: **19.01.90**

30 Priorité: **20.01.89 FR 8900670**

43 Date de publication de la demande:
25.07.90 Bulletin 90/30

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

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

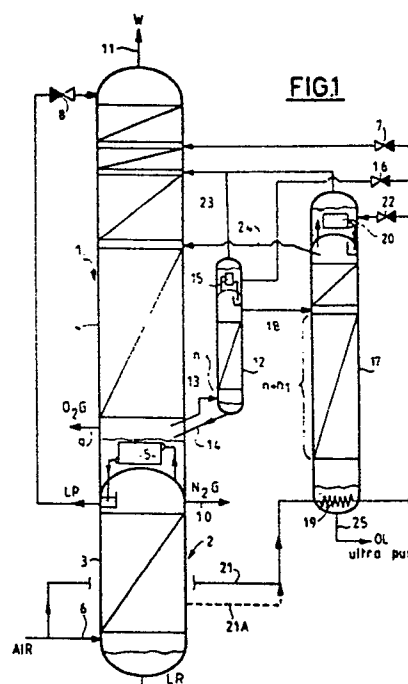
72 Inventeur: **Grenier, Maurice**
3, rue Camille Tahan
F-75018 Paris(FR)
 Inventeur: **Mazieres, Philippe**
55, avenue des Bégonias
F-93370 Montfermeil(FR)

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
F-75321 Paris Cédex 07(FR)

54 **Procédé et installation de séparation d'air et de production d'oxygène ultra-pur.**

57 De l'oxygène de cuve de la colonne basse pression (4) est épuré des hydrocarbures dans une première colonne auxiliaire (12), et la vapeur de tête de cette colonne est distillée dans une deuxième colonne auxiliaire (17) chauffée à sa base par de l'air moyenne pression. De l'oxygène ultra-pur est produit en cuve de la deuxième colonne auxiliaire.

Application à la production d'oxygène ultra-pur pour l'industrie électronique.



Procédé et installation de séparation d'air et de production d'oxygène ultra-pur

La présente invention est relative à un procédé et une installation permettant de produire de l'oxygène ultra-pur à partir d'un appareil principal de distillation d'air à double colonne comprenant une colonne moyenne pression et une colonne basse pression.

Par "oxygène ultra-pur", on entend de l'oxygène pratiquement exempt de méthane (et donc d'hydrocarbures) et d'argon, par exemple contenant moins de 0,1 ppm d'hydrocarbures et moins de 10 ppm d'argon, ces teneurs étant fixées à l'avance et pouvant varier suivant les applications. L'oxygène ultra-pur est notamment destiné aux industries électroniques.

L'invention a pour but de permettre la production d'oxygène ultra-pur au prix d'une modification peu coûteuse de l'appareil principal de distillation et, surtout, sans dépense additionnelle d'énergie.

A cet effet, le procédé suivant l'invention est caractérisé en ce que :

- on envoie dans la cuve d'une première colonne auxiliaire un premier gaz produit dans la partie inférieure de la colonne basse pression, et on renvoie dans cette dernière le liquide produit en cuve de la première colonne auxiliaire ;
- on distille dans une deuxième colonne auxiliaire un fluide produit en tête de la première colonne auxiliaire, l'oxygène ultra-pur étant produit en cuve de cette deuxième colonne auxiliaire ; et
- on chauffe la cuve de la deuxième colonne auxiliaire en y condensant un gaz de chauffage disponible sous la moyenne pression au niveau de la partie inférieure ou intermédiaire de la colonne moyenne pression, et on renvoie le condensat dans l'appareil principal de distillation d'air.

Le gaz de chauffage peut notamment être de l'air comprimé prélevé sur l'alimentation de la colonne moyenne pression.

