



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 562 893 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la
décision concernant l'opposition:
20.12.2000 Bulletin 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **F25J 3/04**

(45) Mention de la délivrance du brevet:
07.05.1997 Bulletin 1997/19

(21) Numéro de dépôt: **93400522.4**

(22) Date de dépôt: **02.03.1993**

(54) **Procédé de production d'azote sous haute pression et d'oxygène**

Verfahren zur Herstellung von Hochdruck-Stickstoff und Sauerstoff

Process for the production of high pressure nitrogen and oxygen

(84) Etats contractants désignés:
DE ES IT NL

(30) Priorité: **24.03.1992 FR 9203501**

(43) Date de publication de la demande:
29.09.1993 Bulletin 1993/39

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

(72) Inventeurs:
• **Koeberle, Yves
F-94170 Le Perreux sur Marne (FR)**
• **Tranier, Jean-Pierre
F-94800 Villejuif (FR)**

(74) Mandataire: **Le Moenner, Gabriel
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- 0 384 483 SU-A- 739 316

- **H Hausen, H Linde, Tieftemperaturtechnik, Springer Verlag, 1985, pages 441 à 454**
- **L Clarke, R Davidson, Manual for process engineering calculations, Mc Graw-Hill, 1962, pages 363-369**
- **R M Thorogood, Developments in air separation, Gas Separation & Purification, 1991, Vol. 5, pages 83 à 94**
- **Prospectus de l'entreprise Atlas Copco: "Process-Engineered Centrifugal Compressors", 1991, pages 1 à 24**
- **Rohde, W., "Plants with Molecular Sieve Absorbers, Comparison with other Processes and Operational Advantages", LINDE-Symposium "Air Separation Plats", juin 1986, pages 1 à 20**
- **Springmann, H., "Die Gewinnung von Hochdruck-Sauerstoff", LINDE-Berichte aus Wissenschaft und Technik, 46/1979**

EP 0 562 893 B2

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de production simultanée d'une part d'azote pur sous une haute pression d'azote et d'autre part d'oxygène, par distillation d'air dans une double colonne de distillation comprenant une colonne moyenne pression et une colonne basse pression du type "à minaret" produisant l'azote pur en tête.

[0002] Une application particulière de l'invention est la production simultanée d'une part d'azote à haute pureté, contenant moins de 10 ppm d'oxygène, en grande quantité (c'est-à-dire représentant au moins 20 % et typiquement plus de 30 % du débit d'air traité), sous 50 à 60 bar, pour une unité de fabrication d'ammoniac, et d'autre part d'oxygène de pureté moyenne à haute, soit 95 à 99,5 % en moles, à une pression de l'ordre de 65 bar avec un rendement d'extraction élevé, pour la production d'hydrogène par réaction de l'oxygène sur des hydrocarbures lourds, l'hydrogène étant destiné à alimenter la même unité de fabrication d'ammoniac.

[0003] On entend par "colonne basse pression du type à minaret", une colonne basse pression faisant partie d'une double colonne de distillation d'air, dont la partie d'extrémité supérieure est alimentée en tête par du "liquide pauvre supérieur" (azote pratiquement pur) soutiré en tête de la colonne moyenne pression et détendu, et produit en tête de l'azote pur sous la basse pression.

[0004] Les pressions dont il est question ici sont des pressions absolues. De plus, on entend par "basse pression" et "moyenne pression" les pressions de fonctionnement de la colonne basse pression et de la colonne moyenne pression de la double colonne respectivement.

[0005] US-A-2.982.108, décrit un procédé de production simultanée d'azote sous pression et d'oxygène dans lequel un compresseur sert à pressuriser l'azote produit jusqu'à une pression qui ne peut pas excéder 40 bar, si on suppose que le compresseur a au plus six roues.

[0006] A cet effet, selon l'invention, il est prévu un procédé selon la revendication 1.

[0007] Suivant un mode particulier de réalisation de l'invention:

- * l'azote de cycle est comprimé à une pression sub-critique pour laquelle la température de condensation de l'azote est légèrement supérieure à la température de vaporisation de l'oxygène sous ladite pression intermédiaire d'oxygène.

