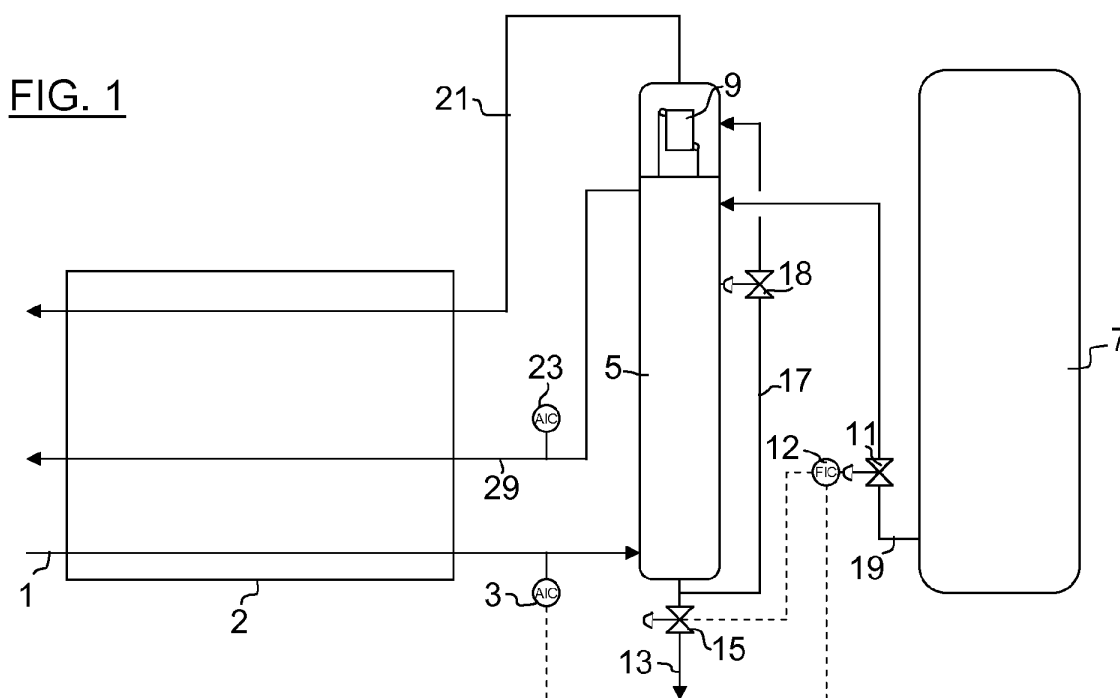


Remarques:
Revendications modifiées conformément à la règle 137(2) CBE.

envoyé en tête de la colonne, le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne étant inférieur à une valeur V si la teneur en CO dans l'air ne dépasse pas un seuil préalablement défini (SO) et le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne étant supérieur à une valeur V si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse ce seuil préalablement défini (SO).



Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de production d'azote par distillation cryogénique. L'industrie de la pharmacie est un marché potentiel pour la vente d'azote.

[0002] Cependant, pour pouvoir prétendre à une telle application, l'azote doit répondre aux spécifications suivantes :

CO₂ < 300ppm
CO < 5ppm
O₂ < 5 ppm
H₂O < 67 ppm
N₂ > 99.5%

[0003] Toutes les puretés sont des puretés molaires dans ce document.

[0004] Seule la teneur en CO peut poser un souci. En effet, dans un générateur d'azote à simple colonne avec rajout d'azote liquide pour assurer la tenue en froid, la teneur en CO dans l'azote produit est environ 80% de la teneur en CO dans l'air alimentant la simple colonne.

[0005] On voit donc que la teneur critique de CO dans l'air, au-delà de laquelle la contrainte de teneur en CO dans l'azote n'est plus respectée, est de l'ordre de 6 ppm.

[0006] Si la teneur normale de CO dans l'air (0.6 ppm) est généralement bien inférieure à cette valeur critique, il peut arriver qu'elle excède significativement la valeur limite, soit de façon continue mais plus généralement en pointe.

[0007] Dès lors, il faut arrêter la production par distillation cryogénique d'air et fournir le client par vaporisation d'azote liquide à partir d'un stockage dont la teneur aura été contrôlée.

[0008] Cela est plus coûteux, et ce mode de fonctionnement n'a pour autonomie que la capacité de liquide stockée.

[0009] Il est connu de réduire la teneur en monoxyde de carbone d'un produit riche en azote dans le cas où l'air a une teneur constante en monoxyde de carbone. Dans ce cas, la distillation cryogénique (EP-A-0376465, Gas Aktuell 39, 1990, pp 4-8) ou la catalyse (US-A-5441719) peuvent être utilisées pour épurer l'air ou l'azote.