L'invention a également pour objet une installation de séparation d'air et de production d'oxygène ultra-pur destinée à la mise en oeuvre du procédé défini ci-dessus. Cette installation, du type comprenant un appareil principal de distillation d'air à double colonne comprenant lui-même une colonne moyenne pression et une colonne basse pression, est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- une première colonne auxiliaire dont la cuve est reliée à la partie inférieure de la colonne basse pression par une première conduite de gaz et par une deuxième conduite de liquide ;
- une deuxième colonne auxiliaire reliée par une troisième conduite à la tête de la première colonne auxiliaire ;
- un échangeur de chaleur indirect disposé en cuve de la deuxième colonne auxiliaire ;

- des moyens pour prélever au niveau de la partie inférieure ou intermédiaire de la colonne moyenne pression un gaz de chauffage sous la moyenne pression et l'introduire dans l'échangeur de chaleur ; et

- des moyens pour renvoyer dans l'appareil principal de distillation d'air le condensat issu de l'échangeur de chaleur.

Quelques 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 conforme à l'invention; et

- la figure 2 représente schématiquement une variante de cette installation.

L'installation représentée à la figure 1 est destinée à séparer de l'air en ses constituants pour produire : de l'azote gazeux sous pression de l'oxygène gazeux à environ 99,5 % de pureté ; et de l'oxygène ultra-pur ayant une teneur maximale prédéterminée en méthane et en argon, par exemple moins de 0,1 ppm de méthane et moins de 10 ppm d'argon. La production d'oxygène ultra-pur correspond à une petite fraction, de préférence comprise entre 5 et 10 %, de la production d'oxygène de l'installation.

L'installation comprend un appareil principal de distillation d'air 1 comprenant lui-même une double colonne de distillation 2. La double colonne comprend une colonne moyenne pression 3 surmontée d'une colonne basse pression 4. Un condenseur-vaporiseur 5 met en relation d'échange thermique indirect l'azote de tête de la colonne 3 et le liquide de cuve (oxygène à environ 99,5 % de pureté) de la colonne 4.

L'air à traiter, épuré et refroidi à son point de rosée, est en majeure partie introduit sous la moyenne pression, soit environ 6 bars absolus, au bas de la colonne 3 par une conduite 6. Sa condensation produit du "liquide riche" LR, dont une partie est détendue dans une vanne de détente 7 et introduite à un niveau intermédiaire de la colonne 4, laquelle fonctionne à la basse pression, soit légèrement au-dessus de la pression atmosphérique. Du "liquide pauvre" LP, constitué essentiellement d'azote, est prélevé en tête de la colonne 3 puis, après détente dans une vanne de détente 8, est introduit en tête de la colonne 4. La double colonne 2 comporte également une conduite 9 production d'oxygène gazeux à 99,5 % de pureté, au bas de la colonne 4, une conduite 10 de production d'azote gazeux sous 6 bars, en haut de la colonne 3, et une conduite 11 d'évacuation d'un gaz résiduaire W (azote impur) partant du sommet de la colonne 4.

Une première colonne auxiliaire 12 ayant un petit nombre n de plateaux théoriques, avec n compris entre 3 et 8, est reliée à la cuve de la colonne 4 par des conduites 13 d'amenée de gaz et 14 de retour du liquide, et est équipée d'un condenseur de tête 15. Ce dernier est alimenté par une partie du liquide riche LR, détendue dans une vanne de détente 16.

Une seconde colonne auxiliaire 17 est alimentée en un emplacement intermédiaire, via une conduite 18, par la vapeur de tête de la colonne 12. Elle comporte $n + n_1$ plateaux théoriques au-dessous de la conduite 18. Sa cuve comporte un vaporiseur 19 et son sommet un condenseur 20. Le vaporiseur est chauffé au moyen d'air sous 6 bars, dérivé de la conduite 6 par une conduite 21, et le condenseur 20 est refroidi par le reste du liquide riche LR, détendu dans une vanne de détente 22. Le liquide riche vaporisé dans les condenseurs 15 et 20 est renvoyé dans la colonne 4 via une conduite commune 23. L'air liquéfié sortant du vaporiseur 19 peut être renvoyé au niveau correspondant dans la colonne 4 ou, comme représenté, être réuni au liquide riche soutiré en cuve de la colonne 4, étant donné que son débit est faible par rapport à celui de ce liquide riche.

