

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 789 208 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

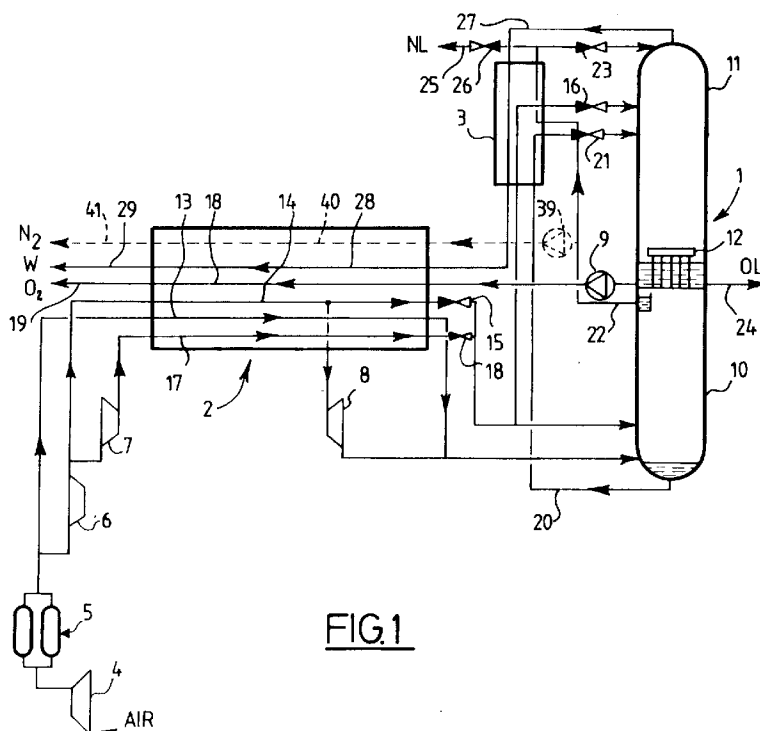
(43) Date de publication:

13.08.1997 Bulletin 1997/33(51) Int Cl.⁶: **F25J 3/04**(21) Numéro de dépôt: **97400222.2**(22) Date de dépôt: **31.01.1997**(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT(30) Priorité: **12.02.1996 FR 9601698**(71) Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75321 Paris Cédex 07 (FR)**(72) Inventeur: **Grenier, Maurice
75018 Paris (FR)**(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan et al
L'Air Liquide,
Service Brevets et Marques,
75, quai d'Orsay
75321 Paris Cédex 07 (FR)**(54) **Procédé et installation de production d'oxygène gazeux sous haute pression**

(57) Ce procédé est du type dans lequel l'oxygène gazeux est directement produit sous la haute pression désirée par pompage d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression (11). L'air à distiller est réparti en trois flux : un flux à la moyenne pression de la double colonne de distillation (1), un flux à une haute pression supérieure à 60 bars environ, et un flux à une pression intermédiaire qui, après refroidissement par-

tiel, est détendu à la moyenne pression dans une turbine (8). La pression intermédiaire est choisie de manière que l'air turbiné se trouve au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue de la turbine. Simultanément, du produit liquide est soutiré (en 24) de l'installation.

Application aux installations produisant de grandes quantités d'oxygène gazeux sous une pression supérieure à 30 bars.

**FIG.1****EP 0 789 208 A1**

Description

La présente invention est relative à un procédé de production d'un gaz sous une haute pression d'au moins 30 bars environ, du type dans lequel : on distille de l'air dans une installation à double colonne comprenant une colonne de distillation qui fonctionne sous une basse pression et une colonne qui fonctionne sous une moyenne pression; on pompe un liquide soutiré d'une colonne de l'installation; on vaporise le liquide comprimé, par échange de chaleur, dans un échangeur de chaleur du type à plaques brasées, avec l'air en cours de refroidissement et/ou de liquéfaction; et on soutire au moins un produit liquide de l'installation.

L'invention s'applique en particulier à la production de grandes quantités, typiquement de l'ordre d'au moins 500 tonnes par jour, d'oxygène gazeux sous haute pression.

Les pressions dont il est question sont des pressions absolues.

De nombreux procédés du type précité, dits "procédés à pompe", ont été proposés, et l'invention a pour but de fournir un procédé du même type qui soit particulièrement avantageux du point de vue de la dépense d'énergie spécifique.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé du type précité, caractérisé en ce que l'air à distiller est divisé en trois flux :

- un premier flux d'air sous la moyenne pression, qui est refroidi jusqu'au voisinage de son point de rosée puis introduit dans la colonne moyenne pression;
- un deuxième flux d'air sous une haute pression supérieure à 60 bars environ, ce deuxième flux d'air étant refroidi et liquéfié puis, après détente, introduit dans la double colonne; et
- un troisième flux d'air sous une pression intermédiaire, une partie au moins de ce troisième flux d'air étant, à une température intermédiaire de refroidissement, détendu à la moyenne pression dans une turbine avant d'être introduit dans la colonne moyenne pression, la pression intermédiaire étant choisie de façon que l'air se trouve au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue de la turbine.