[0010] US-A-4617040 et JP-A-05001882 décrivent un procédé selon le préambule de la revendication 1.

[0011] Un but de l'invention est permettre la production d'azote très pauvre en monoxyde de carbone par distillation cryogénique d'air même quand l'air alimentant la colonne est ponctuellement très pollué en monoxyde de carbone.

[0012] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de production d'azote par distillation cryogénique d'air dans lequel de l'air contenant du monoxyde de carbone est envoyé à une colonne de distillation cryogénique, un débit D d'azote est soutiré en tête de la colonne de distillation, avec une teneur en CO inférieure à une

valeur fixée S1, et un débit de liquide cryogénique riche en azote provenant d'une source extérieure est envoyé en tête de la colonne, le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne étant inférieur à une valeur V si la teneur en CO dans l'air ne dépasse pas un seuil préalablement défini (S0) caractérisé en ce que: le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à une valeur V si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse ce seuil préalablement défini (S0).

[0013] Selon d'autres objets facultatifs :

- le débit d'air envoyé à la colonne de distillation est réduit si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse le seuil préalablement défini ;
- si la teneur en monoxyde de carbone de l'air est en dessous du seuil donné, le débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne est égal au plus à 5% du débit molaire d'azote gazeux D soutiré de la colonne ;
- un débit de purge de liquide enrichi en oxygène est produit, caractérisé en ce que le débit de liquide cryogénique riche en oxygène produit est sensiblement constant lorsque le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est inférieur à une valeur V et augmenté par rapport au débit constant si le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à une valeur V ;
- l'augmentation du débit molaire enrichi en oxygène soutiré est sensiblement égale à l'augmentation du débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne ;
- le rapport entre le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne et la teneur en monoxyde de carbone de l'air est constant ;
- le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne a une ou plusieurs valeur(s) donnée(s) si la teneur en monoxyde de carbone de l'air se trouve dans une ou plusieurs gamme(s) prédéfinie(s) ;
- le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'air ;
- le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'azote produit.

[0014] Selon un objet de l'invention, il est prévu un appareil de production d'azote par distillation cryogénique comprenant une colonne de distillation cryogénique, une conduite pour envoyer de l'air contenant du monoxyde de carbone à la colonne, une conduite pour soutirer un produit riche en azote de la colonne, une conduite pour envoyer de l'azote liquide d'une source extérieure, par exemple un stockage, à la colonne caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour réguler le débit d'azote liquide envoyé à la colonne en fonction de la teneur en monoxyde de carbone de l'air.

[0015] L'appareil comprend éventuellement des moyens pour mesurer la teneur en monoxyde de carbone de l'air ou du produit riche en azote et des moyens pour augmenter le débit d'azote liquide envoyé à la colonne

si la teneur dépasse un seuil.

[0016] L'invention proposée permet de repousser significativement la teneur limite de CO dans l'air au-delà de laquelle on ne peut plus produire l'azote gazeux suffisamment pur à partir de l'appareil de séparation d'air.

[0017] L'invention sera décrite en plus de détail en se référant à la figure qui représente un appareil de séparation d'air selon l'invention.

[0018] Un débit d'air 1 purifié en CO₂ et en humidité mais contenant du monoxyde de carbone est refroidi dans un échangeur de chaleur 2. Sa teneur en monoxyde de carbone est mesurée par un analyseur 3 en amont de la colonne de distillation 5.

[0019] L'air se sépare en un gaz de tête riche en azote et un liquide de cuve enrichi en oxygène. Le liquide de cuve 17 est détendu par une vanne 18 et envoyé au condenseur de tête 9 de manière connue. Le liquide vaporisé 21 se réchauffe dans l'échangeur 2. Un produit gazeux riche en azote 29 est soutiré en tête de la colonne, réchauffé dans l'échangeur 2 et envoyé à un client. Sa teneur en monoxyde de carbone est mesurée par un analyseur 23 et ne doit pas dépasser un seuil S1, par exemple de 5 ppm.

[0020] La tenue en froid de l'appareil est assurée par un envoi d'azote liquide provenant d'un stockage 7 qui constitue une source extérieure à l'appareil de séparation d'air. Le débit V de ce liquide est sensiblement constant tant que la teneur de monoxyde de carbone de l'air ne dépasse pas un seuil S0. La conduite 19 d'azote liquide est reliée à la tête de la colonne 5 à travers une vanne 11. Un liquide riche en azote peut être soutiré de la colonne 5 à travers une conduite 13.

