



(43) Date de la publication internationale
16 août 2012 (16.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/107667 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/02 (2006.01) F25J 3/08 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050198
- (22) Date de dépôt international :
31 janvier 2012 (31.01.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1151011 9 février 2011 (09.02.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BRIEND, Pierre** [FR/FR]; 17, rue de Quirole, F-38170 Seyssinet (FR). **ZICK, Golo** [DE/FR]; 47, rue Jean Pain, F-38600 Fontaine (FR).
- (74) Mandataire : **MERCEY, Fiona**; L'air Liquide SA, Direction Propriété Intellectuelle, 75 Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

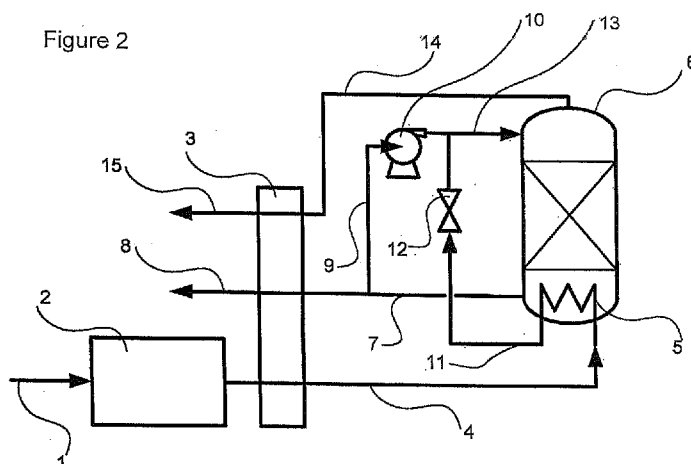
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : PROCESS AND DEVICE FOR THE CRYOGENIC SEPARATION OF A METHANE-RICH STREAM

(54) Titre : PROCÉDE ET APPAREIL DE SÉPARATION CRYOGENIQUE D'UN DÉBIT RICHE EN METHANE

Figure 2



(57) Abstract : In a process for the cryogenic separation of a methane-rich feed stream (4) containing oxygen and nitrogen, the feed stream is cooled in order to produce a cooled stream, at least one portion of the cooled stream is sent to a distillation column (6), a bottom stream is withdrawn from the distillation column, the bottom stream being enriched in methane compared to the feed stream, a stream enriched in oxygen compared to the feed stream is withdrawn from the distillation column and a recycle stream (9) is introduced to the top of the column in liquid form in order to be separated, this stream being constituted by a liquid originating from the column which is enriched in methane compared to the feed stream.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



Dans un procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation (4) riche en méthane contenant de l'oxygène et de l'azote, on refroidit le débit d'alimentation pour produire un débit refroidi, on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne de distillation (6), on soutire de la colonne de distillation un débit de cuve, le débit de cuve étant enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation, on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en oxygène par rapport au débit d'alimentation et on introduit un débit de recyclage (9) en tête de la colonne sous forme liquide pour être séparé, ce débit étant constitué par un liquide provenant de la colonne qui est enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation.

Procédé et appareil de séparation cryogénique d'un débit riche en méthane

5 La présente invention concerne un procédé et un appareil de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane.

Afin d'épurer un débit riche en méthane provenant d'une source organique, pour produire un produit épuré, il est nécessaire d'enlever les impuretés, telles que le dioxyde de carbone, l'oxygène et l'azote. Idéalement le
10 produit contient moins de 2% de dioxyde de carbone et moins de 2% pour le contenu total en oxygène et en azote.

Dans ce contexte, un débit riche en méthane contient au moins 30% de méthane.

Tous les pourcentages de composition de ce document sont des
15 pourcentages molaires.

Le biogaz, provenant par exemple d'une installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND), est un mélange de méthane, de dioxyde de carbone, d'azote, d'oxygène et des traces d'autres impuretés comme l'eau et le sulfure d'hydrogène ou des composants organiques volatils (COV).

