

(19)



(11)

EP 2 531 794 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

02.04.2014 Bulletin 2014/14

(51) Int Cl.:

F25J 3/04 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2011/050212

(21) Numéro de dépôt: **11707452.6**

(22) Date de dépôt: **03.02.2011**

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2011/095739 (11.08.2011 Gazette 2011/32)

(54) **PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION D'AIR PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE**

VERFAHREN UND ANWENDUNG ZUR LUFTTRENNUNG DURCH KRYOGENE DESTILLATION

METHOD AND APPLIANCE FOR SEPARATING AIR BY CRYOGENIC DISTILLATION

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **04.02.2010 FR 1050775**

(43) Date de publication de la demande:

12.12.2012 Bulletin 2012/50

(73) Titulaire: **L'Air Liquide Société Anonyme pour
l'Etude et**

**l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **DAVIDIAN, Benoît**

94100 Saint Maur Des Fosses (FR)

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan**

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR

L'ETUDE ET

L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES

CLAUDE

75 quai d'Orsay

75321 Paris Cédex 07 (FR)

(56) Documents cités:

FR-A1- 2 930 329 FR-A1- 2 930 331

EP 2 531 794 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative aux procédés et aux appareils de séparation d'air par distillation cryogénique. Il est connu de distiller l'air dans une double colonne comprenant une colonne moyenne pression reliée thermiquement avec une colonne basse pression qui la surmonte.

[0002] Le lien thermique entre les deux colonnes peut être obtenu en utilisant deux vaporiseurs placés l'un au dessus de l'autre dans la colonne basse pression. Le vaporiseur le plus bas peut être chauffé au moyen d'une débit d'azote soutiré de la colonne moyenne pression puis comprimé dans un compresseur froid et le vaporiseur supérieur peut être chauffé par un débit d'azote moyenne pression pris dans la colonne moyenne pression sans avoir été comprimé en amont du vaporiseur.

[0003] Un compresseur froid est un compresseur ayant une température d'entrée cryogénique, une température cryogénique étant inférieure à -50°C.

[0004] L'azote comprimé dans le compresseur froid doit être condensé dans le vaporiseur inférieur de la colonne basse pression. Le fluide comprimé à froid arrive donc relativement chaud dans le vaporiseur, avec un ΔT important avant de commencer à se condenser : cela signifie que même si le vaporiseur a un pincement faible de température, le ΔT au bout chaud est relativement important.

[0005] Si le vaporiseur-condenseur a des dysfonctionnements, notamment de bouchage partiel ou de mauvaise distribution, il y a un fort risque de vaporisation à sec localement, ce qui nuit à la sécurité de l'appareil du fait de la présence d'impuretés de type C_nH_m avec un fluide riche en oxygène. Cela est d'autant plus sensible sur un vaporiseur-condenseur à film.

[0006] FR-A-2930329 décrit un procédé selon le préambule de la revendication 1.

[0007] Un des buts de l'invention est d'éviter des dysfonctionnements du vaporiseur-condenseur.

[0008] Selon l'invention, un fluide calorigène, par exemple de l'azote moyenne pression, est refroidi en sortie d'un compresseur froid, en injectant une partie du fluide condensé dans le vaporiseur condenseur à l'entrée du vaporiseur-condenseur, pour le ramener à son point de rosée, avant d'être condensé. Ceci permet d'annuler la surchauffe du fluide, et permet un usage facilité en termes de sécurité pour le vaporiseur, notamment à film. Ceci se fait sans pénalité énergétique notable.

[0009] L'injection d'autres fluides cryogéniques peut remplacer ce fluide condensé.

[0010] Selon un objet de l'invention, il est proposé un procédé de séparation d'air dans un système de colonnes par distillation cryogénique dans lequel de l'air comprimé, épuré et refroidi est séparé dans le système de colonnes pour former un débit enrichi en oxygène et un débit enrichi en azote dans lequel au moins une colonne du système de colonnes contient un vaporiseur-condenseur devant assurer la vaporisation d'un liquide enrichi

en oxygène par rapport à l'air au moyen d'un échange de chaleur avec un fluide calorigène, le fluide calorigène ayant été comprimé en amont du vaporiseur-condenseur dans un compresseur ayant une température d'entrée cryogénique, le fluide calorigène étant au moins partiellement condensé dans le vaporiseur-condenseur caractérisé en ce qu'un liquide cryogénique est rajouté au fluide calorigène en amont du vaporiseur-condenseur.