Une conduite 24 relie le sommet de la colonne 17 à un point intermédiaire de la colonne 4.

En fonctionnement, l'oxygène véhiculé par la conduite 13 contient de l'argon et du méthane comme impuretés. Le méthane se sépare de l'oxygène et de l'argon dans la colonne 12 à n plateaux théoriques, d'autant plus complètement que le nombre n est grand. Le calcul montre qu'un nombre inférieur ou égal à 8 suffit pour les applications habituelles de l'oxygène ultra-pur.

Ainsi, c'est un mélange constitué pratiquement uniquement d'oxygène et d'argon qui pénètre dans la colonne 17 via la conduite 18. De l'oxygène liquide ultra-pur ayant la teneur maximale voulue en argon et en méthane est soutiré par une conduite 25 en cuve de la colonne 17.

De plus, compte tenu des taux de reflux nécessaires dans la colonne 17 et des débits à mettre en jeu, il est nécessaire de concentrer en argon la vapeur renvoyée vers l'appareil principal de distillation via la conduite 24. C'est pourquoi la colonne 17 comporte au-dessus de son alimentation un certain nombre de plateaux additionnels, le reflux étant assuré dans toute la colonne par le condenseur de tête 20.

L'invention s'applique de la même façon à des appareils principaux de distillation d'air produisant de l'oxygène à une pureté inférieure à 99,5 %, par exemple à 95 ou à 97 %. En effet, le gaz soutiré par la conduite 13 contient alors de l'azote, qui se sépare facilement de l'oxygène dans la colonne auxiliaire 17. Par ailleurs, comme indiqué en poin-

tillé en 21A à la figure 1, on peut utiliser à la place de l'air, pour chauffer le vaporiseur 19, un gaz appauvri en oxygène prélevé dans la partie inférieure ou intermédiaire de la colonne 3. La teneur en oxygène du gaz de chauffage doit toutefois rester suffisante pour permettre d'assurer, par la condensation de ce gaz, la vaporisation de l'oxygène ultra-pur. En effet, cette vaporisation a lieu à une pression supérieure à celle de la cuve de la colonne 4 en raison de la présence des n_1 plateaux supplémentaires de la colonne 17.

La variante représentée à la figure 2 montre comment l'invention peut être appliquée à un appareil principal de distillation d'air 1A pourvu d'une colonne 26 de séparation oxygène-argon. On utilisera les mêmes références numériques, éventuellement suivies du suffixe A, pour désigner les éléments correspondant à ceux de la figure 1.

Pour la production d'argon, une conduite 13A dite "de piquage argon" part d'un emplacement intermédiaire de la colonne 4, N plateaux théoriques au-dessus de la cuve. Cette conduite débouche en cuve de la colonne 26 et véhicule un gaz constitué essentiellement d'oxygène et d'argon, et une conduite de retour 14A part du point le plus bas de la colonne 26 et débouche dans la colonne 4 à peu près au niveau du piquage argon 13A. La colonne 26 est équipée d'un condenseur de tête 15A alimenté par la partie du liquide riche LR non détendue dans la vanne 7, ce liquide étant détendu dans une vanne de détente 16A. Le liquide riche vaporisé sortant du condenseur 15A est renvoyé dans la colonne 5, un peu au-dessous du liquide riche issu de la >vanne 7. L'argon brut produit en tête de la colonne 26 est évacué par une conduite 27.

L'appareil principal de distillation 1A est modifié de la façon suivante pour produire de l'oxygène ultra-pur.

A un niveau correspondant à un petit nombre n de plateaux théoriques au-dessus de la cuve de la colonne 26 (n compris entre 3 et 8), du liquide est soutiré par une conduite 18A et envoyé en tête d'une colonne auxiliaire 17A. Une conduite 28 renvoie la vapeur de tête de cette colonne au même niveau de la colonne 26. On désignera par 12A la partie inférieure de la colonne 26 définie sous les conduites 18A et 28, cette partie 12A correspondant à la première colonne auxiliaire 12 de la figure 1, comme cela apparaîtra ci-dessous.