20 Pour une valorisation du méthane comme biocarburant ou pour l'injection dans le réseau de gaz naturel une purification est nécessaire. Les impuretés présentes en traces peuvent être facilement arrêtées dans des lits d'adsorption ou d'autres procédés connus à l'homme d'art. Le débit riche en méthane contenant au moins 30% de méthane est donc épuré pour former un débit
25 d'alimentation riche en méthane contenant au moins 65% méthane. La séparation de CO₂ et de CH₄ se fait préféablement par perméation dans un système de membranes. Les membranes ne permettent cependant pas de séparer économiquement le méthane des gaz de l'air, or il faut respecter des exigences de pureté pointues pour l'injection du biogaz dans le réseau de gaz
30 naturel. Il faut alors trouver un moyen complémentaire pour séparer le méthane des gaz de l'air. On trouve aujourd'hui sur le marché des offres utilisant un système d'adsorption pour cela. Cette solution présente plusieurs inconvénients comme un rendement faible, beaucoup des pièces d'usure ou des bouteilles d'adsorbant et des capacités tampon très volumineuses.

Une autre solution pour la séparation est la distillation cryogénique tel que décrit dans WO-A-09/004207. Celle-ci peut atteindre des rendements très élevés, travaille en continu et ne demande que très peu de maintenance.

DE-A-4425712 décrit un procédé de séparation selon la préambule de la
5 revendication 1.

DE-A-102009008229 décrit un appareil de séparation selon la préambule de la revendication 11.

Or, avec la présence d'oxygène dans le mélange à séparer, le problème d'inflammabilité du binaire méthane – oxygène se pose suite à la
10 surconcentration d'oxygène au milieu de la colonne de distillation. Même des très petites quantités d'oxygène dans une alimentation loin d'être inflammable s'accumulent dans la colonne et peuvent créer une situation dangereuse.

Un désoxygénateur catalytique pourrait résoudre cette problématique mais engendre d'autres problèmes comme l'ajout d'un élément supplémentaire
15 dans le procédé, la création d'eau et des C_nH_m voire du charbon ou une fiabilité potentiellement plus faible de l'ensemble de purification de biogaz.

Un but de la présente invention est de trouver une solution en forme d'un procédé qui assure toujours une opération de la colonne de distillation hors de la zone d'inflammabilité.

20 Dans ce qui suit le débit d'alimentation dénomme le flux entrant dans la boîte froide, c'est-à-dire dans l'ensemble de la brique de distillation cryogénique ; ce flux est déjà purifié de CO_2 et d'autres impuretés citées ci-dessus.

Dans le diagramme ternaire de la Figure 1, la zone triangulaire
25 d'inflammabilité est hachée. La ligne continue trace la composition de la phase vapeur entre la tête de la colonne en bas à droite du diagramme et en cuve de la colonne où l'on trouve du méthane pur. On s'aperçoit facilement que cette ligne passe dans la zone d'inflammabilité.

Une possibilité d'éviter cette zone si la composition d'alimentation est
30 fixée est un enrichissement de la composition en méthane comme c'est tracé avec la ligne en point-trait-point.

Selon l'invention, l'enrichissement en méthane est réalisé par le mélange de l'alimentation de la colonne avec du méthane pratiquement pur, par exemple le produit de cuve. Ce mélange est préférablement réalisé juste avant l'entrée

de la colonne en ajoutant une partie du méthane purifié soutiré dans la phase liquide en cuve de la colonne au débit d'alimentation partiellement ou totalement liquéfié dans le vaporiseur-condenseur de la cuve de la colonne. Le mélange enrichi en méthane entre en tête de la colonne de distillation pour servir de reflux. Le résiduaire contenant pratiquement tout l'azote et l'oxygène est soutiré sous forme gazeuse en tête de la colonne pendant que le méthane purifié constitué de méthane et des traces d'azote et d'oxygène est soutiré sous forme de liquide en cuve.

Néanmoins il est envisageable de ne pas mélanger le méthane purifié au mélange d'alimentation en amont de la colonne, par exemple dans le cas où les deux débits ont des puretés sensiblement différentes.

