

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 382 453**

(51) Int. Cl.:  
**F25J 3/04**  
(2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01400749 .6**

(96) Fecha de presentación: **22.03.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1143216**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

(54) Título: **Procedimiento y aparato de producción de un fluido enriquecido en oxígeno por destilación criogénica**

(30) Prioridad:

**04.04.2000 FR 0004284**

(73) Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE  
75, QUAI D'ORSAY  
75007 PARIS, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2012**

(72) Inventor/es:

**Davidian, Benoît**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2012**

(74) Agente/Representante:

**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 382 453 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento y aparato de producción de un fluido enriquecido en oxígeno por destilación criogénica.

El presente invento se refiere a un procedimiento y a un aparato de producción de un fluido enriquecido en oxígeno por destilación criogénica de una mezcla que contiene nitrógeno, oxígeno y argón, conforme a los preámbulos de las reivindicaciones 1 y 12 respectivamente y conocido por el documento EP-A-0795728.

En particular se refiere a un procedimiento y a un aparato de separación de aire por destilación criogénica que permiten la producción de oxígeno puro, es decir de oxígeno que contiene al menos 95% mol de oxígeno, preferiblemente al menos 98% mol de oxígeno o incluso 99,5% mol de oxígeno.

Cuando se quiere hacer el oxígeno puro, se debe separar necesariamente el oxígeno del argón. Si las columnas del aparato operan todas a una presión por encima de 2 bares, la destilación es difícil.

La producción de argón puro necesita una columna que tiene más de 100 bandejas o platos teóricos.

La solicitud de patente EP-A-0540900 describe un procedimiento de producción de oxígeno impuro en el que una parte del argón impuro que contiene al menos 90% de argón de una columna de mezcla es mezclada con el nitrógeno residual de una doble columna. La columna de mezclado opera a la misma presión baja que la columna de baja presión, hasta 1,75 bares.

El documento EP-A-0384213 tiene una columna de baja presión que opera entre 1,5 y 10 bares pero la columna de argón opera a una presión más baja.

El documento US-A-4932212 describe el caso en el que la columna de baja presión y la columna de argón operan a presiones de entre 1 y 2 bares.

El documento EP-A-0518491 describe un procedimiento de producción de nitrógeno gaseoso bajo presión y accesoriamente de nitrógeno líquido, de argón líquido y de oxígeno líquido en el que la columna de baja presión y la columna de argón operan a una presión sustancialmente idéntica por encima de 2,5 bares. No se produce ningún caudal de argón gaseoso.

El documento EP-A-0.952.415 describe un aparato que comprende una columna doble y una columna de argón que opera con un rendimiento inferior al rendimiento óptimo.

Un propósito del presente invento es aumentar el rendimiento en oxígeno puro de un aparato de separación de aire.

Otro propósito del invento es proporcionar un aparato de separación de aire particularmente bien adaptado a las demandas de grandes cantidades de nitrógeno a presión (típicamente en caso de integración con una turbina de gas de un IGCC).

Según un objeto del invento, se ha previsto un procedimiento según la reivindicación 1.

Según el invento el caudal enriquecido en argón o eventualmente el caudal enriquecido en argón mezclado con un gas enriquecido en nitrógeno es enviado aguas arriba de la máquina de expansión de una turbina de gas.

El caudal enriquecido en argón puede contener entre 10 y 95% mol de argón (o entre 40 y 95% mol de argón), entre 2 y 40% mol de oxígeno y entre 2 y 40% mol de nitrógeno.

En este caso, puede incluso haber una producción de argón, por ejemplo, extrayendo un caudal más rico en argón de la columna auxiliar que es el producto.