Un vaporiseur 19A est disposé dans la cuve de la colonne 17A. Ce vaporiseur est chauffé comme précédemment par de l'air à 6 bars véhiculé par la conduite 21 et réuni au liquide riche LR après condensation.

En fonctionnement, le mélange gazeux oxygène-argon véhiculé par la conduite 13A contient du méthane comme impureté. Le méthane

se sépare de l'oxygène et de l'argon dans le tronçon inférieur 12A à n plateaux théoriques de la colonne 26, d'autant plus complètement que le nombre n est grand. Le calcul montre qu'un nombre n inférieur ou égal à 8 suffit pour les applications habituelles de l'oxygène ultra-pur.

Ainsi, c'est un mélange constitué pratiquement uniquement d'oxygène et d'argon qui pénètre dans la colonne 17A. En choisissant le taux de reflux en tête de la colonne 17A à peu près égal à celui du bas de la colonne 4, on retrouve au niveau de la conduite 29 la teneur 99,5% de l'oxygène produit en cuve de la colonne 4, et la colonne 17A possède n_1 plateaux théoriques au-dessous de cette conduite, ce qui permet d'obtenir en cuve de l'oxygène liquide ultra-pur ayant la teneur maximale voulue en argon. Cet oxygène ultra-pur est soutiré par la conduite 25.

A titre d'exemple numérique, on peut choisir de l'ordre de 30 à 40 et n_1 de l'ordre de 15 à 30.

Il est noté que, comme représenté à la figure 2, une conduite 29 de soutirage d'oxygène liquide à environ 99,5 % de pureté peut, comme représenté, partir d'un emplacement intermédiaire de la colonne 17A. Situé sensiblement $N + n$ plateaux théoriques au-dessous du sommet de cette colonne 17A. Cet oxygène est pratiquement exempt d'hydrocarbures et peut par conséquent être utilisé pour certaines applications où les hydrocarbures sont indésirables, par exemple dans le domaine médical.

Revendications

1. Procédé pour produire de l'oxygène ultra-pur à partir d'un appareil principal de distillation d'air (1 ; 1A) à double colonne (2) comprenant une colonne moyenne pression (3) et une colonne basse pression (4), caractérisé en ce que :

- on envoie dans la cuve d'une première colonne auxiliaire (12 ; 12A) un premier gaz produit dans la partie inférieure de la colonne basse pression (4), et on renvoie dans cette dernière le liquide produit en cuve de la première colonne auxiliaire ;

- on distille dans une deuxième colonne auxiliaire (17 ; 17A) un fluide produit en tête de la première colonne auxiliaire, l'oxygène ultra-pur étant produit en cuve de cette deuxième colonne auxiliaire ; et

- on chauffe la cuve de la deuxième colonne auxiliaire (17 ; 17A) en y condensant un gaz de chauffage disponible sous la moyenne pression au niveau de la partie inférieure ou intermédiaire de la colonne moyenne pression (3), et on renvoie le condensat dans l'appareil principal de distillation d'air (1 ; 1A).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la première colonne auxiliaire (12)

comporte un condenseur de tête (15), et en ce que ledit premier gaz est prélevé en cuve de la colonne basse pression (4).

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la deuxième colonne auxiliaire (19A) comporte un condenseur de tête (20) et est alimentée en un point intermédiaire par la vapeur de tête de la première colonne auxiliaire (12), la vapeur de tête de la deuxième colonne auxiliaire étant renvoyée dans la colonne basse pression (4).

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la première colonne auxiliaire (12A) est constituée par la partie inférieure d'une colonne de séparation oxygène-argon (26) associée à la double colonne (2) et faisant partie de l'appareil principal de distillation (1A), ledit premier gaz étant prélevé au piquage argon de la colonne basse pression (4).