[0011] Selon d'autres caractéristiques facultatives :

- le liquide cryogénique est constitué par une partie du fluide calorigène après sa condensation dans le vaporiseur-condenseur ;
- le système de colonnes est une double ou une triple colonne, le fluide calorigène est un débit enrichi en azote soutiré d'une des colonnes fonctionnant à pression plus élevée et le rebouilleur est dans une autre des colonnes fonctionnant à pression plus basse ;
- le vaporiseur-condenseur est un vaporiseur à film ;
- le liquide cryogénique est pressurisé soit par pression hydrostatique soit par une pompe ;
- le liquide cryogénique contient au moins 75% mol. d'azote, voire au moins 90% mol. d'azote ;
- le liquide cryogénique est rajouté au fluide calorigène en aval du compresseur.

[0012] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'air dans un système de colonnes par distillation cryogénique comprenant :

- a) un système de colonnes
- b) un vaporiseur-condenseur capable de vaporiser un liquide enrichi en oxygène par rapport à l'air
- c) un compresseur d'air
- d) une conduite reliant le compresseur d'air avec le système de colonnes
- e) un compresseur cryogénique de fluide calorigène relié à une entrée du vaporiseur-condenseur

caractérisé en ce qu'il comprend une conduite d'amenée de liquide cryogénique reliée à la sortie du compresseur cryogénique et à une entrée du vaporiseur-condenseur.

[0013] L'appareil peut comprendre les caractéristiques suivantes :

- au moins une conduite de fluide condensé qui relie une sortie du vaporiseur-condenseur à au moins une colonne du système de colonnes ;
- le système de colonnes est une double ou une triple colonne, une des colonnes opérant à plus basse pression comprenant le vaporiseur-condenseur en vaporiseur de cuve ;
- le compresseur cryogénique est relié à la tête d'une des colonnes opérant à pression plus élevée ;
- des moyens pour pressuriser un liquide cryogénique adaptés à pressuriser un liquide circulant dans la conduite reliant la sortie du vaporiseur-condenseur

- à la sortie du compresseur cryogénique ;
- la conduite d'amenée de liquide cryogénique est reliée à un stockage de liquide cryogénique ;
- la conduite d'amenée de liquide cryogénique est reliée à la sortie du vaporiseur-condenseur.

[0014] L'invention comprend également une installation d'oxycombustion comprenant un appareil de séparation d'air tel que décrit ci-dessus et une chaudière alimentée par l'oxygène produit par l'appareil de séparation d'air.

[0015] L'invention sera décrite en plus de détail en se référant à la figure qui montre un procédé selon l'invention.

[0016] Un débit d'air 1 est comprimé dans un compresseur (non-illustré) jusqu'à 4 bars puis divisé en deux; une partie 3 de l'air se refroidit dans une ligne d'échange 9 et est envoyé à la colonne moyenne pression 11 d'une double colonne. La double colonne comprend une colonne moyenne pression 11 et une colonne basse pression 13 reliées thermiquement entre elles, la colonne basse pression surmontant la colonne moyenne pression.

[0017] Le reste 5 de l'air est surpressé dans un surpresseur 7, refroidi dans la ligne d'échange, condensé dans un vaporiseur produit 23 et puis envoyé à la colonne moyenne pression 11.

[0018] La colonne basse pression 13 contient un vaporiseur de cuve 15 et un vaporiseur intermédiaire 17. Le vaporiseur intermédiaire 17 est chauffé au moyen d'une fraction 33 d'un débit d'azote 31 soutiré de la colonne moyenne pression à la pression de la tête de la colonne moyenne pression.

