



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94400257.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **F25J 3/04**

(22) Date de dépôt : **07.02.94**

(30) Priorité : **09.02.93 FR 9301403**

(43) Date de publication de la demande :
24.08.94 Bulletin 94/34

(84) Etats contractants désignés :
DE FR GB IT

(71) Demandeur : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75007 Paris (FR)

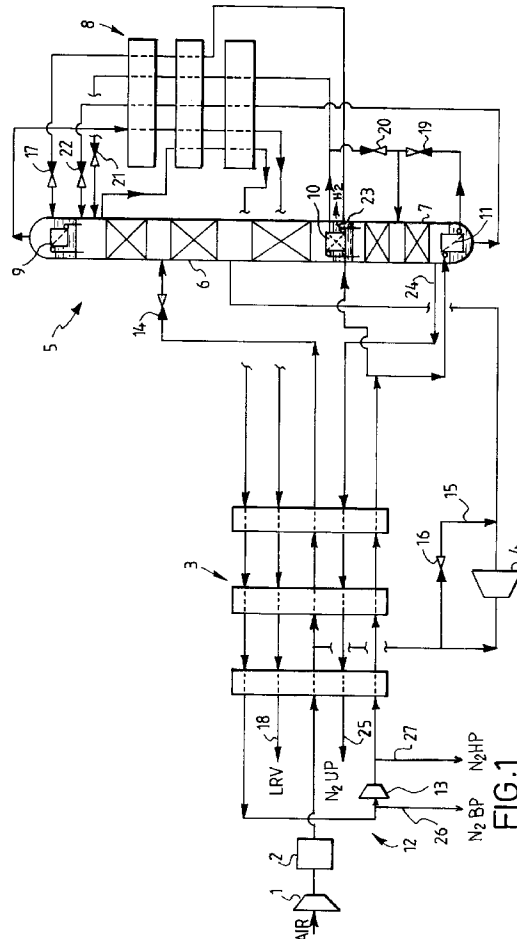
(72) Inventeur : **Arriulou, Pascal**
24 avenue des Canadiens
F-94410 Saint Maurice (FR)

(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
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

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

(57) L'installation est du type à double colonne (5) comprenant 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), 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.

L'installation 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).



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 comportant 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,
- l'azote ultra-pur de production étant soutiré en cuve de la seconde colonne.

Un tel procédé, décrit dans le EP-A-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.

Suivant d'autres caractéristiques :

- une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne est épurée en hydrogène dans la seconde colonne;
- 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, 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, est 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 pre-

mière colonne.

Suivant d'autres caractéristiques 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;
- l'installation comprend 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.

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/hydrogène) 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 haute pression étant épuré en hydrogène dans une seconde colonne (7) comportant 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),
- l'azote ultra-pur de production étant soutiré (en 24) en cuve de la seconde colonne (7), caractérisé en ce qu'un second débit d'azote de cycle haute pression est condensé (en 10; 10A) par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6).

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'une partie au moins de l'azote condensé par vaporisation de liquide de cuve de la première colonne (6) est épurée en hydrogène dans la seconde colonne (7).

3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'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).

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), 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, 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).

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).

9 - Installation suivant l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend 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).

