



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**01.03.2000 Bulletin 2000/09**

(51) Int Cl.7: **F25J 3/04**

(21) Numéro de dépôt: **99402116.0**

(22) Date de dépôt: **25.08.1999**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **28.08.1998 FR 9810813**

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

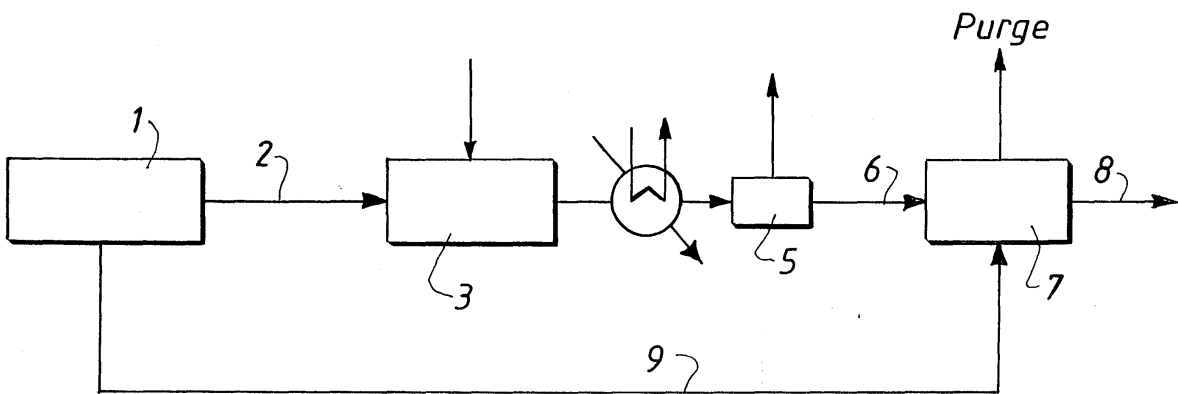
(72) Inventeurs:  
• **Rieth, Norbert  
75014 Paris (FR)**  
• **De Bussy, François  
75012 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan et al  
L'Air Liquide SA,  
DSPI - Service Brevets & Marques,  
75 Quai d'Orsay  
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(54) **Procédé et installation de production d'oxygène impur par distillation d'air**

(57) De l'oxygène impur contenant de 70 à 98% molaires d'oxygène et moins de 2% molaires d'argon est fourni à une unité de production de gaz de synthèse (3) qui fournit de l'hydrogène à une unité de production

d'ammoniac (7). Le même appareil de séparation d'air (1) peut fournir l'azote (9) à l'unité de production d'ammoniac et de l'oxygène impur (2) à l'unité de production de gaz de synthèse.



**FIG.3**

**EP 0 982 554 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention est relative à un procédé et une installation de production d'oxygène impur par distillation d'air.

**[0002]** De l'oxygène impur est souvent utilisé pour la production de gaz de synthèse par oxydation partielle ou reformage. Le gaz de synthèse est séparé par PSA pour produire de l'hydrogène qui est mélangé avec de l'azote pour la synthèse d'ammoniac.

**[0003]** L'oxygène impur contient typiquement de 1 à 5 % en moles d'argon. Cet argon s'accumule dans la boucle de synthèse et peut entraîner des pertes de production d'ammoniac et des pollutions éventuelles à l'occasion des purges.

**[0004]** J-B-74023997 décrit l'usage d'un appareil de séparation d'air pour fournir de l'oxygène et de l'azote à une unité de production d'ammoniac.

**[0005]** EP-A-0562893 décrit un procédé utilisant une double colonne pour produire de l'azote contenant moins de 10 ppm en moles d'oxygène pour une unité de fabrication d'ammoniac et de l'oxygène de pureté moyenne à haute, soit 95 à 99,5 % en moles pour la production d'hydrogène par réaction de l'oxygène sur des hydrocarbures lourdes, l'hydrogène étant destiné à alimenter la même unité de fabrication d'ammoniac.