[0019] Une autre fraction 37 de l'azote moyenne pression azote est comprimée dans un compresseur 61 ayant une température d'entrée cryogénique. La fraction est refroidie en sortie de ce compresseur froid 61 par contact direct avec un liquide cryogénique 45, pour être ramené à son point de rosée, avant d'être condensé. Le liquide cryogénique 45 préférentiellement comprend une partie du fluide qui vient de se condenser dans le vaporiseur de cuve 15. Le liquide cryogénique contient au moins 70% mol. d'azote, voire au moins 90% mol. d'azote. Ainsi une conduite ramène vers la sortie du compresseur froid une partie de l'azote condensé dans le vaporiseur de cuve.

[0020] La mise en contact du gaz et du liquide 45 peut se faire directement dans la tuyauterie ou dans un équipement spécifique, à l'aide de buses d'injection, de contacteurs physiques, le liquide 45 étant comprimé soit par hauteur hydrostatique, soit à l'aide d'une pompe.

[0021] Le reste du liquide condensé dans le vaporiseur de cuve 15 est envoyé en partie en tête de la colonne basse pression 13 pour former du reflux.

[0022] Un liquide enrichi en oxygène 49 et un liquide enrichi en azote 53 sont envoyés de la colonne moyenne pression 11 à la colonne basse pression 13.

[0023] Un débit d'oxygène liquide 19 est soutiré de la

cuve de la colonne basse pression, pressurisé jusqu'à une basse pression de 1,5 à 4 bars par une pompe 21 et puis vaporisé dans un vaporiseur 23 par échange de chaleur avec l'air. Une partie non-vaporisée de l'oxygène est soutirée en tant que purge 25.

[0024] Le vaporiseur de cuve 15 est de préférence à film.

[0025] Une partie 39 de l'azote moyenne pression se réchauffe dans la ligne d'échange 9, est détendue dans une turbine 41 puis de nouveau se réchauffe dans la ligne d'échange 9.

[0026] L'invention s'applique à tout gaz comprimé dans un compresseur froid, qui doit se condenser dans un vaporiseur où il y a un risque de vaporisation à sec vis-à-vis d'oxygène en présence d'impureté de type C_nH_m .

[0027] Dans l'exemple le liquide cryogénique rajouté en amont du compresseur froid vient du système de colonnes mais le liquide peut provenir d'une source extérieure et peut par exemple être pris dans un stockage de liquide de biberonnage ou de liquide stocké dans un système de bascule.

25 Revendications

1. Procédé de séparation d'air dans un système de colonnes (11, 13) par distillation cryogénique dans lequel de l'air comprimé, épuré et refroidi est séparé dans le système de colonnes pour former un débit enrichi en oxygène et un débit enrichi en azote dans lequel au moins une colonne (13) du système de colonnes contient un vaporiseur-condenseur (15) devant assurer la vaporisation d'un liquide enrichi en oxygène par rapport à l'air au moyen d'un échange de chaleur avec un fluide calorigène (37), le fluide calorigène ayant été comprimé en amont du vaporiseur-condenseur dans un compresseur (61) ayant une température d'entrée cryogénique, le fluide calorigène étant au moins partiellement condensé dans le vaporiseur-condenseur **caractérisé en ce qu'un** liquide cryogénique (45) est rajouté au fluide calorigène en amont du vaporiseur-condenseur.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le liquide cryogénique (45) est constitué par une partie du fluide calorigène après sa condensation dans le vaporiseur-condenseur (15).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le système de colonnes (11, 13) est une double ou une triple colonne, le fluide calorigène est un débit enrichi en azote (37) soutiré d'une des colonnes (11) fonctionnant à pression plus élevée et le rebouilleur est dans une autre des colonnes fonctionnant à pression plus basse (13).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes

dans lequel le vaporiseur-condenseur (11) est un vaporiseur à film.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide cryogénique (45) est pressurisé soit par pression hydrostatique soit par une pompe.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide cryogénique est rajouté au fluide calorigène en aval du compresseur.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le liquide cryogénique contient au moins 75% mol. d'azote, voire au moins 90% mol. d'azote
8. Appareil de séparation d'air dans un système de colonnes par distillation cryogénique comprenant :
 - a) un système de colonnes (11, 13),
 - b) un vaporiseur-condenseur (15) capable de vaporiser un liquide enrichi en oxygène par rapport à l'air,
 - c) un compresseur d'air,
 - d) une conduite reliant le compresseur d'air avec le système de colonnes,
 - e) un compresseur cryogénique (61) de fluide calorigène relié à une entrée du vaporiseur-condenseur, **caractérisé en ce qu'il** comprend une conduite (45) d'amenée de liquide cryogénique reliée à la sortie du compresseur cryogénique et à une entrée du vaporiseur-condenseur.
9. Appareil selon la revendication 8 dans lequel le système de colonnes est une double ou une triple colonne, une des colonnes opérant à plus basse pression (13) comprenant le vaporiseur-condenseur (15) en vaporiseur de cuve.
10. Appareil selon la revendication 9 dans lequel le compresseur cryogénique (61) est relié à la tête d'une des colonnes (11) opérant à pression plus élevée.
11. Appareil selon l'une des revendications 8 à 10 comprenant des moyens pour pressuriser un liquide cryogénique adaptés à pressuriser un liquide circulant dans la conduite reliant la sortie du vaporiseur-condenseur (15) à la sortie du compresseur cryogénique (61).
12. Appareil selon l'une des revendications 8 à 11 comprenant un stockage et la conduite d'amenée de liquide cryogénique reliant le stockage à un point en aval du compresseur cryogénique et en amont du vaporiseur-condenseur.
13. Appareil selon l'une des revendications 8 à 12 dans

lequel la conduite relie la sortie du vaporiseur-condenseur à la sortie du compresseur cryogénique sans passer par le vaporiseur-condenseur.

14. Installation d'oxycombustion comprenant un appareil de séparation d'air selon l'une des revendications 8 à 13 et une chaudière alimentée par l'oxygène produit par l'appareil de séparation d'air.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung von Luft in einem Kolonnensystem (11, 13) durch Tieftemperaturdestillation, wobei verdichtete, gereinigte und abgekühlte Luft in dem Kolonnensystem getrennt wird, um einen mit Sauerstoff angereicherten Strom und einen mit Stickstoff angereicherten Strom zu bilden, wobei mindestens eine Kolonne (13) des Kolonnensystems einen Verdampfer-Kondensator (15) umfasst, der die Verdampfung einer gegenüber der Luft mit Sauerstoff angereicherten Flüssigkeit mit Hilfe eines Wärmetausches mit einem Wärmefluid (37) bewirken soll, wobei das Wärmefluid stromaufwärts des Verdampfer-Kondensators in einem Kompressor (61), der eine kryogener Eintrittstemperatur aufweist, verdichtet wurde, wobei das Wärmefluid zumindest teilweise in dem Verdampfer-Kondensator kondensiert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine kryogene Flüssigkeit (45) dem Wärmefluid stromaufwärts des Verdampfer-Kondensators zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die kryogene Flüssigkeit (45) von einem Teil des Wärmefluids nach seiner Kondensierung in dem Verdampfer-Kondensator (15) gebildet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Kolonnensystem (11, 13) eine doppelte oder eine dreifache Kolonne ist, das Wärmefluid ein mit Stickstoff (37) angereicherter Strom ist, der aus einer der Kolonnen (11), die bei höherem Druck arbeitet, abgezogen wird, und der Erhitzer in einer anderen der Kolonnen ist, die bei niedrigerem Druck (13) arbeitet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Verdampfer-Kondensator (11) ein Filmverdampfer ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kryogene Flüssigkeit (45) entweder durch hydrostatischen Druck oder durch eine Pumpe unter Druck gesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei wobei die kryogene Flüssigkeit dem Wärmefluid stromabwärts des Kompressors zugegeben

wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kryogene Flüssigkeit mindestens 75 Mol-% Stickstoff oder sogar mindestens 90 Mol-% Stickstoff enthält.