[0021] Si l'air 1 a une teneur en monoxyde de carbone inférieur au seuil donné S0, par exemple 5,9 ppm, la quantité V molaire d'azote liquide envoyée dans la colonne 5 par la conduite 19 correspond à au plus environ 5% du débit molaire d'azote produit, éventuellement au plus 3% du débit molaire d'azote produit, c'est-à-dire la quantité qu'il faut pour tenir l'appareil en froid, en l'absence de turbine de détente ou autre moyen de production de froid. La quantité V est donc sensiblement constante. La teneur en CO de ce débit V d'azote est inférieure à 5 ppm, puisque le liquide stocké dans ce stockage extérieur 7 peut éventuellement servir de secours, après vaporisation, en cas d'arrêt, intempestif ou pas, de l'unité de production d'azote. Tout le liquide soutiré en cuve est envoyé par la conduite 17 au condenseur 9.

[0022] Si la teneur en monoxyde de carbone dépasse le seuil donné pour l'air de S0, l'analyseur 3 envoie un signal au FIC 12 pour modifier le débit envoyé par la conduite 19 de façon à augmenter la quantité d'azote liquide arrivant dans la colonne de sorte que le débit dépasse la valeur V. Plus l'air est impur, plus l'augmentation doit être grande. Par ce procédé, en envoyant 10% du débit de production d'azote en tant que débit d'azote liquide, la teneur limite en CO dans l'air peut monter jusqu'à 6.5 ppm sans que la teneur de monoxyde de carbone dans l'azote produit 19 dépasse 5 ppm, requis par

les normes. En envoyant de l'azote liquide correspondant à 40% du débit de production d'azote, la teneur limite en CO dans l'air 1 est 9.5 ppm sans que la teneur de monoxyde de carbone dans l'azote produit 19 dépasse 5 ppm, requis par les normes.

[0023] En augmentant le débit d'azote liquide, il est nécessaire de réduire le débit d'air d'alimentation et donc de réduire la quantité de CO introduite dans l'unité de production d'azote ; cela réduit également la consommation électrique de l'appareil.

[0024] Simultanément, un débit supplémentaire de liquide enrichi en oxygène 13 est soutiré de la cuve de la colonne 5 au moyen d'une vanne 15 et d'une conduite quand la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse le seuil S0 et quand l'azote liquide arrive par la conduite 19. Ce débit de purge est sensiblement le même, sur une base molaire, que le débit complémentaire envoyé dans la colonne par la conduite 19, et est extrait de l'unité de production. Il peut éventuellement être stocké dans un réservoir dédié, ou rejeté à l'atmosphère après vaporisation.

[0025] Le rapport entre le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne et la teneur en monoxyde de carbone de l'air peut être constant. Sinon, le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne peut être fixé à une ou plusieurs valeur(s) donnée(s), la valeur étant fonction du fait que la teneur en monoxyde de carbone de l'air se trouve dans une ou plusieurs gamme(s) prédéfinie(s). Ainsi le débit peut être à 10%, si la teneur est entre 5 et 6,5 ppm et de 40% si la teneur est entre 6,5 et 9,5 ppm.

Revendications

1. Procédé de production d'azote par distillation cryogénique d'air dans lequel de l'air contenant du monoxyde de carbone est envoyé à une colonne de distillation cryogénique, un débit D d'azote est soutiré en tête de la colonne de distillation (5), avec une teneur en CO inférieure à une valeur fixée S1, et un débit de liquide cryogénique riche en azote provenant d'une source extérieure (7) est envoyé en tête de la colonne, le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne étant inférieur à une valeur V si la teneur en CO dans l'air ne dépasse pas un seuil préalablement défini (S0) **caractérisé en ce que:** le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à une valeur V si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse ce seuil préalablement défini (S0).
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le débit d'air envoyé à la colonne de distillation (5) est réduit si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse le seuil préalablement défini.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel si la teneur en monoxyde de carbone de