**[0006]** Evidemment le problème lié à la présence d'argon en moles d'oxygène contenant moins de 1 % en moles d'argon mais ceci augmente les coûts de production.

**[0007]** Un procédé de ce genre est décrit dans la demande FR 97 04083 au nom de la demanderesse qui n'a pas encore été publiée.

**[0008]** Il est connu de produire de l'oxygène impur utilisant une double colonne et une colonne de mélange.

**[0009]** EP-A-0636845 décrit un procédé dans lequel de l'oxygène pompé d'une double colonne est envoyé en tête d'une colonne de mélange. Le procédé utilise une colonne à pression intermédiaire du type dit colonne Etienne alimentée par du liquide riche de la colonne moyenne pression et produit de l'oxygène à 30 bar avec 95 % en moles d'oxygène, 2 % en moles d'azote et 3 % en moles d'argon.

**[0010]** EP-A-0531182 divulgue un procédé utilisant une colonne de mélange opérant à une pression différente de celle de la colonne moyenne pression pour produire de l'oxygène ayant une pureté entre 80 et 97 % en moles d'oxygène.

**[0011]** US-A-5490391 décrit un procédé utilisant une double colonne et une colonne de mélange avec une turbine Claude pour fournir du froid à l'appareil.

**[0012]** Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de fourniture d'oxygène impur à une unité de production de gaz de synthèse dont le gaz de synthèse est séparé en une partie enrichie en hydrogène destinée à une unité de synthèse d'ammoniac caractérisé en ce que l'oxygène impur provient d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique et contient de 70 à

98 % en moles d'oxygène et moins de 2 % en moles d'argon.

**[0013]** De préférence l'oxygène impur contient de 1 à 30 % en moles d'azote.

5 **[0014]** Si l'oxygène impur contient entre 75 et 85 % en moles d'oxygène, il contient de 15 à 25 % en moles d'azote et moins de 2% en moles d'argon.

**[0015]** Dans un procédé de séparation d'air pour produire l'oxygène impur, on envoie de l'air dans une colonne moyenne pression d'une double colonne de l'appareil de séparation d'air, on envoie un liquide enrichi en oxygène et un liquide enrichi en azote de la colonne moyenne pression à une colonne basse pression de la double colonne, on envoie de l'air en cuve d'une colonne de mélange, on envoie un liquide enrichi en oxygène de la colonne basse pression à la tête de la colonne de mélange et on soutire l'oxygène impur comme produit en tête de la colonne de mélange.

15 **[0016]** L'unité de production de gaz de synthèse peut être un appareil à reformage ou à oxydation partielle.

**[0017]** Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de fourniture d'oxygène impur à une unité de production de gaz de synthèse dont le gaz de synthèse est séparé en une partie enrichie en hydrogène destinée à une unité de synthèse d'ammoniac et de fourniture d'azote à l'unité de synthèse d'ammoniac caractérisé en ce que l'oxygène impur et l'azote proviennent d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique et l'oxygène impur contient de 70 à 98 % en moles d'oxygène et moins de 2 % en moles d'argon.

20 **[0018]** L'invention sera maintenant décrite plus en détails avec des références aux figures dans lesquelles

- les Figures 1, 2 et 4 sont des diagrammes schématiques de procédés de fourniture d'oxygène impur selon l'invention ;
- la Figure 3 est un schéma simplifié d'un procédé de synthèse d'ammoniac comprenant un procédé de fourniture d'oxygène impur selon l'invention.

40 **[0019]** Préférentiellement, l'unité de production de gaz de synthèse produit du gaz de synthèse qui est séparé en une partie enrichie en hydrogène destiné à la synthèse d'ammoniac. Les impuretés contenues dans l'oxygène impur sont essentiellement de l'azote qui va prendre part à la réaction de synthèse d'ammoniac.

**[0020]** Un exemple de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être décrit en regard du dessin annexé, dont la figure représente schématiquement une installation de production d'oxygène impur pour réaliser un procédé conforme à l'invention.