8. Vorrichtung zur Trennung von Luft in einem Kolonnensystem durch Tieftemperaturdestillation, umfassend:

- a) ein Kolonnensystem (11, 13),
 - b) einen Verdampfer-Kondensator (15), der dazu geeignet ist, eine gegenüber der Luft mit Sauerstoff angereicherte Flüssigkeit zu verdampfen,
 - c) einen Luftkompressor,
 - d) eine Leitung, die den Luftkompressor mit dem Kolonnensystem verbindet,
 - e) einen Tieftemperaturkompressor (61) für das Wärmefluid, der mit einem Eingang des Verdampfer-Kondensators verbunden ist,
- dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Leitung (45) für die Zuführung von kryogener Flüssigkeit umfasst, die mit dem Ausgang des Tieftemperaturkompressors und einem Eingang des Verdampfer-Kondensators verbunden ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei das Kolonnensystem eine doppelte oder eine dreifache Kolonne ist, wobei eine der Kolonnen, die bei niedrigerem Druck (13) arbeitet, den Verdampfer-Kondensator (15) in Form eines Sumpfverdampfers umfasst.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei der Tieftemperaturkompressor (61) mit dem Kopf einer der Kolonnen (11), die bei höherem Druck arbeitet, verbunden ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, umfassend Mittel, um eine kryogene Flüssigkeit unter Druck zu setzen, die dazu geeignet sind, eine Flüssigkeit, die in der Leitung zirkuliert, die den Ausgang des Verdampfer-Kondensators (15) mit dem Ausgang des Tieftemperaturkompressors (61) verbindet, unter Druck zu setzen.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, umfassend eine Bevorratung und die Leitung für die Zuführung von kryogener Flüssigkeit, welche die Bevorratung mit einem Punkt stromabwärts des Tieftemperaturkompressors und stromaufwärts des Verdampfer-Kondensators verbindet.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei die Leitung den Ausgang des Verdampfer-Kondensators mit dem Ausgang des Tieftemperaturkompressors verbindet, ohne durch den Verdampfer-Kondensator hindurch zu verlaufen.

fer-Kondensator hindurch zu verlaufen.

14. Oxyfuel-Anlage, umfassend eine Vorrichtung zur Trennung von Luft nach einem der Ansprüche 8 bis 13 und einen Kessel, der durch den Sauerstoff, der durch die Vorrichtung zur Trennung von Luft erzeugt wird, gespeist wird.

10 Claims

1. Process for the separation of air in an arrangement of columns (11, 13) by cryogenic distillation, in which compressed, purified and cooled air is separated in the column arrangement to form an oxygen-enriched flow and a nitrogen-enriched flow, at least one column (13) of the column arrangement containing an evaporator/condenser (15) designed to ensure the evaporation of a liquid enriched in oxygen with respect to the air by means of an exchange of heat with a calorogenic fluid (37), the calorogenic fluid having been compressed upstream of the evaporator/condenser in a compressor (61) having a cryogenic inlet temperature, at least some of the calorogenic fluid being condensed in the evaporator/condenser, **characterised in that** a cryogenic liquid (45) is added to the calorogenic fluid upstream of the evaporator/condenser.

2. Process according to claim 1, wherein the cryogenic liquid (45) is made up of a portion of the calorogenic fluid after it has been condensed in the evaporator/condenser (15).

3. Process according to either claim 1 or claim 2, wherein the arrangement of columns (11, 13) is a double or triple column, the calorogenic fluid is a nitrogen-enriched flow (37) drawn from one of the columns (11) operating at higher pressure, and the reboiler is in another of the columns operating at lower pressure (13).

4. Process according to any of the preceding claims, wherein the evaporator/condenser (11) is a falling-film evaporator.

5. Process according to any of the preceding claims, wherein the cryogenic liquid (45) is pressurised either by hydrostatic pressure or by a pump.

6. Process according to any of the preceding claims, wherein the cryogenic liquid is added to the calorogenic fluid downstream of the compressor.

7. Process according to any of the preceding claims, wherein the cryogenic liquid contains at least 75 mol % nitrogen, or at least 90 mol % nitrogen.