Ce procédé peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ledit produit liquide est au moins en partie de l'argon liquide produit à partir d'une colonne additionnelle de séparation oxygène/argon couplée à la double colonne;
- la totalité dudit produit liquide est constituée d'argon liquide;
- on assure la compression dudit deuxième flux d'air de la pression intermédiaire à la haute pression uniquement au moyen de l'énergie mécanique fournie par la turbine;

- ladite température intermédiaire est voisine de la température de vaporisation de l'oxygène sous la haute pression d'oxygène;
- la haute pression d'oxygène est voisine de 40 bars, et le débit de produit liquide soutiré de l'installation est sensiblement défini par :

$$D_L = -0,22 P + 22,$$

où D_L est, en %, le rapport du débit de produit liquide soutiré au débit total d'oxygène produit, et où P est la haute pression d'air en bars absolus;

- le débit de produit liquide soutiré est compris entre 2 et 12% environ du débit total d'oxygène produit;
- lesdits deuxième et troisième flux d'air représentent respectivement environ 20 à 25% et environ 10 à 30% du débit total d'air à distiller.

L'invention a également pour objet une installation destinée à la mise en oeuvre d'un procédé tel que défini ci-dessus. Cette installation de production d'oxygène gazeux sous une haute pression d'oxygène d'au moins 30 bars environ, du type comprenant : une double colonne de distillation d'air comprenant une colonne fonctionnant sous une basse pression et une colonne fonctionnant sous une moyenne pression; une pompe de compression de liquide soutiré d'une colonne de l'installation; des moyens de compression de l'air entrant; un échangeur de chaleur du type à plaques brasées pour mettre en relation d'échange thermique l'air à distiller et le liquide comprimé; et une conduite de soutirage d'au moins un produit liquide de l'installation, est caractérisée en ce que les moyens de compression comprennent des moyens pour créer trois flux d'air, respectivement à la moyenne pression, à une pression intermédiaire et à une haute pression d'air; en ce que l'échangeur de chaleur comporte des passages de refroidissement de l'air moyenne pression de son bout chaud à son bout froid, des passages de refroidissement partiel de l'air sous la pression intermédiaire, et des passages de refroidissement de l'air haute pression de son bout chaud à son bout froid; et en ce que l'installation comprend une turbine de détente à la moyenne pression d'une partie au moins de l'air sous la pression intermédiaire partiellement refroidi, ainsi qu'une colonne de production d'argon liquide couplée à la double colonne.

Dans un mode de réalisation de cette installation, l'installation comprend un échangeur de chaleur additionnel pour sous-refroidir le liquide soutiré en cuve de la colonne moyenne pression par vaporisation d'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne basse pression.

Des 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 de production d'oxygène gazeux conforme

- à l'invention;
- la Figure 2 est un diagramme d'échange thermique correspondant;
- la Figure 3 est un diagramme qui montre la variation de la production d'oxygène liquide de l'installation en fonction de la haute pression d'oxygène, à l'optimum économique; et
- la Figure 4 représente schématiquement une variante de l'installation de la Figure 1.

L'installation représentée à la Figure 1 est destinée à produire de l'oxygène gazeux sous une pression au moins égale à 30 bars environ. Elle comprend essentiellement une double colonne de distillation 1, une ligne d'échange thermique principale 2 constituée d'au moins un corps d'échangeur du type à plaques brasées, un sous-refroidisseur 3, un compresseur d'air 4, un appareil 5 d'épuration par adsorption de l'air en eau et en CO₂, un premier surpresseur d'air 6 un second surpresseur d'air 7, une turbine de détente 8 et une pompe d'oxygène liquide 9. La double colonne est constituée, de manière classique, d'une colonne moyenne pression 10 fonctionnant sous environ 5 à 6 bars et surmontée d'une colonne basse pression 11 fonctionnant légèrement au-dessus de la pression atmosphérique, avec, en cuve de cette dernière, un vaporiseur-condenseur 12 qui met en relation d'échange thermique l'oxygène liquide de cuve de la colonne basse pression avec l'azote de tête de la colonne moyenne pression.

En fonctionnement, l'air à distiller, comprimé en totalité par le compresseur 4 à la moyenne pression et épuré en 5, est divisé en deux courants.