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la deuxième colonne auxiliaire (17A) est alimentée en tête par du liquide prélevé au sommet de ladite partie inférieure (12A) de la colonne de séparation oxygène-argon (26), la vapeur de tête de cette deuxième colonne auxiliaire étant renvoyée sensiblement au même niveau de la colonne de séparation oxygène-argon.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz de chauffage est constitué par de l'air comprimé prélevé sur l'alimentation (6) de la colonne moyenne pression (3).

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'air condensé en cuve de la deuxième colonne auxiliaire (17 ; 17A) est adjoint au liquide riche (LR) produit en cuve de la colonne moyenne pression (3).

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que de l'oxygène liquide pratiquement exempt d'hydrocarbures est soutiré à un niveau intermédiaire (29) de la deuxième colonne auxiliaire (17A).

9. Installation de séparation d'air et de production d'oxygène ultra-pur, du type comprenant un appareil principal de distillation d'air (1 ; 1A) à double colonne (2) comprenant lui-même une colonne moyenne pression (3) et une colonne basse pression (4), caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- une première colonne auxiliaire (12 ; 12A) dont la cuve est reliée à la partie inférieure de la colonne basse pression (4) par une première conduite de gaz (13 ; 13A) et par une deuxième conduite de liquide (14 ; 14A) ;

- une deuxième colonne auxiliaire (17 ; 17A) reliée par une troisième conduite (18 ; 18A) à la tête de la première colonne auxiliaire ;

- un échangeur de chaleur indirect (19;19A) disposé en cuve de la deuxième colonne auxiliaire ;

- des moyens (21 ; 21A) pour prélever au niveau de la partie inférieure ou intermédiaire de la colonne moyenne pression (3) un gaz de chauffage sous la moyenne pression et l'introduire dans l'échangeur de chaleur; et

5

- des moyens pour renvoyer dans l'appareil principal de distillation d'air (1 ; 1A) le condensat issu de l'échangeur de chaleur.

10. Installation suivant la revendication 9, caractérisée en ce que la première colonne auxiliaire (12) comporte un condenseur de tête (15), et en ce que ladite première conduite (13) est reliée à la cuve de la colonne basse pression (4).

10

11. Installation suivant la revendication 10, caractérisée en ce que la deuxième colonne auxiliaire (17) comporte un condenseur de tête (20) et est alimentée en un point intermédiaire par la vapeur de tête de la première colonne auxiliaire (12), la vapeur de tête de la deuxième colonne auxiliaire étant renvoyée dans la colonne basse pression (4).

15

20

12. Installation suivant la revendication 9, caractérisée en ce que la première colonne auxiliaire (12A) est constituée par la partie inférieure d'une colonne de séparation oxygène-argon (26) associée à la double colonne (2) et faisant partie de l'appareil principal de distillation (1A), ladite première conduite (13A) constituant le piquage argon de la colonne basse pression (4).

25

13. Installation suivant la revendication 12, caractérisée en ce que la deuxième colonne auxiliaire (17A) est alimentée par du liquide prélevé au sommet de ladite partie inférieure (12A) de la colonne de séparation oxygène-argon (26), la vapeur de tête de cette deuxième colonne auxiliaire étant renvoyée sensiblement au même niveau de la colonne de séparation oxygène-argon.

30

35

14. Installation suivant l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée en ce que le gaz de chauffage est constitué par de l'air comprimé prélevé sur l'alimentation (6) de la colonne moyenne pression (3).