El caudal enriquecido en argón que es enviado aguas arriba de la máquina de expansión de una turbina de gas puede constituir entre el 0,3 y el 2% de aire preferiblemente entre el 0,5 y el 1% de aire. Por esta razón, es preferible mezclar el caudal enriquecido en argón con un gas enriquecido en nitrógeno que contiene al menos 90% mol de nitrógeno que proviene por ejemplo de la columna de baja presión de una doble columna y utilizar la mezcla en una turbina de gas y eventualmente expandir la mezcla en una turbina. Así la mezcla formada comprende menos de 2% mol de argón, preferiblemente menos de 1% mol de argón.

La columna de baja presión puede operar entre 2 y 10 bares, de preferencia por encima de 2,5 bares.

Por ejemplo, el aparato puede comprender una columna auxiliar de separación de un caudal que contiene al menos argón y oxígeno y otras dos columnas, de las cuales una es una columna de alta presión y la otra es una columna de baja presión unidas térmicamente entre ellas, siendo alimentada la columna auxiliar a partir de la columna de baja presión.

Alternativamente el aparato puede comprender una columna auxiliar de separación de un caudal que contiene al menos argón y oxígeno y al menos tres columnas, de las que una es una columna de alta presión, otra es una

columna de presión intermedia y otra es una columna de baja presión unidas térmicamente entre ellas, siendo alimentada la columna auxiliar a partir de la columna de baja presión o de la columna de presión intermedia.

Según otro objeto del invento, está previsto un procedimiento integrado de separación de aire y de producción de energía que comprende un procedimiento según la reivindicación 10 en el que se envía un gas enriquecido en nitrógeno de la columna que opera preferiblemente a la presión más baja en la turbina de gas después de una etapa eventual de compresión y, eventualmente se envía un fluido enriquecido en oxígeno de una columna del aparato a un gasificador.

Según otro objeto del invento, está previsto un aparato según la reivindicación.

De preferencia no hay medio de expansión entre la columna que alimenta la columna auxiliar y la columna auxiliar.

10 Opcionalmente la columna auxiliar contiene entre 30 y 40 bandejas teóricas.

Así, con una columna auxiliar que opera a la misma presión que la columna de baja presión, y de preferencia que opera a una presión por encima de 2 bares, la separación de oxígeno y de argón en cuba de la columna de baja presión es facilitada. En este caso el fluido enriquecido en argón extraído de la columna auxiliar no es necesariamente un producto final del aparato sino que puede servir para enfriar los caudales que entran en las columnas o para proporcionar frigorías por expansión.

El invento será descrito más en detalle con referencia a las figuras.

La fig. 1 es un esquema de un aparato de producción de oxígeno según el invento que utiliza una doble columna.

La fig. 2 es un esquema de un aparato de producción de oxígeno según el invento que utiliza una triple columna.

20 En la fig. 1, un caudal de aire 1 de  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  es depurado por lechos de absorbentes 4 y es dividido en dos. El caudal 2 es sometido a una presión más elevada, enviado al intercambiador de calor 3 donde se enfria asegurando la vaporización del oxígeno líquido y a continuación a una turbina hidráulica 5 de dónde sale en forma al menos parcialmente líquida. Este líquido (o mezcla difásica) 7 es enviado a la columna de alta presión 9 que opera entre 14 y 15 bares y eventualmente en parte de la columna de baja presión 11 que opera entre 4 y 6 bares (o incluso entre 2 y 10 bares), ya sea enviando una parte del líquido de una capacidad aguas arriba de la columna de media presión o ya sea extrayendo un caudal que tiene una composición similar a la del aire líquido de la columna de alta presión 9, como se ha mostrado en la fig. 1.

25 El resto del aire 13 a 14,4 bares es enviado a la columna de alta presión 9.

Eventualmente el aparato puede incluir una turbina que sirve durante la puesta en marcha. Incluye una turbina 55 de nitrógeno a baja presión.

30 Un caudal 15 de líquido enriquecido es extraído de la columna de alta presión y enviado al sub-enfriador 17, dividido en dos y enviado en parte a la columna de baja presión, después de expansión en la válvula 21 y en parte al condensador de cabeza 23 de la columna auxiliar 25 después de expansión en la válvula 27. El líquido enriquecido al menos parcialmente vaporizado en el condensador de cabeza es enviado a la columna de baja presión 11. Si la vaporización es parcial, un caudal líquido y un caudal gaseoso son enviados del condensador a la columna de baja presión.