Un échangeur sert à récupérer les frigories du méthane purifié et du résiduaire pour refroidir le débit d'alimentation. Le besoin de froid complémentaire est satisfait par détente du biogaz brut dans des vannes Joule-Thompson et/ou des appoints d'azote liquide.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant de l'oxygène et de l'azote dans lequel :

- i) on refroidit le débit d'alimentation pour produire un débit refroidi
- ii) on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne de distillation
- iii) on soutire de la colonne de distillation un débit de cuve, le débit de cuve étant enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et
- iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en oxygène par rapport au débit d'alimentation caractérisé en ce que l'on envoie un débit de recyclage en tête de la colonne sous forme liquide, ce débit étant constitué par un liquide provenant de la colonne qui est enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation caractérisé en ce que le débit de recyclage se sépare dans la colonne.

Selon d'autres aspects facultatifs

- on produit le débit enrichi en méthane sous forme gazeuse et/ou liquide.
- le débit soutiré de la colonne enrichi en méthane contient au moins 98%, voire au moins 99% méthane.

- le débit d'alimentation contient entre 65 et 97% de méthane.
- le débit d'alimentation contient entre 3 et 35% en total d'azote et/ou d'oxygène.
- le débit de recyclage est pressurisé par une pompe ou un compresseur en amont de la colonne.
- le débit refroidi est envoyé à un rebouilleur de cuve de la colonne pour chauffer le liquide de cuve, s'y condense au moins partiellement et est envoyé en tête de la colonne sous forme liquide, après une étape de détente.
- le débit de recyclage contient entre 85 et 99% de méthane, voire entre 90 et plus de 99% de méthane.
- le débit de cuve est soutiré de la cuve de la colonne et divisé en deux, une partie formant le débit de recyclage et l'autre formant un produit du procédé.
- le débit d'alimentation contient entre 0,5% et 10% d'oxygène ou entre 1% et 10% d'oxygène ou entre 1 et 5% d'oxygène.

Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un appareil de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant de l'oxygène et de l'azote comprenant :

- i) un échangeur de chaleur pour permettre le refroidissement du débit d'alimentation pour produire un débit refroidi
- ii) une colonne de distillation et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit refroidi à la colonne de distillation
- iii) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et
- iv) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation
- v) des moyens pour soutirer un débit de recyclage enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation de la colonne caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour introduire le débit de recyclage en tête de la colonne pour s'y séparer.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- les moyens pour soutirer de la colonne de distillation un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et les moyens pour soutirer un débit de recyclage enrichi en méthane par rapport au débit

d'alimentation et pour l'envoyer en tête de la colonne comprennent une partie commune, le débit de recyclage constituant une partie du liquide enrichi en méthane.

5 - la colonne a un rebouilleur de cuve, une conduite pour envoyer le débit d'alimentation au rebouilleur pour s'y condenser au moins partiellement et une conduite pour envoyer le débit au moins partiellement condensé en tête de la colonne.

 - la colonne n'a pas de condenseur de tête.

10 - l'appareil comprend une conduite pour envoyer le liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et/ou une conduite pour envoyer le débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation vers l'échangeur de chaleur.

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant aux figures dont la figure 2 montre un schéma simplifié de procédé selon l'invention.

15 Un débit de gaz 1 pouvant être un biogaz comprend entre 30 et 50% de méthane, avec un rapport CH_4/CO_2 entre 1 et 2. Il contient également des gaz de l'air avec un rapport azote/oxygène supérieur à 3,7 et est saturé en eau. Le gaz 1 est épuré par séchage, par désulfurisation et pour éliminer le dioxyde de carbone qu'il contient par perméation et/ou par adsorption dans une unité de
20 traitement 2, de sorte qu'il ne contient plus que du méthane, de l'azote et de l'oxygène. Une composition typique du gaz traité 4 pourrait être 68% de méthane, 31% d'azote et 1% d'oxygène. Ce débit d'alimentation 4 contenant au moins 65% de méthane produit par l'unité de traitement 2 est refroidi dans un échangeur de chaleur 3 du type à plaques et à ailettes à une pression d'entre 6
25 et 15 bars. Le gaz 4 est envoyé à un rebouilleur de cuve 5 d'une simple colonne de distillation 6 n'ayant pas de condenseur de tête. Le gaz se refroidit dans le rebouilleur et est au moins partiellement condensé, tout en chauffant la cuve de la colonne 6. Le fluide produit 11 en condensant le gaz 4 est détendu dans une
30 vanne 12 à une pression entre 1,1 et 5 bars abs. puis envoyé en tête de la colonne 6 pour y être séparé. La température du liquide 13 doit être supérieure à 90,7K pour éviter le risque de solidifier le méthane.