Le premier courant est refroidi sous cette moyenne pression dans des passages 13 de la ligne d'échange 20 qui s'étendent du bout chaud au bout froid de celle-ci. Cet air moyenne pression ressort de la ligne d'échange au voisinage de son point de rosée et est introduit à la base de la colonne moyenne pression 10.

Le reste de l'air qui sort de l'appareil 5 est surpressé en 6 à une pression intermédiaire et est divisé à son tour en deux flux.

Le premier flux, à cette pression intermédiaire, est refroidi dans des passages 14 de la ligne d'échange jusqu'à une température intermédiaire T1. Une partie de ce flux poursuit éventuellement son refroidissement, et est liquéfié, jusqu'au bout froid de la ligne d'échange, puis est détendu à la moyenne pression dans une vanne de détente 15 et réparti en deux courants : un premier courant envoyé à la base de la colonne 10, et un second courant sous-refroidi en 3, détendu à la basse pression dans une vanne de détente 16 et envoyé dans la colonne 11. Le reste du premier flux est sorti de la ligne d'échange à la température intermédiaire T1, détendu dans la turbine 6 à la moyenne pression et introduit à la base de la colonne 10.

Le second flux d'air surpressé est à nouveau surpressé, jusqu'à une seconde haute pression de l'ordre de 60 à 80 bars, par le surpresseur 7, puis refroidi et

liquéfié dans des passages 17 de la ligne d'échange, jusqu'au bout froid de celle-ci. Le liquide ainsi obtenu est détendu dans une vanne de détente 18 et réuni au courant liquéfié issu de la vanne de détente 15.

L'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne 11 est amené par la pompe 9 à la haute pression de production désirée, puis vaporisé et réchauffé dans des passages 18 de la ligne d'échange avant d'être évacué de l'installation via une conduite de production 19.

On retrouve par ailleurs dans l'installation de la Figure 1 les conduites et accessoires habituels des installations à double colonne : une conduite 20 de remontée dans la colonne 11 du "liquide riche" (air enrichi en oxygène) recueilli en cuve de la colonne 10, avec sa vanne de détente 21, une conduite 22 de remontée en tête de la colonne 11 du "liquide pauvre" (azote à peu près pur) soutiré en tête de la colonne 10, avec sa vanne de détente 23, ainsi que les conduites suivantes : une conduite 24 de production d'oxygène liquide, piquée en cuve de la colonne 11, une conduite 25 de production d'azote liquide, piquée sur la conduite 22 et munie d'une vanne de détente 26, et une conduite 27 de soutirage d'azote impur, constituant le gaz résiduaire de l'installation, piquée en tête de la colonne 11. Cet azote impur est réchauffé dans le sous-refroidisseur 3 puis dans des passages 28 de la ligne d'échange avant d'être évacué via une conduite 29. Dans le sous-refroidisseur 3, l'air liquide issu des vannes 15 et 18, le liquide pauvre et le liquide riche sont sous-refroidis, d'environ 2°C pour le liquide riche.

Pour obtenir une dépense d'énergie spécifique (l'énergie spécifique est l'énergie nécessaire pour produire une quantité unitaire d'oxygène gazeux sous la haute pression) aussi faible que possible, il faut que le diagramme d'échange thermique de la ligne d'échange 2 soit aussi resserré que possible, ceci afin de s'approcher de conditions d'échange thermique réversible. En particulier, il faut, sur le diagramme de la Figure 2, où les enthalpies H sont portées en abscisses et les températures en ordonnées, que les écarts de température entre l'air en cours de refroidissement (courbe C1) et les produits en cours de réchauffement (courbe C2) soient aussi faibles que possible au bout chaud et au bout froid de la ligne d'échange ainsi qu'au début du palier 30 de vaporisation de l'oxygène.

On a pu obtenir un écart de température moyen voisin de 5°C, avec un écart de température minimal de 1,5°C au début du palier 30, à partir de calculs de simulation, dans les conditions suivantes :

- La haute pression d'air est choisie aussi élevée que possible compte-tenu de la technologie de réalisation de l'échangeur 2 à plaques brasées. Cette haute pression est typiquement comprise entre 60 et 80 bars environ.
- La température intermédiaire T1, qui est la température d'admission de la turbine 8, est voisine de la température de vaporisation de l'oxygène, et de

préférence supérieure de 1°C à cette température de vaporisation.

- La pression intermédiaire est choisie de façon que l'air turbiné soit au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue de la turbine.

Comme il est bien connu, les turbines cryogéniques possèdent un distributeur d'entrée suivi d'une roue. Le distributeur produit une première détente ou chute enthalpique, qui est une caractéristique de la turbine. La troisième condition ci-dessus permet donc facilement de déterminer la pression intermédiaire, qui est la pression à laquelle l'air doit pénétrer dans la turbine pour se trouver au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue. Cette pression intermédiaire est comprise entre 30 et 40 bars environ.