**[0021]** Tout l'air est comprimé à 6 bars dans un compresseur 1, est refroidi en 3 et épuré en eau et en dioxyde de carbone et hydrocarbures dans les lits d'adsorbant 5. L'air est ensuite divisé en trois fractions. La première fraction 6 est refroidie à sa température de rosée dans l'échangeur 13 et envoyée à la colonne moyenne pression 15 d'une double colonne 14.

**[0022]** La deuxième fraction 8 est surpressée par le surpresseur 7 à 11 bars, se refroidit dans l'échangeur 13 et est envoyée en cuve d'une colonne de mélange 19. La troisième fraction 10 est surpressée par le surpresseur 9 à 8 bars, est refroidie en 13 et détendue dans la turbine d'insufflation 11 avant d'être envoyée à la colonne basse pression 17 de la double colonne. Alternativement la colonne de mélange peut être alimentée en cuve par un débit soutiré de la colonne moyenne pression.

**[0023]** Un débit de 99 % en moles d'oxygène est soutiré en cuve de la colonne basse pression 14, pressurisé à 11,8 bars par la pompe 21 et envoyé en tête de la colonne de mélange 19.

**[0024]** Un débit gazeux d'oxygène impur 23 à 95 % molaires d'oxygène, 4 % molaires d'azote et 1 % molaire d'argon est soutiré en tête de la colonne de mélange et un débit 22 est soutiré à un niveau intermédiaire de celle-ci et renvoyé à la colonne basse pression.

**[0025]** Un débit d'azote liquide est soutiré en tête de la colonne moyenne pression, pressurisé par la pompe 25 et envoyé (en 26) à l'échangeur 13 où il se vaporise.

**[0026]** Il va de soi que cette vaporisation n'est pas essentielle au procédé. L'azote peut être comprimé par un compresseur.

**[0027]** Le procédé permet également de produire de l'azote basse pression 33 soutiré en tête du minaret de la colonne 17. Ce débit d'azote peut être envoyé à l'unité de synthèse d'ammoniac.

**[0028]** De l'azote impur à la basse pression sert à régénérer les lits d'adsorbants 5.

**[0029]** Un débit liquide 31 est envoyé de la colonne de mélange à la colonne basse pression 17 quelques plateaux au-dessus du point d'injection du débit 22 et du point d'injection du débit 10.

**[0030]** Il peut être avantageux de renvoyer le débit de cuve de la colonne de mélange plutôt à la colonne moyenne pression si la colonne de mélange opère à une pression supérieure à celle à laquelle opère la colonne moyenne pression (voir Figure 2, débit 30).

**[0031]** La figure 3 montre les étapes d'un procédé de production d'ammoniac selon l'invention. Un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique 1 produit de l'oxygène contenant moins de 1 % d'argon et de l'azote pur. L'oxygène est envoyé à une unité 3 où des hydrocarbures subissent une étape de reforming ou d'oxydation partielle. Le mélange de gaz de synthèse est séparé dans un PSA 5 et l'hydrogène par 6 est envoyé au synthèse d'ammoniac 7 produit en 8 en utilisant l'azote 9 produit par l'appareil de séparation 1.

**[0032]** Dans la figure 4, le débit d'air à 6 bars est divisé en trois. La fraction 6 est envoyée à la colonne moyenne pression 15 et la fraction 8 est comprimé par le compresseur 7 à n étages. La fraction 10 est comprimée par au plus n-1 étages du compresseur 8 et ensuite par le booster 49, refroidie en 13 et détendue dans une turbine Claude 41 avant être envoyée à la colonne moyenne pression.

**[0033]** La turbine 11, 41 peut produire un débit qui est au moins partiellement liquide.

**[0034]** La colonne de mélange peut opérer à entre 2 et 30 bar. Elle peut fonctionner à la même pression que la colonne basse pression ou à une pression au-dessus ou au-dessous de cette valeur.