Ce liquide se sépare ensuite dans la colonne pour former un gaz de tête 14 contenant 80% d'azote, 3% d'oxygène et 17% de méthane. Ce gaz 14 se réchauffe dans l'échangeur 3 pour former le gaz résiduaire 15. Le liquide de

cuve 7 de la colonne 6 est soutiré avec une composition de moins de 100ppm d'oxygène, des traces d'azote et le reste étant de méthane. Le liquide de cuve 7 est divisé en deux parties, une partie 9 étant envoyée comme débit de recyclage à une pompe 10 pour être pressurisé et envoyé en tête de la colonne 6, après avoir été mélangé au débit détendu 11 pour former le débit 13.

Le reste 8 du liquide de cuve se vaporise dans l'échangeur 3 pour former un produit de méthane gazeux pur.

Le débit de recyclage permet d'enrichir la composition en méthane à l'intérieur de la colonne pour éviter le risque d'explosion à l'intérieur de celle-ci.

10 Pour démarrer la colonne, il peut être utile de prévoir un stockage contenant du méthane liquide ou de l'azote liquide pour inerte la colonne en attendant que le liquide de cuve atteigne sa pureté stable.

Dans cet exemple le débit de recyclage forme partie du liquide de cuve servant de produit mais le débit de recyclage peut également être un liquide 15 plus pur ou moins pur en méthane que celui-ci.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche
5 en méthane contenant de l'oxygène et de l'azote dans lequel :
- i) on refroidit le débit d'alimentation pour produire un débit refroidi,
 - ii) on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne de distillation (6),
 - iii) on soutire de la colonne de distillation un débit de cuve (8), le débit
10 de cuve étant enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et
 - iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en oxygène (14) par rapport au débit d'alimentation caractérisé en ce que
 - v) on envoie un débit de recyclage (9) en tête de la colonne sous forme liquide, ce débit étant constitué par un liquide provenant de la colonne qui
15 est enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation caractérisé en ce que le débit de recyclage se sépare dans la colonne.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le débit de recyclage est pressurisé par une pompe (10) en amont de la colonne.
20
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit refroidi est envoyé à un rebouilleur de cuve (5) de la colonne pour chauffer le liquide de cuve, s'y condense au moins partiellement et est envoyé en tête de la colonne, après une étape de détente.
25
4. Procédé selon une des revendications précédentes dans lequel le débit de recyclage (9) contient entre 85 et 99% de méthane, voire plus de 90% de méthane ou même plus de 99% de méthane.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le
30 débit d'alimentation (4) contient entre 65 et 97% de méthane.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation (4) contient entre 3 et 35% en total d'azote et/ou d'oxygène.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit de cuve est soutiré de la cuve de la colonne et divisé en deux, une partie formant le débit de recyclage et l'autre formant un produit du procédé.

5

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation contient entre 0,5% et 10% d'oxygène ou entre 1% et 10% d'oxygène ou entre 1% et 5% d'oxygène.

10

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le débit d'alimentation contient entre 1% et 10% d'oxygène.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le débit d'alimentation contient entre 1 et 5% d'oxygène.

15

11. Appareil de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant de l'oxygène et de l'azote comprenant :

- i) un échangeur de chaleur (3) pour permettre le refroidissement du débit d'alimentation (4) pour produire un débit refroidi
- 20 ii) une colonne de distillation (6) et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit refroidi à la colonne de distillation
- iii) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et
- iv) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit (19)
- 25 enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation
- v) des moyens pour soutirer de la colonne un débit de recyclage enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour introduire le débit de recyclage en tête de la colonne pour s'y séparer.

30

12. Appareil selon la revendication 11 dans lequel les moyens pour soutirer de la colonne de distillation (6) un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et les moyens pour soutirer un débit de recyclage enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et pour

l'envoyer en tête de la colonne comprennent une partie commune, le débit de recyclage constituant une partie du liquide enrichi en méthane.