De plus, un certain débit de liquide doit être soutiré en 24. Ce liquide réduit d'autant la quantité de produits à réchauffer dans la ligne d'échange thermique, et son débit est fonction à la fois de la haute pression d'oxygène et de la haute pression d'air. La Figure 3, établie pour une haute pression d'oxygène de 40 bars, montre que le débit de liquide conduisant à l'optimum économique décroît sensiblement linéairement lorsque la haute pression d'air P varie d'une valeur légèrement supérieur à 60 bars jusqu'à 80 bars, suivant une loi du type :

$$D_L = -0,22 P + 22,$$

D_L étant, en %, le rapport du débit d'oxygène liquide soutiré au débit total d'oxygène produit.

Comme on le voit, ce débit D_L pourrait s'annuler si l'on pouvait choisir une haute pression d'air nettement supérieure à 80 bars et, d'après le calcul, de l'ordre de 100 bars.

Dans l'exemple décrit ci-dessus, l'énergie mécanique produite par la turbine 8 est récupérée pour contribuer à l'entraînement du surpresseur 7, mais ce dernier possède également une source d'énergie extérieure d'entraînement. Si l'on veut, en variante, coupler la turbine 8 et ce surpresseur, pour simplifier l'installation, il est nécessaire d'augmenter la pression intermédiaire ainsi que la température T1, et le calcul montre que ceci conduit à une augmentation du débit D_L ainsi que de l'énergie spécifique.

A titre d'exemple, les flux d'air à la pression intermédiaire et à la haute pression peuvent représenter environ 20% et environ 25%, respectivement, du débit d'air traité.

En revenant à la Figure 3, on constate que, lorsqu'on produit de l'oxygène à 40 bars, le débit D_L est d'ordre de 4,5% lorsque la haute pression d'air avoisine 80 bars. Or, ce pourcentage est le rapport de l'argon à l'oxygène dans l'air atmosphérique. Par conséquent, en adjoignant à la double colonne une colonne additionnelle 31 de séparation argon/oxygène suivie de moyens 31A d'élimination des dernières traces d'oxygène puis de

moyens 31B de déazotation, comme représenté à la Figure 4, le soutirage de produit liquide nécessaire pour atteindre l'optimum économique peut être constitué uniquement par la production d'argon liquide pur de l'installation.

Ceci présente un intérêt particulier puisque le procédé décrit ci-dessus, du fait de la relative complexité de l'installation, est avant tout adapté pour être utilisé dans des installations de forte capacité, dans lesquelles l'énergie spécifique est le paramètre le plus important, et ces installations sont précisément celles qui justifient l'adjonction d'une colonne de production d'argon.

De façon classique, dans le schéma de la Figure 4, la cuve de la colonne 31 est reliée au "piquage argon" de la colonne 11 via deux conduites 32 d'alimentation et 33 de retour, tandis que sa tête est équipée d'un condenseur 34 dans lequel du liquide riche, détendu en 35 jusqu'au voisinage de la pression atmosphérique, est vaporisé puis renvoyé dans la colonne 11 via une conduite 36. L'argon impur gazeux soutiré en tête de la colonne 31 via une conduite 37 est épuré en 31A puis 31B, et l'argon pur est soutiré de l'installation sous forme liquide via une conduite de production 37A.

En variante, comme indiqué sur la Figure 4, le sous-refroidissement du liquide riche avant sa détente en 21 et éventuellement en 35, peut être réalisé dans un échangeur de chaleur additionnel 38 vaporisant de l'oxygène liquide soutiré en cuve de la colonne 11. Ceci permet de sous-refroidir de 4 à 5°C les grandes quantités de liquide riche qui circulent au cours de la mise en oeuvre d'un procédé "à pompe" et, par suite, d'améliorer le rendement d'extraction en oxygène et, s'il y a lieu, en argon.

En variante également, comme indiqué en traits pointillés sur les Figures 1 et 4, l'installation peut produire en outre de l'azote gazeux sous pression, cet azote étant prélevé à l'état liquide dans la conduite 22, pompé à la pression désirée par une pompe 39, vaporisé puis réchauffé dans des passages 40 de la ligne d'échange 2, et soutiré via une conduite de production 41.

On comprend que, dans le procédé de l'invention, tout ou partie du liquide soutiré peut également être constitué d'azote liquide (conduite 25).

Le liquide vaporisé après pompage peut être de l'oxygène, de l'azote ou de l'argon.