**[0035]** L'installation des figures 1, 2 et 4 peut évidemment comprendre une colonne argon alimentée à partir de la colonne basse pression.

## Revendications

1. Procédé de fourniture d'oxygène impur à une unité de production de gaz de synthèse (3) dont le gaz de synthèse est séparé en une partie enrichie en hydrogène destinée à une unité de synthèse d'ammoniac (7) caractérisé en ce que l'oxygène impur provient d'un appareil (1) de séparation d'air par distillation cryogénique et contient de 70 à 98 % en moles d'oxygène et moins de 2 % en moles d'argon.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'oxygène impur contient de 1 à 30 % en moles d'azote.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'oxygène impur contient entre 75 et 85 % en moles d'oxygène.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'oxygène impur contient de 15 à 25 % en moles d'azote.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on envoie de l'air dans une colonne moyenne pression d'une double colonne (14) de l'appareil de séparation d'air (1), on envoie un liquide enrichi en oxygène et un liquide enrichi en azote de la colonne moyenne pression (15) à une colonne basse pression (17) de la double colonne, on envoie de l'air en cuve d'une colonne de mélange (19), on envoie un liquide (20) enrichi en oxygène de la colonne basse pression à la tête de la colonne de mélange et on soutire l'oxygène impur (23) comme produit en tête de la colonne de mélange.
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'unité de production de gaz de synthèse (3) est un appareil à reformage ou à oxydation partielle.
7. Procédé de fourniture d'oxygène impur à une unité de production de gaz de synthèse (3) dont le gaz de synthèse est séparé en une partie enrichie en hydrogène destinée à une unité de synthèse d'ammoniac (7) et de fourniture d'azote (9) à l'unité de synthèse d'ammoniac caractérisé en ce que l'oxygène impur (2) et l'azote proviennent d'un appareil (1) de séparation d'air par distillation cryogénique et l'oxygène impur contient de 70 à 98 % en moles

d'oxygène et moins de 2 % en moles d'argon.