35 Un caudal 19 de nitrógeno gaseoso puede eventualmente ser extraído de la cabeza de la columna de alta presión 9.

La columna auxiliar es alimentada por un caudal gaseoso 29 que contiene entre 5 y 15% mol de argón, preferiblemente hacia 7% mol de argón. En este caso la columna 25 tendrá una caldera o hervidor de cuba, calentado por un caudal gaseoso tal como aire o del nitrógeno de la columna de alta presión 9.

40 Un caudal de aire líquido 33 y un caudal de líquido pobre 35 son enviados de la columna de alta presión 9 a la columna de baja presión 11, después de haber sido sub-enfriados en el sub-enfriador 17 y expandidos en las válvulas.

Un caudal 37 de oxígeno líquido que contiene 99,5% mol de oxígeno es extraído en la cuba de la columna de baja presión, presurizado por una bomba 39 y vaporizado en el intercambiador 3.

45 Un gas 49 enriquecido en argón que constituye entre el 0,5 y el 1% de aire enviado al aparato y que contiene entre 40 y 95% mol de argón extraído de la cabeza de la columna auxiliar 25 es mezclado con el nitrógeno residual 47 de la cabeza de la columna de baja presión. La mezcla 54 se recalienta en el sub-enfriador 17 y luego se vuelve a calentar en el intercambiador 3. La mezcla es a continuación enviada aguas arriba de la máquina de expansión 51 de una turbina de gas después de una etapa de compresión.

50 Antes una parte de la mezcla 54 es expandida en una turbina 55 (en trazos).

Con relación a un sistema clásico con una columna de alta presión de 14,3 bares y una columna de baja presión de 4,8 bares pero sin columna auxiliar, el procedimiento de la fig. 1 permite aumentar el rendimiento en oxígeno del 78% al 90%.