[0008] Suivant encore un autre mode particulier de réalisation de l'invention:

- on assure le maintien en froid de l'installation de distillation d'air en détendant dans une turbine de

l'azote impur soutiré de la colonne basse pression, cet azote impur, après détente et réchauffement, étant de préférence utilisé pour régénérer des bouteilles d'adsorbant servant à l'épuration de l'air traité.

[0009] Le compresseur d'azote et le compresseur d'air peuvent en particulier être reliés à une source motrice commune.

[0010] Un exemple de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être décrit en regard du dessin annexé, dont la figure unique représente schématiquement une installation de production simultanée d'azote et d'oxygène sous haute pression pour réaliser un procédé conforme à l'invention.

[0011] L'installation représentée aux dessins est destinée à produire d'une part, sous 55 bar, de l'azote gazeux à haute pureté (contenant typiquement moins de 10 ppm d'oxygène), en un débit au moins égal à 20 % du débit d'air traité, et d'autre part, sous 65 bar, de l'oxygène ayant une pureté de 95 à 99,5 %, avec un rendement d'extraction élevé. Ces deux gaz sous haute pression seront utilisés sur un même site : on produira de l'hydrogène par réaction de l'oxygène sur des hydrocarbures lourds, et l'on fera réagir cet hydrogène et l'azote pour produire de l'ammoniac.

[0012] L'installation comprend essentiellement un compresseur d'air 1, un appareil 2 d'épuration de l'air par adsorption, une ligne d'échange thermique 3 du type à contre-courant, une double colonne de distillation 4, une turbine de détente 5, une pompe d'oxygène liquide 6, un compresseur d'azote 7, un compresseur d'oxygène 8 et une source d'énergie 9 constituée par exemple par une turbine à vapeur.

[0013] La double colonne 4 comprend une colonne moyenne pression 10 surmontée d'une colonne basse pression 11 dont la partie d'extrémité supérieure forme un minaret 11A de production d'azote pur sous la basse pression. Un condenseur-vaporiseur 12 met en relation d'échange thermique la vapeur de tête (azote pratiquement pur) de la colonne 10 et le liquide de cuve (oxygène de pureté déterminée) de la colonne 11.

[0014] Comme il est classique, une conduite équipée d'une vanne de détente 13 permet de remonter du "liquide riche" (air enrichi en oxygène) de la cuve de la colonne 10 à un point intermédiaire de la colonne 11; une conduite équipée d'une vanne de détente 14 permet de remonter du "liquide pauvre inférieur" (azote impur) d'un point intermédiaire de la colonne 10 à la base du minaret 11A; et une conduite équipée d'une vanne de détente 15 permet de remonter du "liquide pauvre supérieur" (azote pratiquement pur) de la tête de la colonne 10 au sommet du minaret.

[0015] Le compresseur d'azote 7 est constitué d'un compresseur unique à trois étages. Les deux premiers étages comprennent chacun deux roues de compression et ont des taux de compression moyens par roue de 2 et 1,73 respectivement, tandis que le troisième

étage comprend une roue de compression unique ayant un taux de compression de 1,83. Le taux de compression global du compresseur est donc 22. Chaque roue comporte à sa sortie un réfrigérant.

[0016] Le compresseur d'oxygène 8 est également constitué d'un compresseur unique. Ce compresseur possède six roues ayant un taux de compression moyen par roue de 1,37. Le taux de compression global est donc 6,5.

[0017] L'arbre 16 du compresseur 7 est couplé à l'arbre 17 du compresseur 1 par un accouplement 18, et l'ensemble est entraîné par la source d'énergie commune 9. Eventuellement, l'arbre 16 peut entraîner les différents étages du compresseur 7 par l'intermédiaire de multiplicateurs de vitesse appropriés à chaque étage. Le compresseur 8 est entraîné par une source d'énergie séparée 19.

[0018] La basse pression est choisie de manière que, multipliée par le taux de compression du compresseur 7, elle fournisse la haute pression de production désirée pour l'azote. Ainsi, en négligeant les pertes de charge, pour une haute pression d'azote de 55 bars, on choisit comme basse pression $55/22 = 2,5$ bars. Pour un écart de température de 2°C dans le vaporiseur-condenseur 12, ceci correspond à une moyenne pression de l'ordre de 11 bars.