Revendications

1. Procédé de production d'un gaz sous une haute pression d'au moins 30 bars environ, du type dans lequel : on distille de l'air dans une installation à double colonne de distillation (1) comprenant une colonne (11) qui fonctionne sous une basse pression et une colonne (10) qui fonctionne sous une moyenne pression; on pompe (en 9) un liquide soutiré d'une colonne de l'installation (11); on vaporise

le liquide comprimé, par échange de chaleur, dans un échangeur de chaleur (2) du type à plaques brasées, avec l'air en cours de refroidissement et/ou de liquéfaction; et on soutire au moins un produit liquide de l'installation (en 24, 25; 37A), caractérisé en ce que l'air à distiller est divisé en trois flux :

- un premier flux d'air sous la moyenne pression, qui est refroidi jusqu'au voisinage de son point de rosée puis introduit dans la colonne moyenne pression (10);
- un deuxième flux d'air sous une haute pression supérieure à 60 bars environ, ce deuxième flux d'air étant refroidi et liquéfié (en 17) puis, après détente (en 18), introduit dans la double colonne (1); et
- un troisième flux d'air sous une pression intermédiaire, une partie au moins de ce troisième flux d'air étant, à une température intermédiaire de refroidissement, détendu à la moyenne pression dans une turbine (6) avant d'être introduit dans la colonne moyenne pression (10), la pression intermédiaire étant choisie de façon que l'air se trouve au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue de la turbine.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit produit liquide est au moins en partie de l'argon liquide produit à partir d'une colonne additionnelle (31) de séparation oxygène/argon couplée à la double colonne (1).

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la totalité dudit produit liquide est constituée d'argon liquide.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on assure la compression dudit deuxième flux d'air de la pression intermédiaire à la haute pression uniquement au moyen de l'énergie mécanique fournie par la turbine (8).

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite température intermédiaire est voisine de la température de vaporisation du liquide sous la haute pression.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 5, caractérisé en ce que la haute pression est voisine de 40 bars, et en ce que le débit de produit liquide soutiré de l'installation est sensiblement défini par :

$$D_L = -0,22 P + 22,$$

où D_L est, en %, le rapport du débit de produit liqui-

de soutiré au débit total d'oxygène produit, et où P est la haute pression d'air en bars absolus.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le débit de produit liquide soutiré est compris entre 2 et 12% environ du débit total d'oxygène produit.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que lesdits deuxième et troisième flux d'air représentent respectivement environ 20 à 25% et environ 10 à 30% du débit total d'air à distiller.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide vaporisé est de l'oxygène, de l'azote ou de l'argon.

10. Installation de production d'un gaz sous une haute pression d'au moins 30 bars environ, du type comprenant une double colonne de distillation d'air (1) comprenant : une colonne fonctionnant sous une basse pression (11) et une colonne fonctionnant sous une moyenne pression (10); une pompe (9) de compression d'un liquide soutiré d'une colonne de l'installation (11); des moyens de compression (14, 30, 31) de l'air entrant; un échangeur de chaleur (2) du type à plaques brasées pour mettre en relation d'échange thermique l'air à distiller et le liquide comprimé; et une conduite (24, 25; 37A) de soutirage d'au moins un produit liquide de l'installation, caractérisée en ce que les moyens de compression comprennent des moyens (4, 6, 7) pour créer trois flux d'air, respectivement à la moyenne pression, à une pression intermédiaire et à une haute pression d'air; en ce que l'échangeur de chaleur (2) comporte des passages (13) de refroidissement de l'air moyenne pression de son bout chaud à son bout froid, des passages (14) de refroidissement partiel de l'air sous la pression intermédiaire, et des passages (17) de refroidissement de l'air haute pression de son bout chaud à son bout froid; et en ce que l'installation comprend une turbine (8) de détente à la moyenne pression d'une partie au moins de l'air sous la pression intermédiaire partiellement refroidi, ainsi qu'une colonne (31) de production d'argon liquide couplée à la double colonne (1).

11. Installation suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un échangeur de chaleur additionnel (38) pour sous-refroidir le liquide soutiré en cuve de la colonne moyenne pression (10) par vaporisation du liquide soutiré de la colonne (11).

12. Procédé de production d'un gaz sous une haute pression du type dans lequel : on distille de l'air dans une installation à double colonne de distilla-

tion (1) comprenant une colonne (11) qui fonctionne sous une basse pression et une colonne (10) qui fonctionne sous une moyenne pression dans lequel une partie de l'air est détendu à la moyenne pression dans une turbine (6) avant d'être introduit dans la colonne moyenne pression, la pression de l'air étant choisie de façon que l'air se trouve au voisinage de son point de rosée à l'entrée de la roue de la turbine.