l'air est en dessous du seuil donné, le débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) est égal au plus à 5% du débit molaire d'azote gazeux D soutiré de la colonne.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit de purge de liquide enrichi en oxygène est produit, **caractérisé en ce que** le débit de liquide cryogénique riche en oxygène produit est sensiblement constant lorsque le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) est inférieur à une valeur V et augmenté si le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à une valeur V. 5
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'augmentation du débit molaire enrichi en oxygène soutiré est sensiblement égale à l'augmentation du débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5). 10
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) et la teneur en monoxyde de carbone de l'air est constant. 15
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) a une ou plusieurs valeur(s) donnée(s) si la teneur en monoxyde de carbone de l'air se trouve dans une ou plusieurs gamme(s) prédéfinie(s). 20
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'air. 25
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'azote produit. 30
10. Appareil de production d'azote par distillation cryogénique comprenant une colonne de distillation cryogénique (5), une conduite pour envoyer de l'air contenant du monoxyde de carbone à la colonne, une conduite pour soutirer un produit riche en azote de la colonne, une conduite pour envoyer de l'azote liquide d'une source extérieure (7), par exemple un stockage, à la colonne **caractérisé en ce qu'il** comprend des moyens pour réguler le débit d'azote liquide envoyé à la colonne en fonction de la teneur en monoxyde de carbone de l'air et éventuellement des moyens pour mesurer la teneur en monoxyde de carbone de l'air ou du produit riche en azote et des moyens pour augmenter le débit d'azote liquide envoyé à la colonne si la teneur dépasse un seuil. 35

Revendications modifiées conformément à la règle 137(2) CBE.

1. Procédé de production d'azote par distillation cryogénique d'air dans lequel de l'air contenant du monoxyde de carbone est envoyé à une colonne de distillation cryogénique, un débit D d'azote est soutiré en tête de la colonne de distillation (5), avec une teneur en CO inférieure à une valeur fixée SI, et un débit de liquide cryogénique riche en azote provenant d'une source extérieure (7) est envoyé en tête de la colonne, le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne étant inférieur à une valeur V si la teneur en CO dans l'air ne dépasse pas un seuil préalablement défini (S0) **caractérisé en ce que**: le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à la valeur V si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse ce seuil préalablement défini (S0). 40
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le débit d'air envoyé à la colonne de distillation (5) est réduit si la teneur en monoxyde de carbone de l'air dépasse le seuil préalablement défini. 45
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel si la teneur en monoxyde de carbone de l'air est en dessous du seuil donné, le débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) est égal au plus à 5% du débit molaire d'azote gazeux D soutiré de la colonne. 50
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un débit de purge de liquide enrichi en oxygène est produit, **caractérisé en ce que** le débit de liquide cryogénique riche en oxygène produit est sensiblement constant lorsque le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) est inférieur à une valeur V et augmenté si le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne est supérieur à la valeur V. 55
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'augmentation du débit molaire enrichi en oxygène soutiré est sensiblement égale à l'augmentation du débit molaire de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) et la teneur en monoxyde de carbone de l'air est constant.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le débit de liquide cryogénique envoyé à la colonne (5) a une ou plusieurs valeur(s) donnée(s) si la teneur en monoxyde de carbone de l'air se trouve dans une ou plusieurs gamme(s) prédéfinie(s).

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'air.

5

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de liquide cryogénique est régulé selon la teneur en monoxyde de carbone de l'azote produit.

10

10. Appareil de production d'azote par distillation cryogénique comprenant une colonne de distillation cryogénique (5), une conduite pour envoyer de l'air contenant du monoxyde de carbone à la colonne, une conduite pour soutirer un produit riche en azote de la colonne, une conduite pour envoyer de l'azote liquide d'une source extérieure (7), par exemple un stockage, à la colonne **caractérisé en ce qu'il** comprend des moyens pour réguler le débit d'azote liquide envoyé à la colonne en fonction de la teneur en monoxyde de carbone de l'air, des moyens pour mesurer la teneur en monoxyde de carbone de l'air ou du produit riche en azote et des moyens pour augmenter le débit d'azote liquide envoyé à la colonne si la teneur dépasse un seuil.