[0019] Ainsi, l'air entrant est comprimé à 11 bars dans le compresseur 1, épuré en 2, refroidi du bout chaud au bout froid de la ligne d'échange 3, et introduit au voisinage de son point de rosée en cuve de la colonne 10. L'azote basse pression pur sortant gazeux du sommet du minaret 11A et réchauffé à la température ambiante du bout froid au bout chaud de la ligne d'échange est introduit à l'aspiration du premier étage du compresseur 7, à l'exception éventuellement d'un débit d'azote produit en basse pression via une conduite 20. L'azote haute pression est produit au refoulement du troisième étage du compresseur et évacué via une conduite 21.

[0020] Le compresseur 7 est également utilisé comme compresseur de cycle à azote. En effet, de l'azote moyenne pression est soutiré en tête de la colonne 10, via une conduite 22, réchauffé à la température ambiante dans la ligne d'échange et introduit via une conduite 23 à l'aspiration du deuxième étage du compresseur 7. De l'azote à la haute pression de cycle est sorti au refoulement de ce deuxième étage via une conduite 24, refroidi, liquéfié et sous-refroidi dans la ligne d'échange, détendu à la moyenne pression dans une vanne de détente 25 et introduit en tête de la colonne 10.

[0021] Grâce à des moyens de réglage de débit non représentés, le débit d'azote circulant dans la conduite 24 est supérieur d'une quantité prédéterminée au débit d'azote circulant dans la conduite 23. La différence constitue un débit d'azote liquide additionnel, dit de soutien de rectification, introduit en reflux en tête de la colonne 10. Ce débit est prélevé sur le courant d'azote

basse pression aspiré par le premier étage du compresseur 7.

[0022] De l'azote impur, constituant le gaz résiduaire de l'installation, est soutiré à la base du minaret 11A via une conduite 25, réchauffé à une température intermédiaire dans la ligne d'échange, sorti de cette dernière, détendu à la pression atmosphérique dans une turbine 5 qui assure le maintien en froid de l'installation, puis réintroduit dans la ligne d'échange, réchauffé jusqu'à la température ambiante, et enfin utilisé pour régénérer les bouteilles d'adsorption de l'appareil 2 et évacué de l'installation via une conduite 26.

[0023] L'oxygène sous 65 bars est produit de la manière suivante.

[0024] Le débit d'oxygène liquide désiré est soutiré en cuve de la colonne 11, amené par la pompe 6 à une pression intermédiaire d'oxygène, vaporisé et réchauffé à la température ambiante dans la ligne d'échange 3, puis comprimé à la pression de production par le compresseur 8.

[0025] Pour limiter au maximum les irréversibilités thermodynamiques dans la ligne d'échange, on fait en sorte que la vaporisation de l'oxygène liquide sous la pression intermédiaire d'oxygène s'effectue par condensation de l'azote sous la haute pression de cycle, avec une valeur subcritique pour cette haute pression, soit par exemple 30 bars. Cette valeur correspond à une vaporisation d'oxygène liquide sous environ 11 bars, qui est donc la pression fournie par la pompe 6.

[0026] Les considérations ci-dessus donnent les pressions pour les différents étages du compresseur 7 : 2,5 bars à l'entrée du premier étage, 11 bars à l'entrée du deuxième étage, 30 bars à l'entrée du troisième étage et 55 bars à la sortie de ce troisième étage.

[0027] On peut montrer que le procédé décrit ci-dessus apporte un gain en investissement, par rapport au procédé classique où la basse pression est choisie légèrement supérieure à 1 bar, dès que le débit d'azote produit est au moins égal à 20% du débit d'air traité. Lorsque la production d'azote est supérieure à environ 30% du débit d'air, il apporte en outre un gain en énergie. Par ailleurs, le fait d'épurer l'air entrant sous 11 bars est très avantageux du point de vue économique.