5

10

15

20

25

30

35

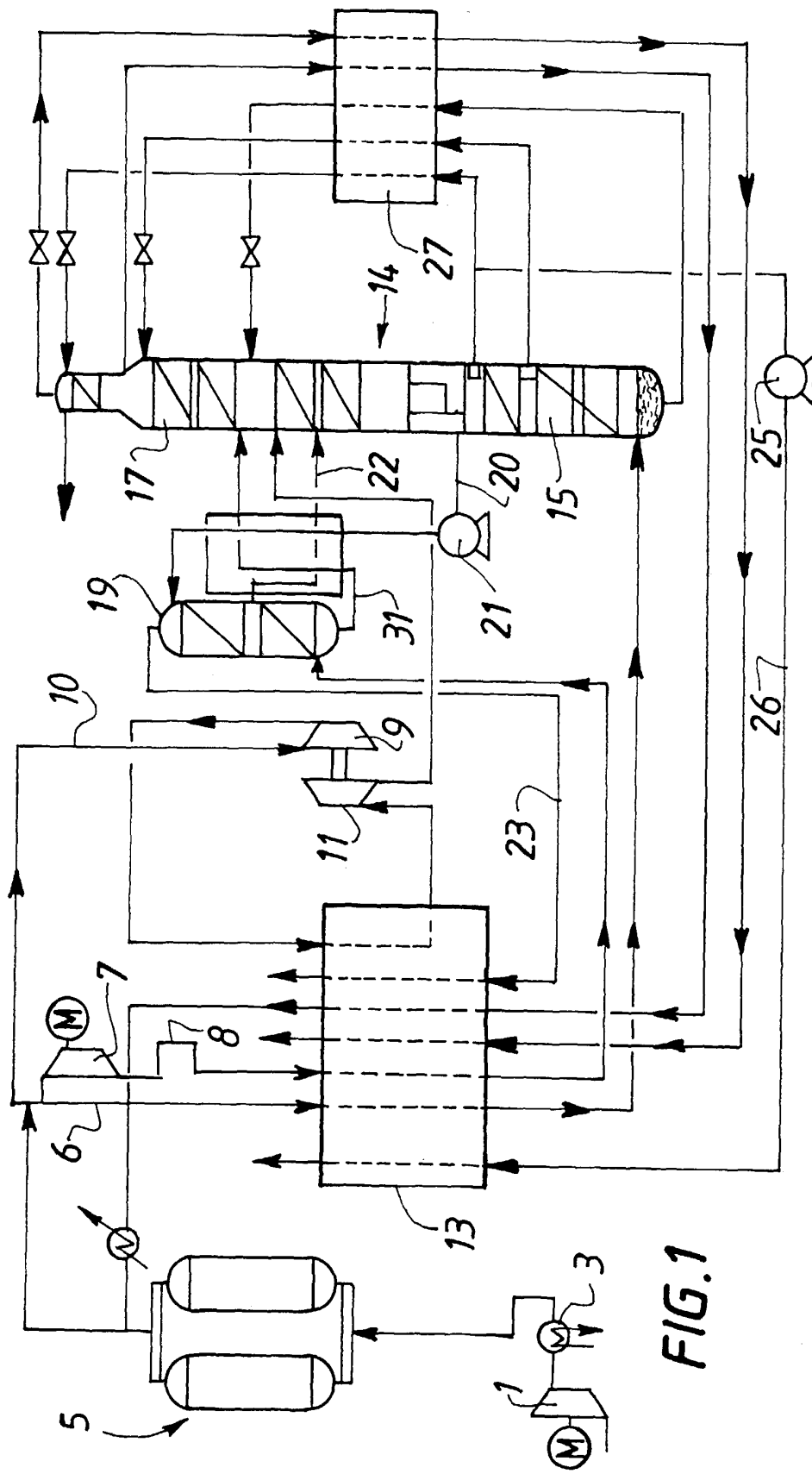
40

45

50

55

4



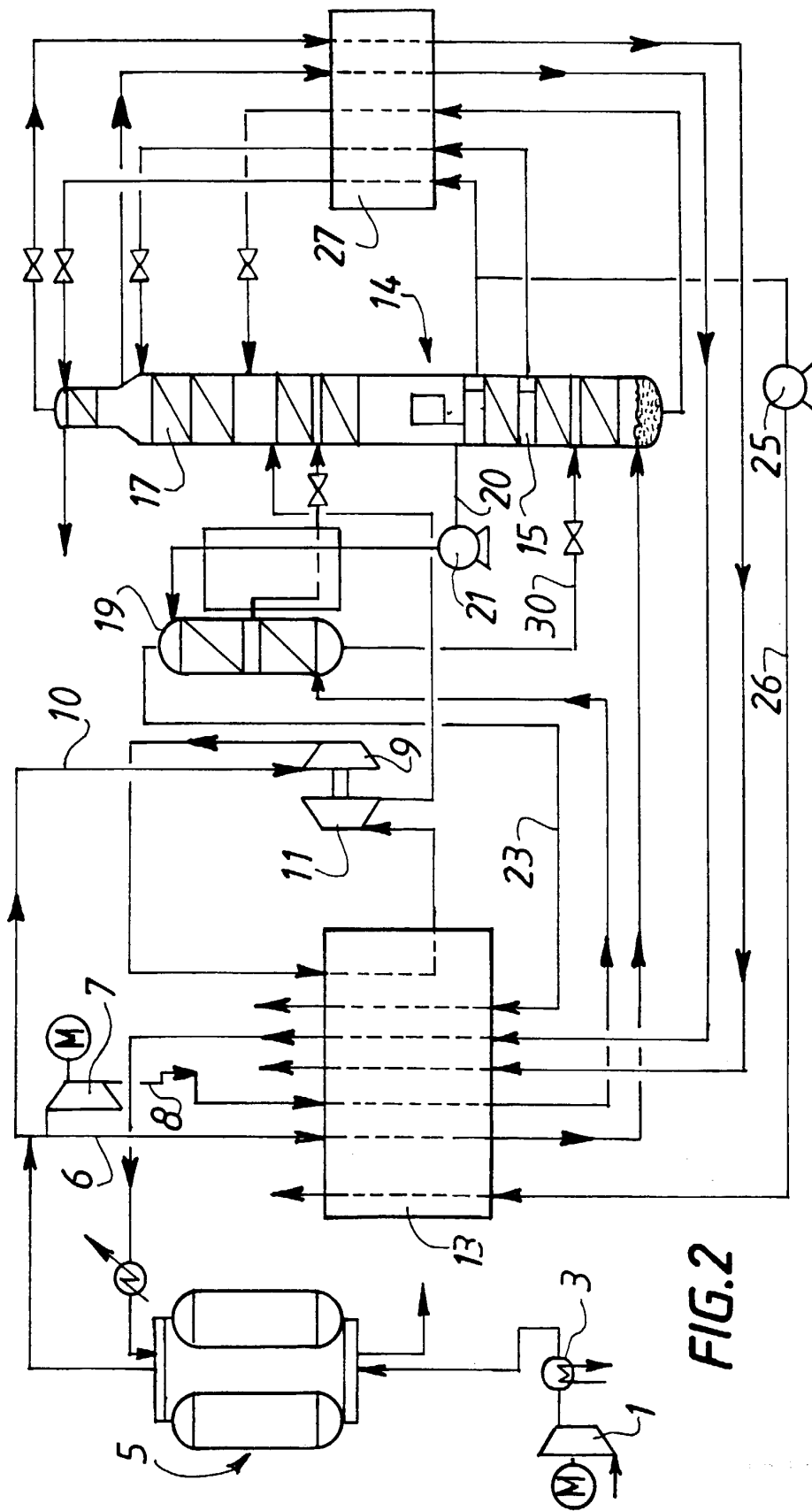


FIG. 2

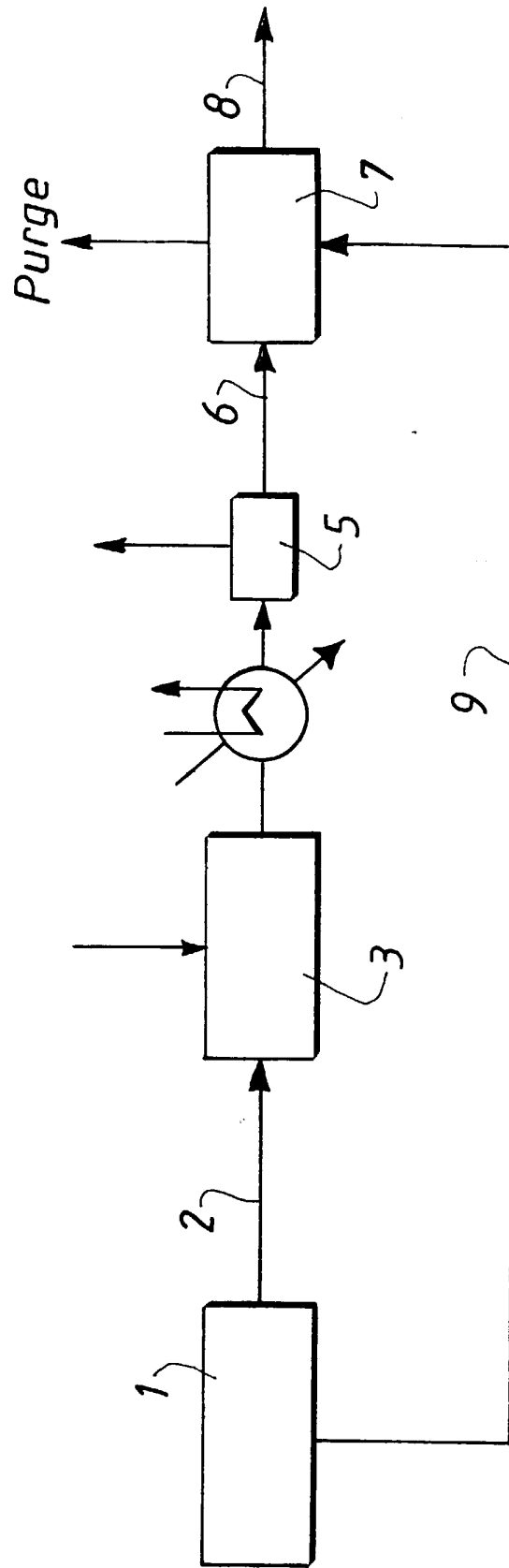


FIG. 3

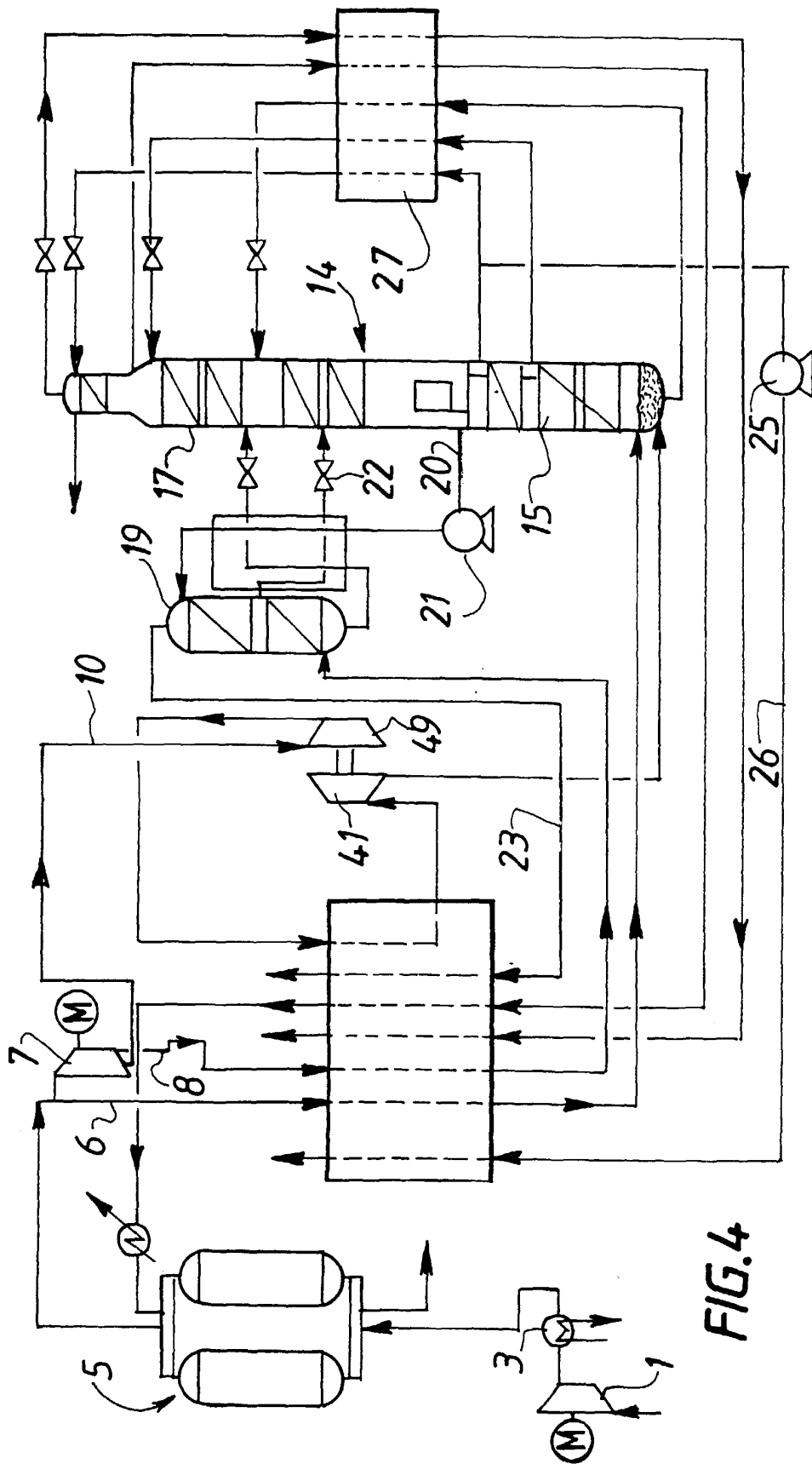


FIG.4





Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 99 40 2116

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.7)
A	EP 0 367 428 A (BOC GROUP PLC) 9 mai 1990 (1990-05-09) * page 3, ligne 28 - ligne 31; revendications; figures * * page 3, ligne 40 - ligne 45 * * page 3, ligne 54 - ligne 58 * * page 4, ligne 18 - ligne 23 * ---	1-7	F25J3/04
D,A	EP 0 531 182 A (AIR LIQUIDE) 10 mars 1993 (1993-03-10) * colonne 3, ligne 35 - ligne 39; revendications; figures * * colonne 4, ligne 15 - ligne 22 * ---	1-7	