13. Appareil selon la revendication 11 ou 12 dans lequel la colonne a
5 un rebouilleur de cuve (5), une conduite pour envoyer le débit d'alimentation au rebouilleur pour s'y condenser au moins partiellement et une conduite pour envoyer le débit au moins partiellement condensé en tête de la colonne.

14. Appareil selon la revendication 11, 12 ou 13 dans lequel la colonne
10 n'a pas de condenseur de tête.

15. Appareil selon l'une des revendications 11 à 14 comprenant une
conduite pour envoyer le liquide enrichi en méthane par rapport au débit
d'alimentation et/ou une conduite pour envoyer le débit (19) enrichi en azote
15 et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation vers l'échangeur de chaleur.

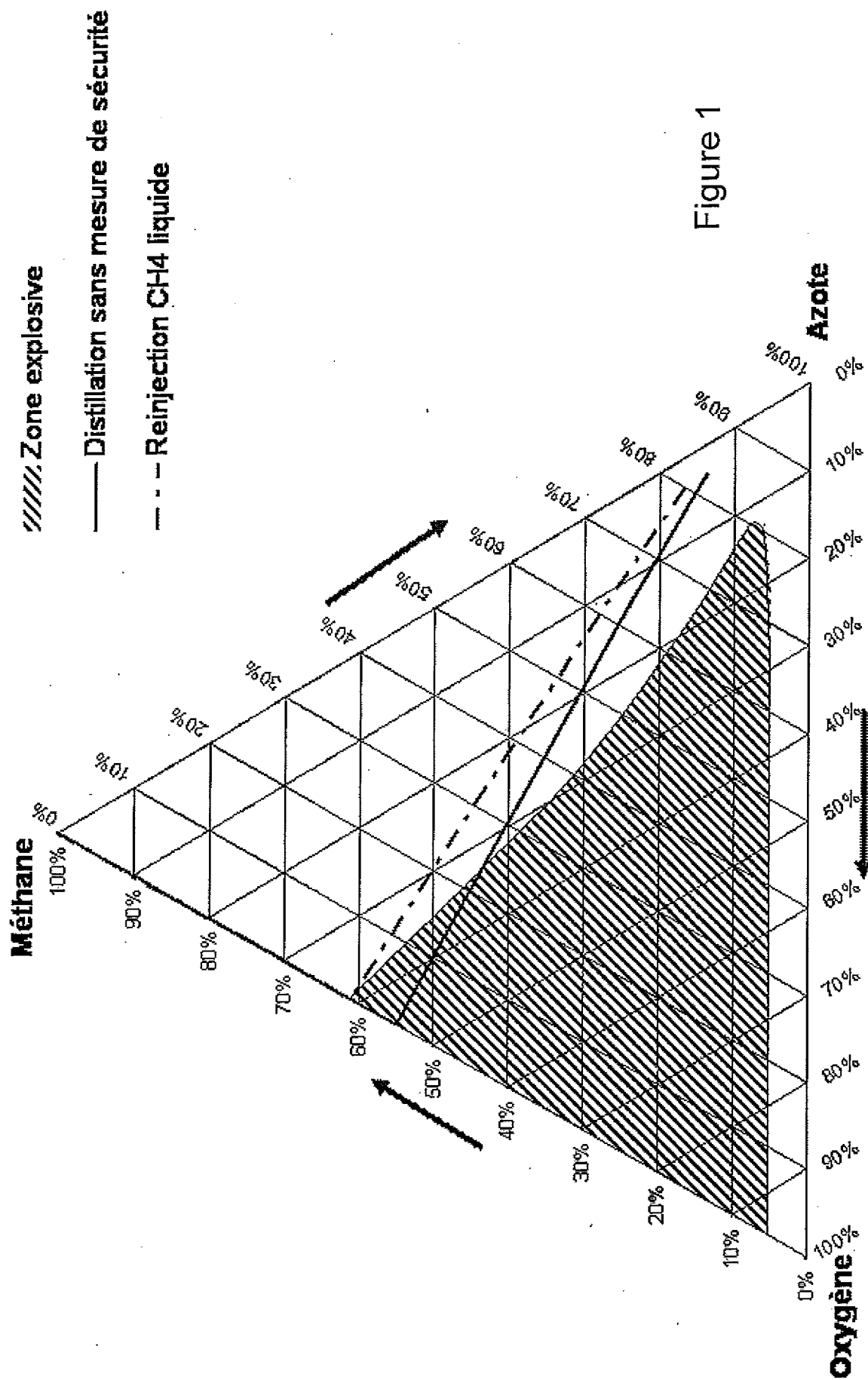


Figure 1

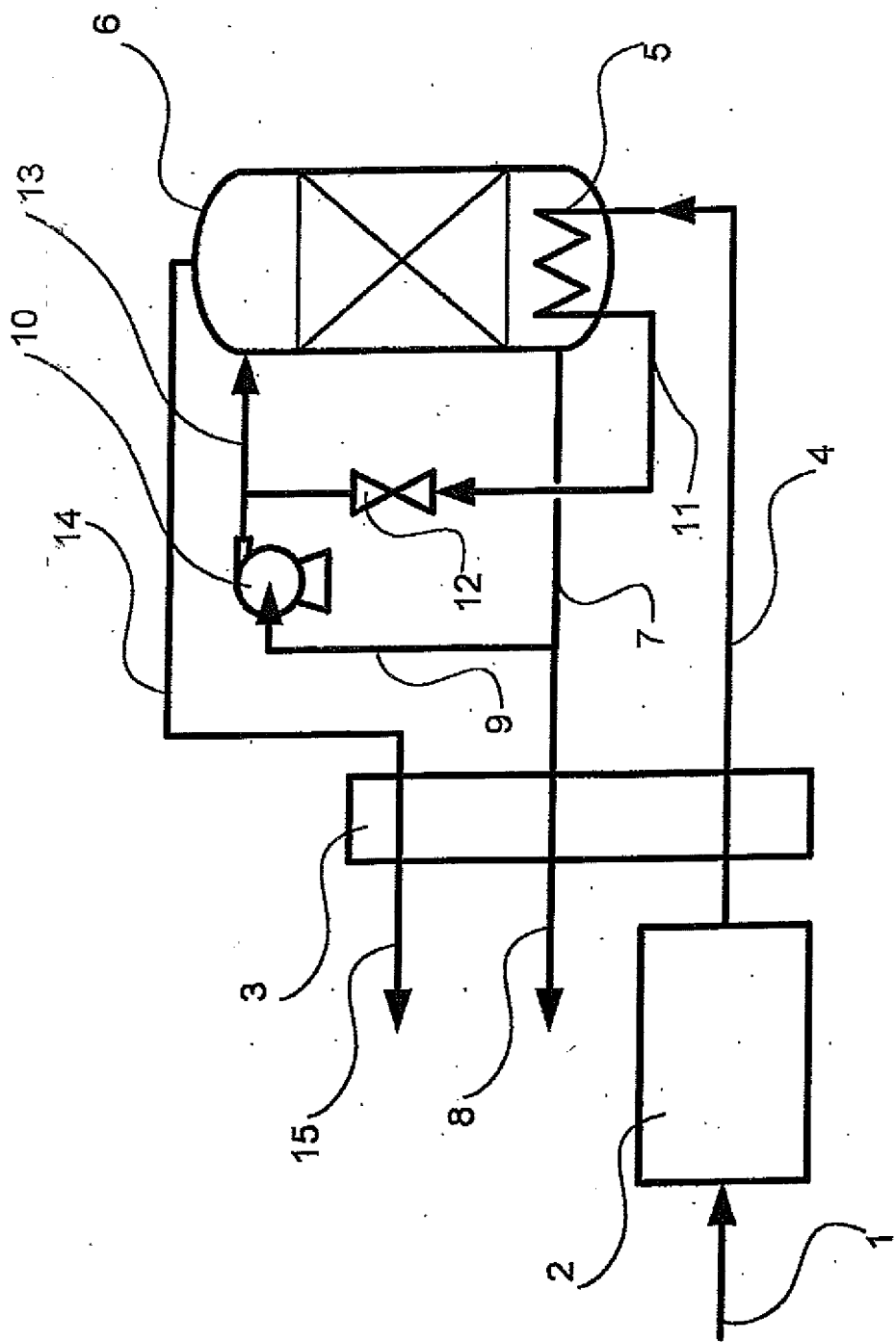


Figure 2