Revendications

1. Procédé de production simultanée, d'une part d'azote pur sous une haute pression d'azote entre 50 et 60 bars, d'autre part d'oxygène, par distillation d'air dans une double colonne de distillation (4) comprenant une colonne moyenne pression (10) et une colonne basse pression (11) du type "à minaret" produisant l'azote pur en tête, dans lequel après réchauffement de l'azote issu de la colonne basse pression (11), on le comprime à la haute pression au moyen d'un unique compresseur d'azote (7) de type centrifuge ayant au plus six

roues de compression, on fait fonctionner la colonne basse pression (11), sous une pression de l'ordre de P_N/ρ_N , où P_N désigne la haute pression d'azote et ρ_N le taux de compression dudit compresseur d'azote ; on produit l'oxygène sous une haute pression d'oxygène supérieure à 10 bar absolus environ, on amène par pompe (6) de l'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (11) à une pression intermédiaire d'oxygène et, après vaporisation et réchauffement de l'oxygène, on le comprime à la haute pression d'oxygène au moyen d'un unique compresseur d'oxygène (8) de type centrifuge ayant au plus six roues de compression, la pression intermédiaire d'oxygène étant de l'ordre de P_O/ρ_O , où P_O désigne la haute pression d'oxygène et ρ_O le taux de compression dudit compresseur d'oxygène, on utilise l'unique compresseur d'azote (7) à trois étages ayant chacun au plus deux roues, et on utilise en outre le deuxième étage pour comprimer à une pression intermédiaire entre la moyenne pression et la haute pression, un débit d'azote de cycle soutiré de la colonne moyenne pression (10) et réchauffé, l'azote de cycle comprimé étant refroidi, liquéfié, détendu à la moyenne pression et introduit en tête de la colonne moyenne pression (10) et on utilise en outre les deux premiers étages pour comprimer de la basse pression à une pression intermédiaire entre la moyenne pression et la haute pression un débit d'azote, dit de soutien de rectification, soutiré en tête de la colonne basse pression (11) et réchauffé, cet azote comprimé étant refroidi, liquéfié, détendu à la moyenne pression et introduit en tête de la colonne moyenne pression (10).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'azote de cycle est comprimé à une pression subcritique pour laquelle la température de condensation de l'azote est légèrement supérieure à la température de vaporisation de l'oxygène sous ladite pression intermédiaire d'oxygène.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on assure le maintien en froid de l'installation de distillation d'air en détendant dans une turbine (5) de l'azote impur soutiré de la colonne basse pression (11), cet azote impur, après détente et réchauffement, étant de préférence utilisé pour régénérer des bouteilles d'absorbant (2) servant à l'épuration de l'air traité.

Claims

1. Process for the simultaneous production, on the one hand of pure nitrogen under a high nitrogen pressure between 50 and 60 bar and on the other hand oxygen, by distilling air in a double distillation column (4) comprising a medium pressure column

(10) and a low pressure column (11) of the "minaret" type producing pure nitrogen at the top, wherein after heating the nitrogen coming from the low pressure column (11), it is compressed to the high pressure by means of a single nitrogen compressor (7) of the centrifuge type having at most six compression wheels, the low pressure column (11) is made to operate under a pressure of the order of P_N/ρ_N , where P_N denotes the high nitrogen pressure and ρ_N the compression ratio of the said nitrogen compressor; oxygen is produced under a high oxygen pressure greater than approximately 10 bar absolute, liquid oxygen withdrawn from the bottom of the low pressure column (11) is brought by a pump (6) at an intermediate oxygen pressure and, after vaporizing and reheating the oxygen, it is compressed to the high oxygen pressure by means of a single oxygen compressor (8) of the centrifugal type having at most six compression wheels, the intermediate oxygen pressure being of the order of P_O/ρ_O , where P_O denotes the high oxygen pressure and ρ_O the compression ratio of the said oxygen compressor, the single nitrogen compressor (7) is used having three stages each with at most two wheels, and in addition the second stage is used to compress to an intermediate pressure between the medium pressure and the high pressure, a flow of cycle nitrogen withdrawn from the medium pressure column (10) and reheated, the compressed cycle nitrogen being cooled, liquefied, expanded to the medium pressure and introduced at the top of the medium pressure column (10) and in addition the first two stages are used for compressing from the low pressure to an intermediate pressure between the medium pressure and the high pressure a flow of nitrogen, a so called rectification maintenance flow, withdrawn from the top of the low pressure column (11) and reheated, this compressed nitrogen being cooled, liquefied, expanded to the medium pressure and introduced at the top of the medium pressure column (10).