45

50

55

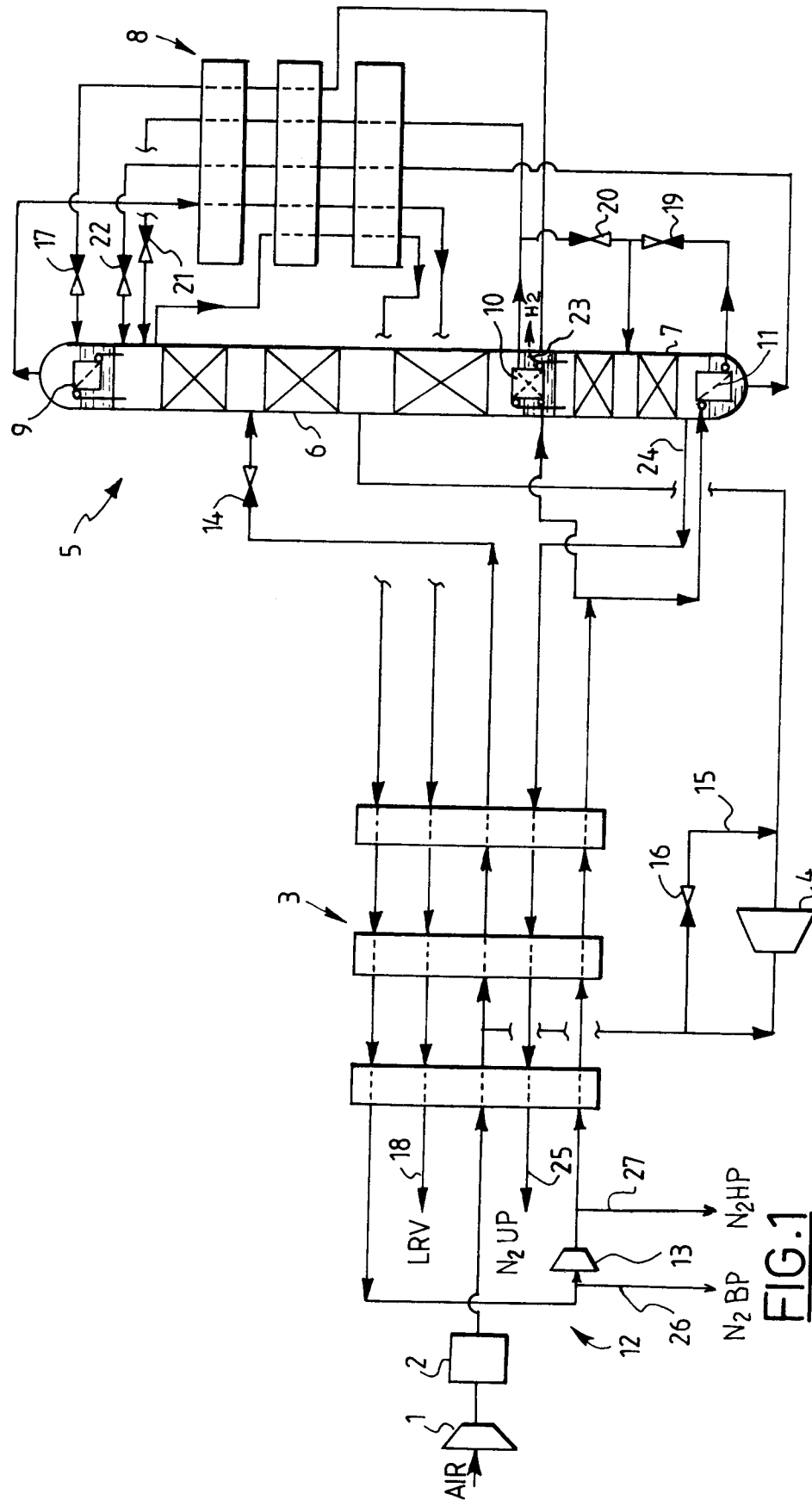


FIG. 1

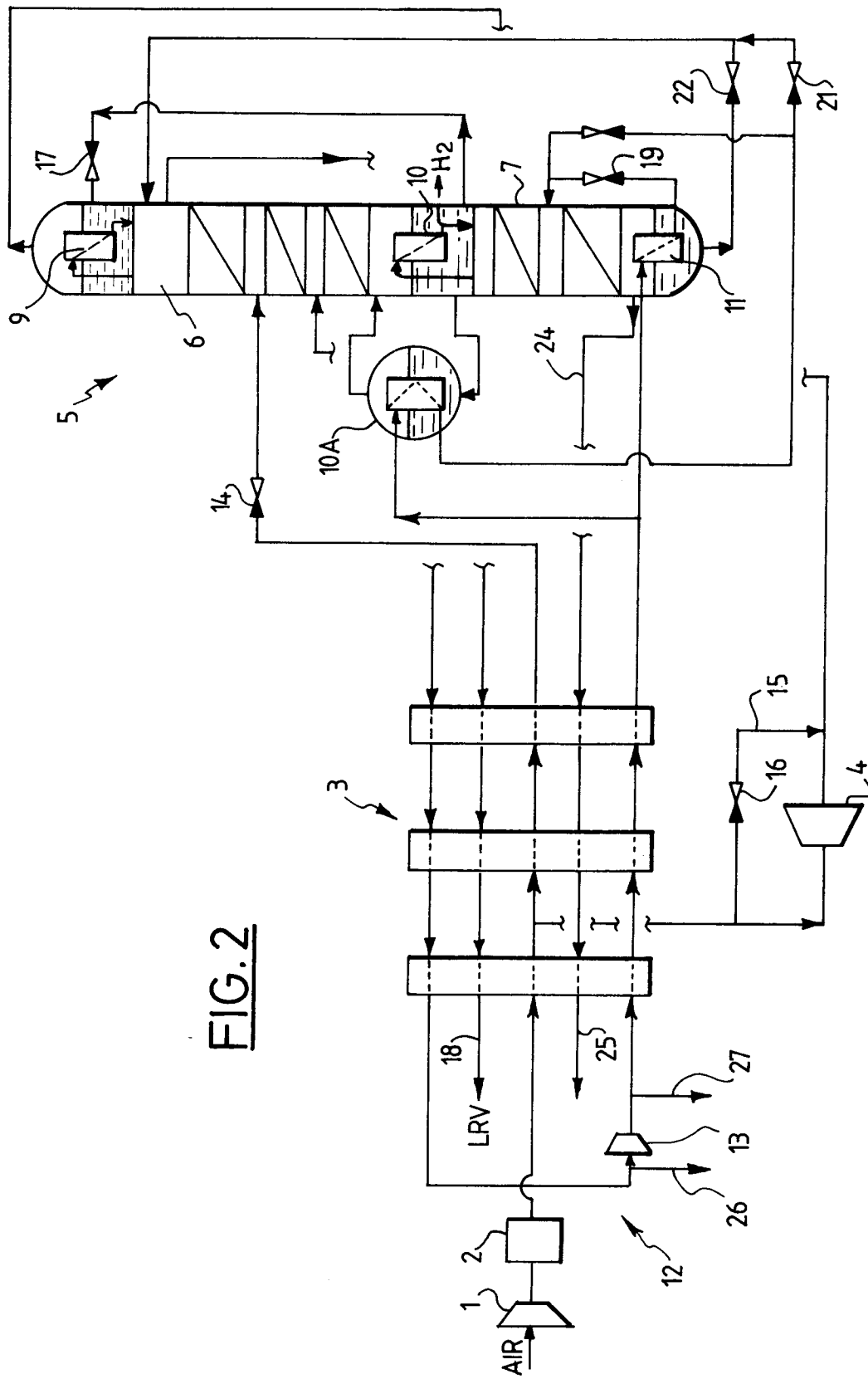


FIG. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 0257

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	US-A-5 123 947 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) * résumé * * figure 1 * * colonne 2, ligne 37 - colonne 3, ligne 10 * * colonne 3, ligne 42 - colonne 5, ligne 34 *	1,4	F25J3/04
A	EP-A-0 384 688 (THE BOC GROUP) * résumé * * colonne 3, ligne 17 - ligne 37 * * colonne 6, ligne 20 - ligne 41 * * figure 1 *	4,6	F25J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 Mai 1994	Examinateur 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)