40

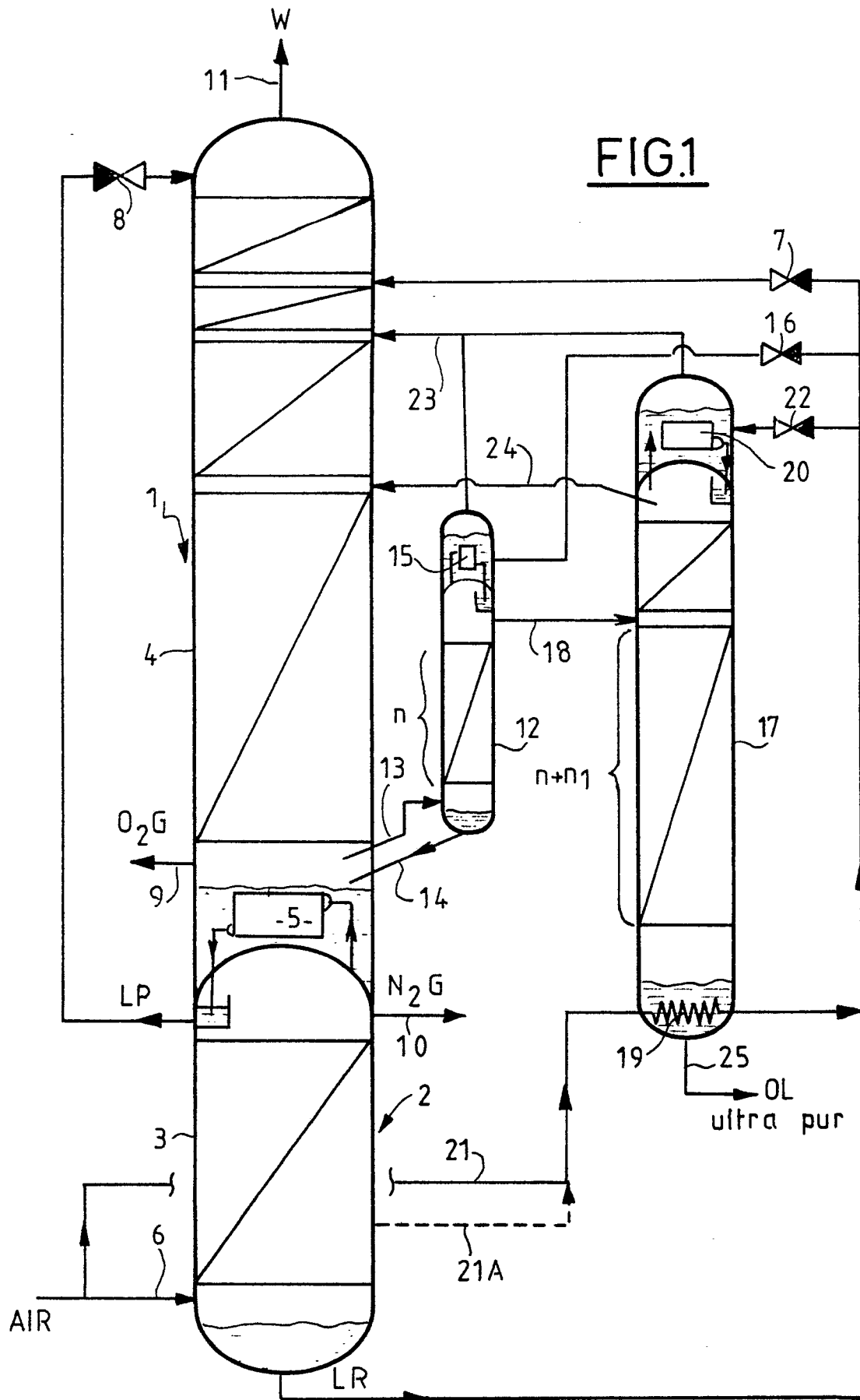
15. Installation suivant la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour adjoindre au liquide riche (LR) produit en cuve de la colonne moyenne pression (3) l'air condensé dans l'échangeur de chaleur (19;19A).

45

16. Installation suivant l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée en ce que la deuxième colonne auxiliaire (17A) est équipée à un niveau intermédiaire d'une conduite (29) de soutirage d'oxygène pratiquement exempt d'hydrocarbures.