8. Device for the separation of air in a column arrangement by cryogenic distillation, comprising:
- a) an arrangement of columns (11, 13),
 - b) an evaporator/condenser (15) capable of evaporating a liquid enriched in oxygen with respect to the air, 5
 - c) an air compressor,
 - d) a pipe connecting the air compressor to the column arrangement, 10
 - e) a cryogenic compressor (61) of calorogenic fluid connected to an inlet of the evaporator/condenser,
 - characterised in that** it comprises a pipe (45) which is intended to transport cryogenic liquid and connected to the outlet of the cryogenic compressor and to an inlet of the evaporator/condenser. 15
9. Device according to claim 8, wherein the column arrangement is a double or triple column, one of the columns operating at lower pressure (13) comprising the evaporator/condenser (15) as a vessel evaporator. 20
10. Device according to claim 9, wherein the cryogenic compressor (61) is connected to the head of one of the columns (11) operating at higher pressure. 25
11. Device according to any of claims 8 to 10, comprising means for pressurising a cryogenic liquid which are capable of pressurising a liquid flowing in the pipe connecting the outlet of the evaporator/condenser (15) to the outlet of the cryogenic compressor (61). 30
12. Device according to any of claims 8 to 11, comprising a storage tank and the cryogenic-liquid transportation pipe connecting the storage tank to a point downstream of the cryogenic compressor and upstream of the evaporator/condenser. 35
13. Device according to any of claims 8 to 12, wherein the pipe connects the outlet of the evaporator/condenser to the outlet of the cryogenic compressor without passing through the evaporator/condenser. 40
14. Oxycombustion system comprising an air-separation device according to any of claims 8 to 13, and a boiler supplied with oxygen produced by the air-separation device. 45
- 50
- 55

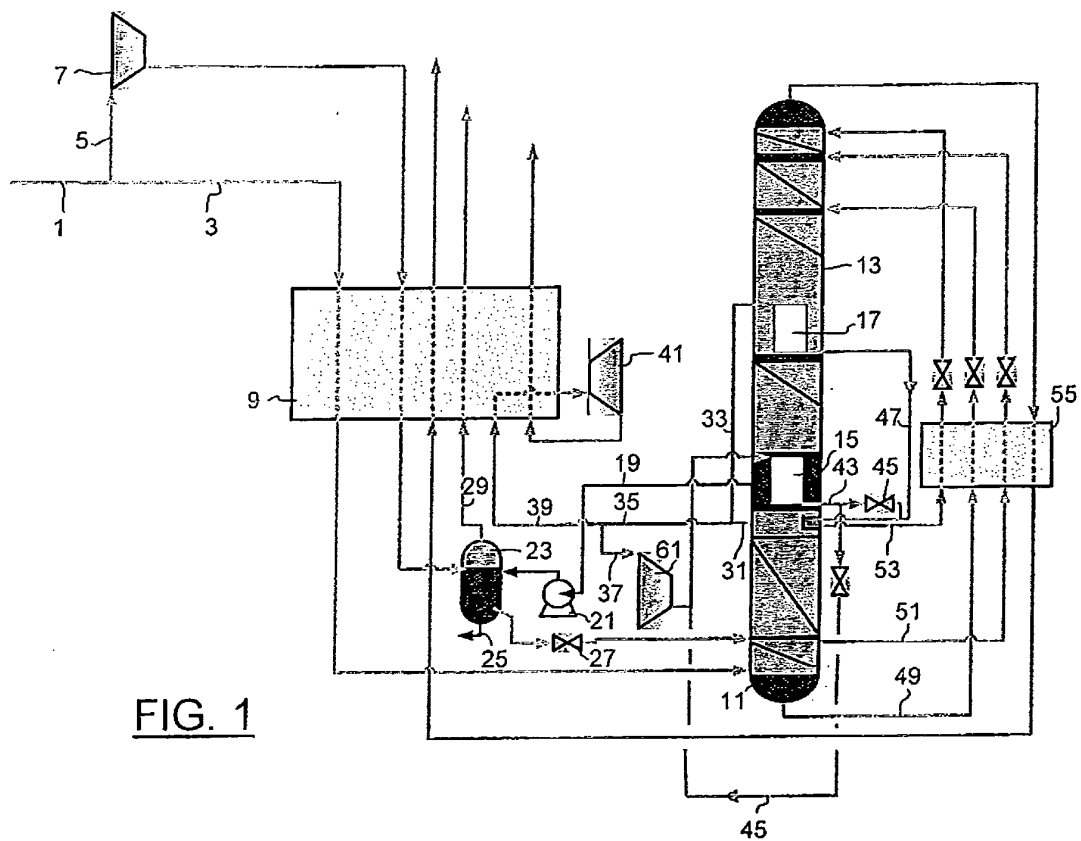


FIG. 1

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

- FR 2930329 A [0006]