15

20

25

30

35

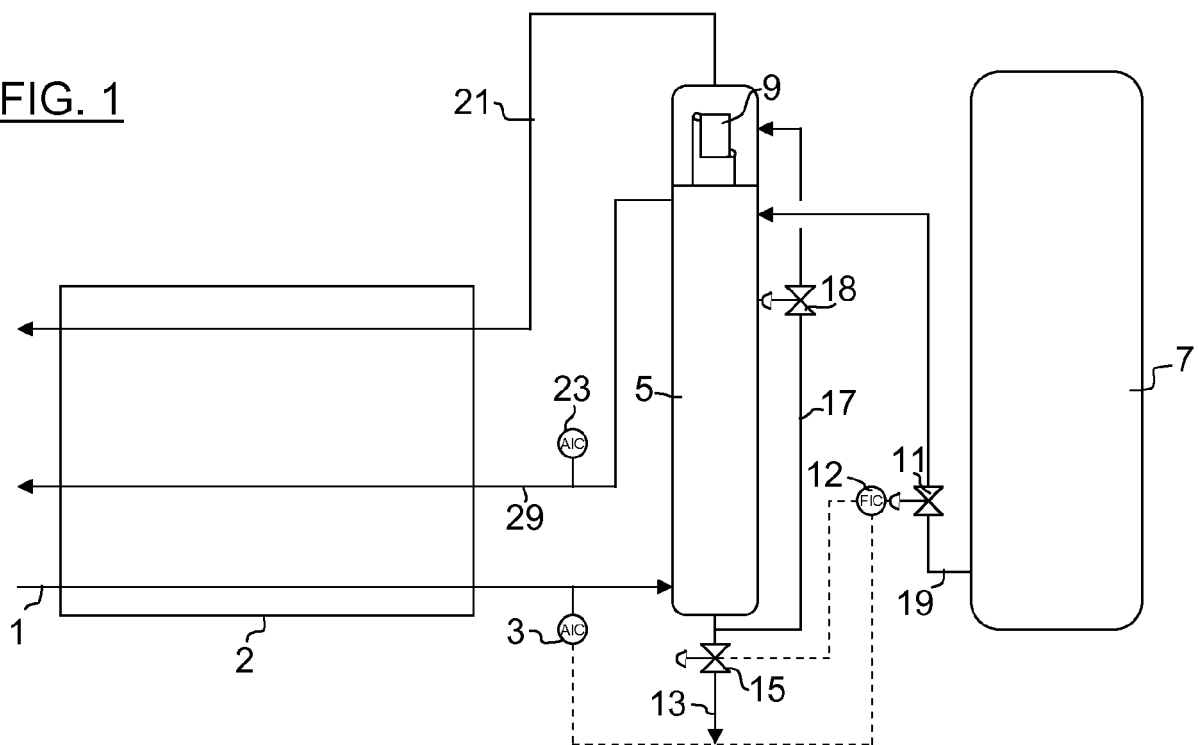
40

45

50

55

FIG. 1





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 11 16 0944

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A,D	US 4 617 040 A (YOSHINO AKIRA [JP]) 14 octobre 1986 (1986-10-14) * colonne 6, ligne 54 - colonne 7, ligne 44; figures 5,6 *	1-10	INV. F25J3/04
A,D	JP 5 001882 A (HITACHI LTD; HITACHI TECHNO ENG) 8 janvier 1993 (1993-01-08) * abrégé; figure 1 * * alinéas [0012] - [0014] *	1-10	
A	JP 1 269892 A (HITACHI LTD) 27 octobre 1989 (1989-10-27) * abrégé; figures *	1,10	
A	EP 0 589 646 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 30 mars 1994 (1994-03-30) * le document en entier *	1,10	
A	US 2009/314031 A1 (DAVIDIAN BENOIT [FR] ET AL) 24 décembre 2009 (2009-12-24) * alinéas [0048] - [0051]; figures *	1,10	
A	EP 0 595 672 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 4 mai 1994 (1994-05-04) * page 3, ligne 54 - page 4, ligne 7; figure 1 *	1,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) F25J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 29 juillet 2011	Examineur Göritz, Dirk
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 (P04C02)

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

EP 11 16 0944

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.

29-07-2011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4617040	A	14-10-1986	DE 3476114 D1	16-02-1989
			DE 3486017 D1	04-02-1993
			DE 3486017 T3	04-03-1999
			EP 0144430 A1	19-06-1985
			WO 8403554 A1	13-09-1984

JP 5001882	A	08-01-1993	AUCUN	

JP 1269892	A	27-10-1989	AUCUN	

EP 0589646	A1	30-03-1994	CA 2106350 A1	24-03-1994
			DE 69302064 D1	09-05-1996
			DE 69302064 T2	02-10-1996
			ES 2085725 T3	01-06-1996
			JP 6207775 A	26-07-1994
			JP 8020178 B	04-03-1996
			US 5351492 A	04-10-1994

US 2009314031	A1	24-12-2009	CN 101484769 A	15-07-2009
			EP 2047195 A2	15-04-2009
			WO 2008003585 A2	10-01-2008
			FR 2903483 A1	11-01-2008
			JP 2009541709 A	26-11-2009

EP 0595672	A1	04-05-1994	CA 2109364 A1	01-05-1994
			DE 69306361 D1	16-01-1997
			DE 69306361 T2	28-05-1997
			FR 2697620 A1	06-05-1994
			JP 6201259 A	19-07-1994
			US 5355680 A	18-10-1994

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0376465 A [0009]
- US 5441719 A [0009]
- US 4617040 A [0010]
- JP 05001882 A [0010]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Gas Aktuell*, 1990, vol. 39, 4-8 [0009]