5

10

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'air à détendre dans la turbine est refroidi avant sa détente par du gaz provenant de la double colonne, éventuellement après une étape de pressurisation et de vaporisation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

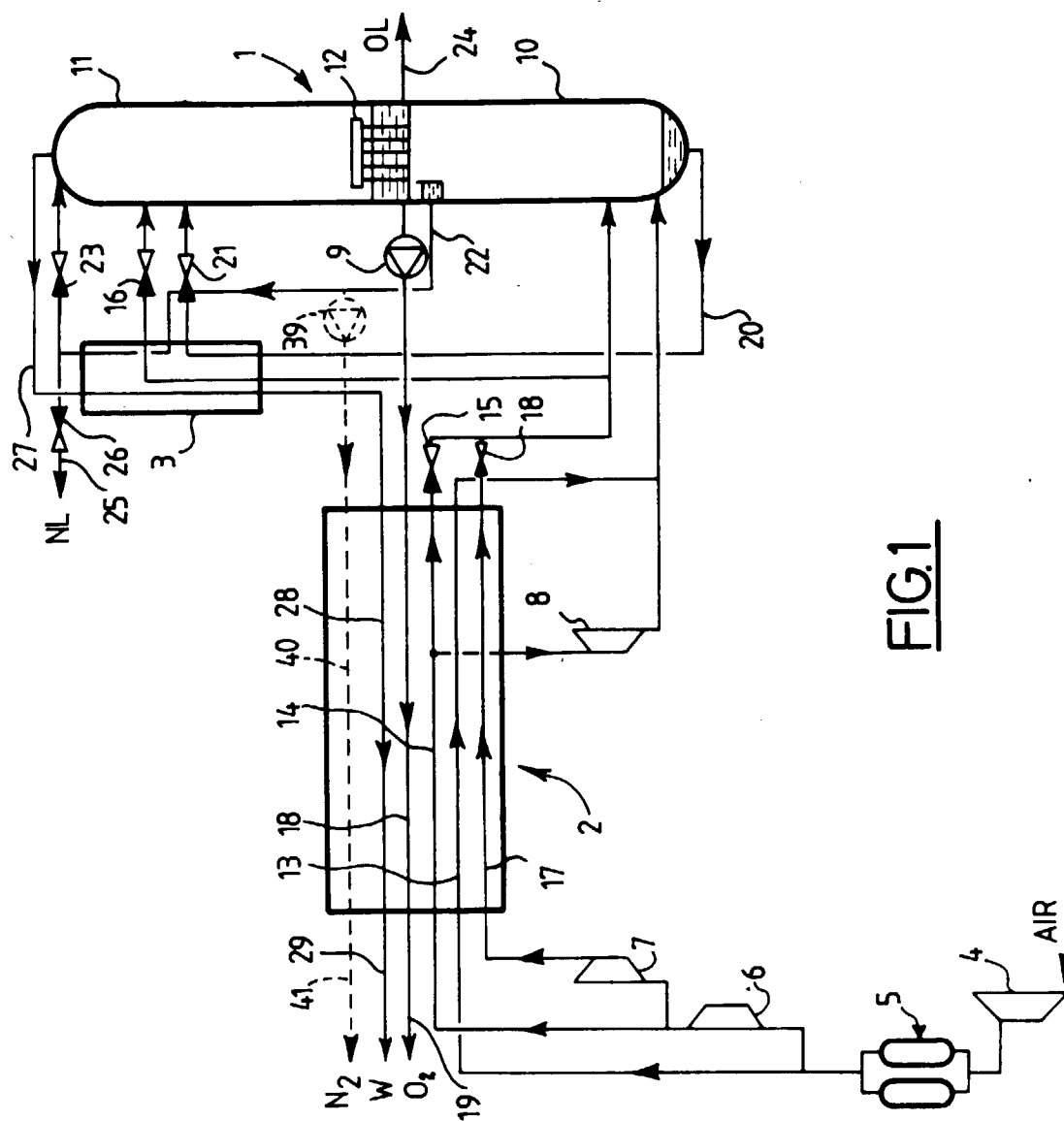
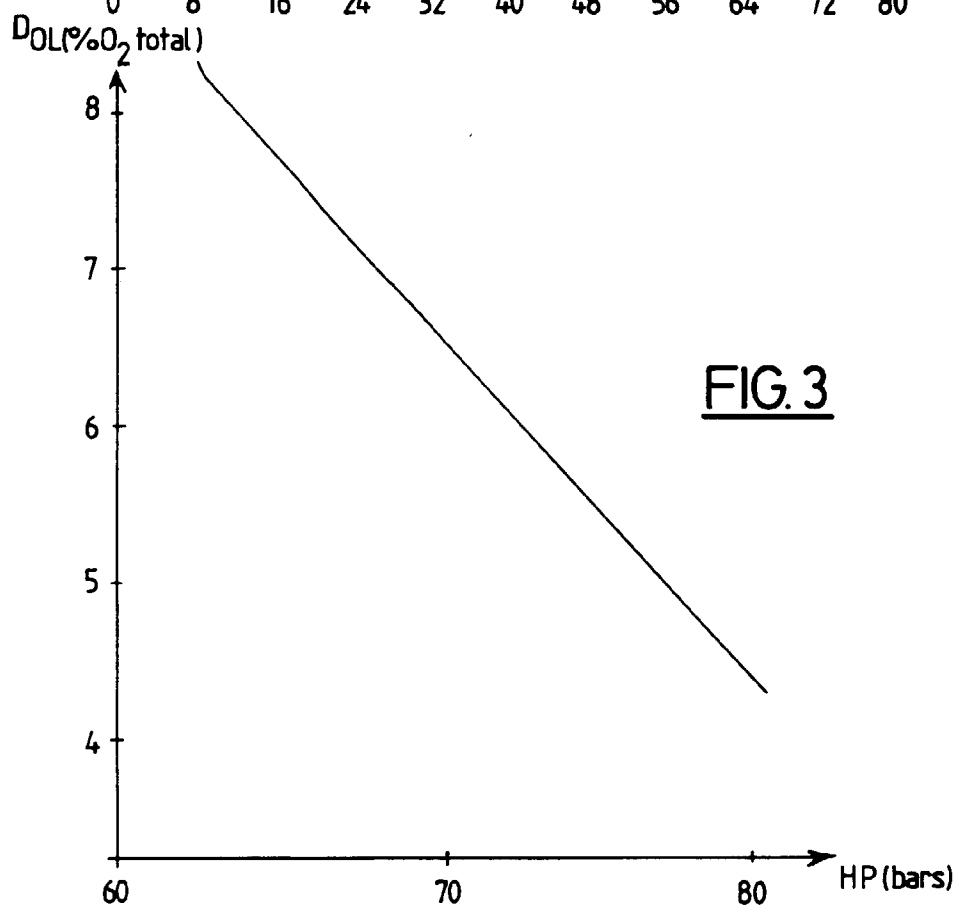