2. Process according to claim 1, characterized in that the cycle nitrogen is compressed to a sub-critical pressure for which the condensation temperature of nitrogen is slightly greater than the vaporization temperature of oxygen under the said intermediate oxygen pressure.
3. Process according to either of claims 1 or 2, characterized in that the air distillation installation is kept cold by expanding in a turbine (5) impure nitrogen withdrawn from the low pressure column (11), this impure nitrogen, after expansion and reheating, being preferably used for regenerating bottles of absorbent (2) serving to purify the treated air.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von einerseits reinem Stickstoff unter einem hohen Stickstoffdruck von 50 bis 60 bar und andererseits Sauerstoff durch Destillation von Luft in einer Doppel-Destillationskolonne (4), umfassend eine Mitteldruckkolonne (10) und eine Niederdruckkolonne (11) nach Art eines "Minarets", die an ihrem Kopf den reinen Stickstoff liefert, wobei der aus der Niederdruckkolonne (11) austretende Stickstoff nach Erwärmen mittels eines einzigen Stickstoffverdichters (7) des Zentrifugentyps mit höchstens sechs Verdichterrädern auf den hohen Druck verdichtet wird, wobei die Niederdruckkolonne (11) unter einem Druck in der Größenordnung von P_N/ρ_N betrieben wird, wobei P_N der hohe Stickstoffdruck und ρ_N das Verdichtungsverhältnis des genannten Stickstoffverdichters ist, und wobei der Sauerstoff unter einem hohen Sauerstoffdruck von mehr als etwa 10 bar absolut erzeugt wird, am Sumpf der Niederdruckkolonne (11) entnommener flüssiger Sauerstoff mit einer Pumpe (6) auf einen Sauerstoffzwischenndruck gebracht und nach Verdampfen und Erwärmen mittels eines einzigen Sauerstoffverdichters (8) des Zentrifugentyps mit höchstens sechs Verdichtungsradern auf den hohen Sauerstoffdruck verdichtet wird, wobei der Sauerstoffzwischenndruck in der Größenordnung von P_O/ρ_O liegt, wobei P_O das Verdichtungsverhältnis des genannten Sauerstoffverdichters ist und der einzige dreistufige Stickstoffverdichter (7) mit höchstens zwei Rädern pro Stufe verwendet wird und außerdem die zweite Stufe verwendet wird, um eine Menge Stickstoff aus dem Kreislauf, der aus der Mitteldruckkolonne (10) entnommen und erwärmt wurde, auf einen Zwischendruck zwischen dem mittleren Druck und dem hohen Druck zu verdichten, und der verdichtete Stickstoff aus dem Kreislauf abgekühlt, verflüssigt, auf den mittleren Druck entspannt und am Kopf der Mitteldruckkolonne (10) eingeleitet wird, und außerdem die beiden ersten Stufen verwendet werden, um zur Rektifikationsunterstützung einen Stickstoffstrom, der am Kopf der Niederdruckkolonne (11) entnommen und erwärmt wurde, von dem niedrigen Druck auf einen Zwischendruck zwischen dem mittleren Druck und dem hohen Druck zu verdichten, und dieser verdichtete Stickstoff abgekühlt, verflüssigt, auf den mittleren Druck entspannt und am Kopf der Mitteldruckkolonne (10) eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoff aus dem Kreislauf auf einen unterkritischen Druck verdichtet wird, bei dem die Kondensationstemperatur des Stickstoffs ein wenig geringer ist als die Verdampfungstemperatur des Sauerstoffs unter dem genannten Sauer-

stoffzwischenndruck.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kühlung der Vorrichtung zur Destillation von Luft aus der Niederdruckkolonne (11) entnommener Rohstickstoff in einer Turbine (5) entspannt wird, wobei dieser Rohstickstoff nach Entspannung und Erwärmung vorzugsweise verwendet wird, um Adsorptionsflaschen (2), die der Reinigung der behandelten Luft dienen, zu regenerieren.