D,A	EP 0 562 893 A (AIR LIQUIDE) 29 septembre 1993 (1993-09-29) * colonne 3, ligne 8 - ligne 18; revendications; figures * ---	1-7	
A	EP 0 636 845 A (BOC GROUP PLC) 1 février 1995 (1995-02-01) * page 13; revendications; figures * ---	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	US 5 704 228 A (TRANIER JEAN-PIERRE) 6 janvier 1998 (1998-01-06) * colonne 3, ligne 13 - ligne 31; revendications; figures * * colonne 3, ligne 48 - ligne 57 * ---	1-7	F25J
A	US 5 775 128 A (FISHER THEODORE FRINGELIN ET AL) 7 juillet 1998 (1998-07-07) * colonne 6, ligne 19 - ligne 27; revendications; figures * -----	1-7	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 décembre 1999	Examineur Lapeyrere, 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 82 (P/4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2116

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-12-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0367428 A	09-05-1990	CA 2000489 A	15-04-1990
		DE 68911482 D	27-01-1994
		DE 68911482 T	07-04-1994
		JP 2197788 A	06-08-1990
		US 5076837 A	31-12-1991
EP 0531182 A	10-03-1993	FR 2680114 A	12-02-1993
		AU 655485 B	22-12-1994
		AU 2079892 A	11-02-1993
		CA 2075420 A	08-02-1993
		CN 1071000 A	14-04-1993
		DE 69208412 D	28-03-1996
		DE 69208412 T	04-07-1996
		ES 2083709 T	16-04-1996
		US 5291737 A	08-03-1994
		EP 0562893 A	29-09-1993
CA 2092140 A,C	25-09-1993		
DE 69310429 D	12-06-1997		
DE 69310429 T	11-12-1997		
ES 2101256 T	01-07-1997		
US 5341647 A	30-08-1994		
ZA 9302796 A	30-09-1993		
EP 0636845 A	01-02-1995	DE 69419675 D	02-09-1999
		US 5715706 A	10-02-1998
US 5704228 A	06-01-1998	FR 2731781 A	20-09-1996
		AU 705015 B	13-05-1999
		AU 4813896 A	26-09-1996
		BR 9601021 A	30-12-1997
		CA 2171679 A	16-09-1996
		CN 1142042 A	05-02-1997
		EP 0732556 A	18-09-1996
		JP 9079744 A	28-03-1997
		ZA 9602087 A	07-08-1996
US 5775128 A	07-07-1998	CA 2236408 A	02-11-1998
		CN 1198405 A	11-11-1998
		EP 0875486 A	04-11-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82