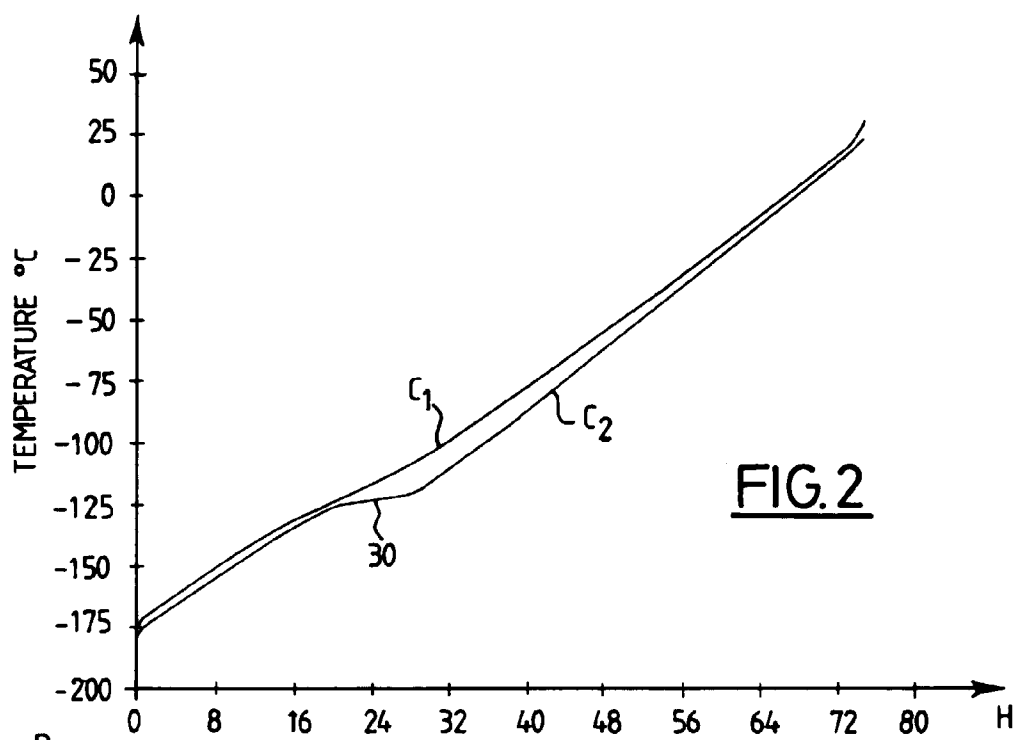
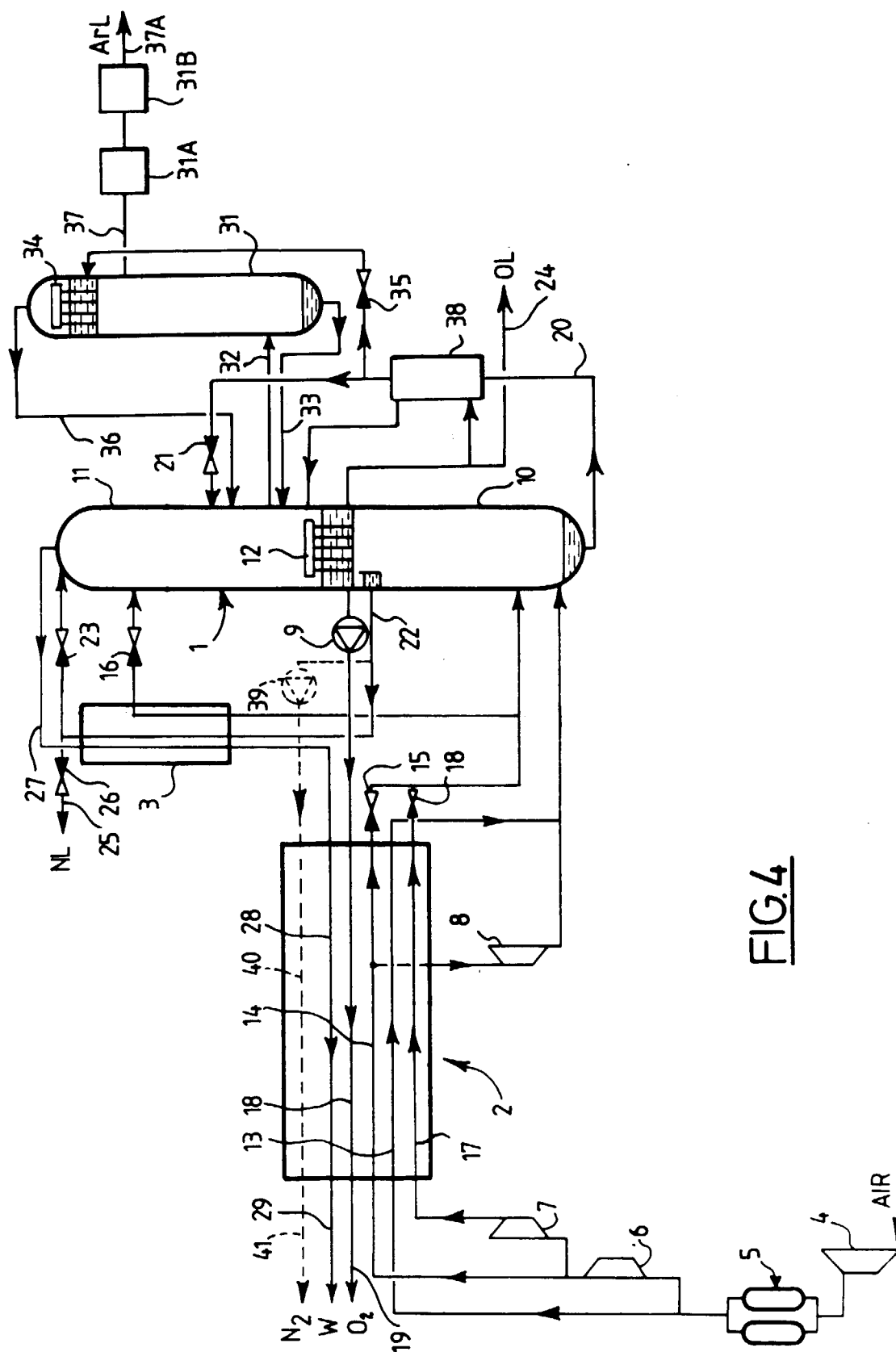


FIG. 1







Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0222

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.6)
X	EP 0 689 019 A (AIR LIQUIDE) 27 Décembre 1995 * revendications; figure 3 *	1-13	F25J3/04
X	US 5 337 570 A (PROSSER NEIL M) 16 Août 1994 * revendications; figures 1,2,4 *	1-13	
A	EP 0 672 878 A (BOC GROUP PLC) 20 Septembre 1995 * page 4, ligne 46-49; revendications; figure 1 *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			F25J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 Avril 1997	Examineur Meertens, J
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)