50

55



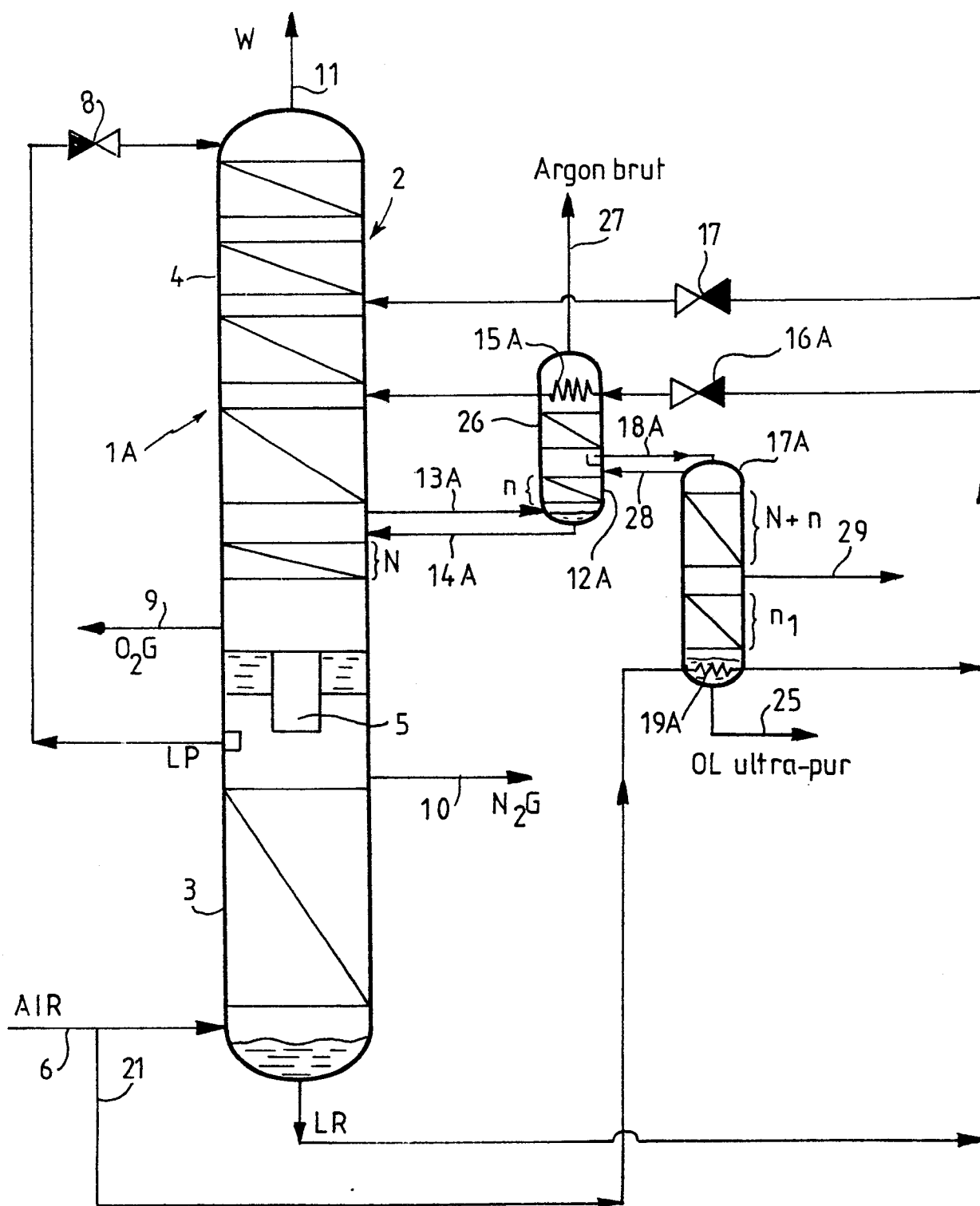


FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 0145

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)
X	EP-A-0 229 364 (LINDE) * Résumé; colonne 1, lignes 1-9; colonne 2, lignes 4-15; colonne 5, ligne 45 - colonne 8, ligne 27; figures 1,2 *	1,2,5,9 ,10,13	F 25 J 3/04
A	US-A-4 615 716 (T.E. CORMIER et al.) * Résumé; figure *	1,9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			F 25 J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-04-1990	Examineur SIEM T.D.
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			