- 5 En la fig. 2, una triple columna es utilizada en lugar de la doble columna de la fig. 1. Un caudal de aire 1 es depurado por lechos de absorbentes 4 y es dividido en dos. El caudal 2 es sometido a una presión más elevada, enviado al intercambiador de calor 3 dónde se enfria asegurando la vaporización del oxígeno líquido y a continuación a una turbina hidráulica 51 de dónde sale en forma al menos parcialmente líquida. Este líquido (o mezcla difásica) 7 es enviado a la columna de alta presión 9 que opera entre 14 y 15 bares y eventualmente en parte de la columna de baja presión 11 que opera entre 4 y 6 bares y/o eventualmente a la columna de presión intermedia 40 que opera entre 7 y 9 bares, ya sea enviando una parte del líquido de una capacidad aguas arriba de la columna de presión media o ya sea extrayendo un caudal que tiene una composición similar a la del aire líquido de la columna de alta presión 9, como se ha mostrado en la fig. 2.
- 10 El resto del aire 13 a 14,4 bares es enviado a la columna de alta presión 9.
- 15 Eventualmente el aparato puede incluir una turbina de insuflar que sirve durante el arranque. Incluye una turbina 55 de nitrógeno de baja presión.
- 20 Un caudal 15 de líquido enriquecido es extraído de la columna de alta presión y enviado al sub-enfriador 17, dividido en dos y enviado en parte al centro de la columna 40 que opera a presión intermedia, después expandido en la válvula 21 y en parte al condensador de cabeza 23 de la columna auxiliar 25 después de expansión en la válvula 27. El líquido enriquecido vaporizado al menos parcialmente en el condensador de cabeza es enviado a la columna de baja presión 11. Si la vaporización es parcial, un caudal líquido y un caudal gaseoso son enviados del condensador a la columna de baja presión.
- 25 Un caudal de nitrógeno gaseoso 19 puede eventualmente ser extraído de la cabeza de la columna de alta presión 9.
- 30 La columna auxiliar es alimentada por una parte de un caudal gaseoso 29 que contiene entre 5 y 15% mol de argón, preferiblemente hacia 7% mol de argón. En este caso la columna 25 tendrá una caldera de cuba, calentado por un caudal gaseoso tal como de aire o de nitrógeno de la columna de alta presión 9.
- 35 El resto del caudal gaseoso 29 sirve para calentar la caldera de cuba 41 de la columna 40 y después de condensación en reenviado a la columna de baja presión con el caudal 31.
- 40 El líquido de la cuba 43 de la columna 40 es enviado en parte directamente a la columna de baja presión y en parte al condensador de cabeza de la columna 40 dónde se vaporiza al menos parcialmente antes de ser enviado a la columna de baja presión a su vez.
- 45 El líquido de cabeza 47 de la columna 40 es subenfriado en el intercambiador 17, expandido, mezclado con el caudal expandido 35 y enviado a la cabeza de la columna de baja presión.
- 35 Un caudal de aire líquido 33 y un caudal de líquido pobre 35 son enviados de la columna de alta presión 9 a la columna de baja presión 11, después de haber sido subenfriados en el sub-enfriador 17 y expandidos en las válvulas.
- 37 Un caudal 37 de oxígeno líquido que contiene 99,5% mol de oxígeno es extraído en cuba de la columna de baja presión, presurizado por una bomba 39 y vaporizado en el intercambiador 3.
- 40 Un gas enriquecido en argón 49 que constituye entre el 0,5 y el 1% de aire enviado al aparato y que contiene entre 40 y 95% mol de argón extraído de la cabeza de la columna auxiliar 25 es mezclado con el nitrógeno residual 47 de la cabeza de la columna de baja presión. La mezcla 54 se recalienta en el sub-enfriador 17 y luego se recalienta en el intercambiador 3. La mezcla es a continuación enviada aguas arriba de la máquina de expansión 51 de una turbina de gas después de una etapa de compresión eventual.
- 45 Antes una parte de la mezcla 54 es expandida en una turbina 55 (en trazos).
- 45 El procedimiento según el invento presenta un interés particular en el caso en el que el nitrógeno de la columna de baja presión es puesto en valor, enviándolo a una máquina de expansión 51 de una turbina de gas. En este caso al menos una parte del aire 1 puede provenir del compresor 53 de la turbina de gas y el oxígeno producido por el aparato de destilación puede servir para la gasificación necesaria para producir el carburante de la turbina de gas.

## REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de producción de un caudal enriquecido en oxígeno en un aparato de destilación criogénica que comprende las etapas de:

- 5      a) enfriar un caudal de alimentación (1) que comprende oxígeno, nitrógeno y argón e introducir este caudal en un aparato de destilación que comprende una columna auxiliar (25) de separación de un caudal (29) que contiene al menos argón y oxígeno y al menos otras dos columnas (9, 18);
- 10     b) separar este caudal por destilación criogénica en el aparato con el fin de formar fluidos enriquecidos en oxígeno y en nitrógeno (15, 33, 35);
- 15     c) enviar el caudal que contiene al menos argón y oxígeno de una de las otras columnas a la columna auxiliar, operando la columna auxiliar sustancialmente a la misma presión que la columna (18) de la que proviene el caudal que contiene al menos argón y oxígeno, siendo esta presión de entre 2 y 10 bares absolutos;
- 20     d) extraer un caudal enriquecido en oxígeno (37), que contiene al menos 95% mol de oxígeno de una columna del aparato;
- 25     e) extraer un caudal enriquecido en argón (49) de la columna auxiliar;
- 30     caracterizado porque al menos una parte del caudal enriquecido en argón (49) es enviada aguas arriba de la máquina de expansión (51) de una turbina de gas, eventualmente después de haberla mezclado con un gas enriquecido en nitrógeno del aparato y porque un gas (54) es extraído de la columna (18) que opera a la presión más baja, a parte de la columna auxiliar, y enviado a una turbina de expansión (55), sin ser comprimida entre la columna de la que es extraída y la turbina de expansión.
- 35     2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que el caudal enriquecido en argón (49) contiene entre 10 y 95% mol de argón.
- 40     3. Un procedimiento según la reivindicación 2 en el que el caudal enriquecido en argón (49) contiene entre 40 y 95% mol de argón.
- 45     4. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 en el que el caudal enriquecido en argón (49) contiene entre 2 y 40% mol de argón.
- 50     5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos una parte del caudal enriquecido en argón (49) es lanzada en la atmósfera, eventualmente después de haberla mezclado con un gas enriquecido en nitrógeno del aparato.
- 55     6.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos una parte de caudal enriquecido en argón (49) sirve para regenerar lechos de absorbentes (4) o intercambiadores reversibles, eventualmente después de haberla mezclado con gas enriquecido en nitrógeno del aparato.
- 60     7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 en el que hay producción de un fluido enriquecido en argón como producto final.
- 65     8.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos una parte del caudal (49) enriquecido en argón es enviada a la turbina de expansión (55) o una válvula de expansión, eventualmente después de haber sido mezclada con un caudal gaseoso enriquecido en nitrógeno.
- 70     9.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes en el que al menos las otras dos columnas comprenden una columna de alta presión (9) y una columna de baja presión (18) unidas térmicamente entre ellas y la columna auxiliar es alimentada a partir de la columna de baja presión.
- 75     10.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el aparato comprende al menos otras tres columnas, de las que una columna es de alta presión (9), una columna es de presión intermedia (40) y una columna es de baja presión (8) unidas térmicamente entre ellas y la columna auxiliar es alimentada a partir de la columna de baja presión o de la columna de presión intermedia..
- 80     11.- Un procedimiento integrado de separación de aire y de producción de energía que comprende un procedimiento según la reivindicación 1 en el que se envía un fluido enriquecido en oxígeno de una columna del aparato a un gasificador o al menos una parte del aire destinado al aparato de destilación proviene de un compresor (53) de la turbina de gas.
- 85     12.- Un aparato de producción de oxígeno por destilación criogénica que comprende:
- 90       a) una columna auxiliar (25) y al menos otras dos columnas (9, 18);

- b) medios para enviar un caudal (1) que contiene oxígeno, nitrógeno y argón a una de las otras columnas;
  - c) medios para extraer un caudal enriquecido en oxígeno (37) de una de las otras columnas;
  - d) medios para extraer un caudal (29) que contiene al menos argón y oxígeno de una de las otras columnas y medios para enviar este caudal como alimentación a la columna auxiliar (25);
  - 5 e) medios para extraer un fluido enriquecido en argón de la columna auxiliar; y
  - f) una turbina de expansión (55),
- caracterizado porque la columna auxiliar contiene entre 1 y 99 bandejas teóricas y hay medios para llevar un gas (54) de la columna que opera a la presión más baja (18), a parte la columna auxiliar, a la turbina de expansión, no comprendiendo estos medios ningún medio de compresión, y medios para enviar al menos una parte del fluido enriquecido en argón a una máquina de expansión de una turbina de gas (51).
- 10 13. Un aparato según la reivindicación 12 en el que no hay medio de expansión entre la columna (18) que alimenta la columna auxiliar y la columna auxiliar (25).
- 15 14. Un aparato según la reivindicación 12 que comprende medios para enviar al menos una parte del fluido enriquecido en argón a la atmósfera y/o medios para enviar al menos una parte del fluido enriquecido en argón a lechos de adsorbentes o intercambiadores reversibles para regenerarlos y/o medios para mezclar al menos una parte del fluido enriquecido en argón con un gas enriquecido en nitrógeno (47) del aparato o de otro aparato.



