(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 120 431**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 02156**

(51) Int Cl[8] : ***F 25 J 3/02*** *(2020.12)*

(12) BREVET D'INVENTION B1

(54) Purification de monoxyde de carbone par distillation cryogénique.

(22) **Date de dépôt :** 05.03.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 09.09.22 Bulletin 22/36.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 31.03.23 Bulletin 23/13.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BOUVIER Camille, ZICK Golo, FRAYSSE Philippe et TILL Damien.

(73) **Titulaire(s) :** L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME.

(74) **Mandataire(s) :** L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE.

FR 3 120 431 - B1

Description

Titre de l'invention : Purification de monoxyde de carbone par distillation cryogénique

[0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de purification de monoxyde de carbone. En particulier, le produit purifié doit contenir entre 99% et 99.999% voire 99.9999% de monoxyde de carbone

[0002] La purification de monoxyde de carbone pour produire un monoxyde de carbone pur contenant 0,1ppm ou moins de dioxyde de carbone et d'hydrogène est décrite dans WO18111719.

[0003] L'industrie électronique requiert un produit contenant entre 99% et 99.999% voire 99.9999% de monoxyde de carbone. Ce produit doit contenir très peu d'azote (moins que 2 ppm, voire moins que 0,5 ppm) et/ou très peu d'argon (moins que 2 ppm, voire moins que 0,5ppm).

[0004] Le mélange à purifier contient moins que 99% de monoxyde de carbone ou moins que 99,999% de monoxyde de carbone ou moins que 99, 9999% de monoxyde de carbone, selon les cas.

[0005] Il peut également contenir au moins un des éléments suivants : de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène, du méthane, de l'oxygène.

[0006] De nombreux brevets existent sur la purification de CO mais ils sont en général basés sur la séparation d'un des mélanges suivants : CO/H_2, CO/CH_4, CO/N_2.

[0007] La séparation consécutive de l'azote et de l'argon et la séparation CO/Ar n'ont pas été étudiées par le passé.

[0008] L'argon, comme le méthane, a une température de liquéfaction plus haute que le CO (étant plus lourds) mais une séparation CO/CH_4 ne permettra pas d'éliminer efficacement l'argon, ce dernier étant plus léger que le méthane.

[0009] Le mélange binaire CO/Ar est aussi compliqué à séparer que le mélange binaire CO/N_2 car ce sont des molécules ayant des propriétés physiques très proches. Dans ce cas particulier, le CO est pratiquement à équidistance entre le N_2 et l'Ar:

[0010]
- Ebullition de N2 à P_{atm} = -195,8°C
- Ebullition de CO à P_{atm} = -191.5°C
- Ebullition de Ar à P_{atm} = -185.85°C

[0011] Ainsi seule la technologie "colonne à distiller cryogénique" peut permettre d'atteindre, à des coûts acceptables, des niveaux d'impuretés très faibles en azote et en Argon dans le CO. En revanche, peu d'informations sont disponibles sur les mélanges binaires CO/Ar et CO/N_2 à ces niveaux de pureté, ce qui complique le dimensionnement d'une telle colonne à distiller.

[0012] Une solution proposée est une double colonne à distiller composée :

[0013]
- D'une première colonne à distiller permettant d'éliminer l'azote et, si présents, tous les autres composants plus légers que le CO
- D'une deuxième colonne à distiller permettant d'éliminer l'argon et, si présents, tous les autres composants plus lourds que le CO

[0014] Alternativement, le ou les composants plus lourds peuvent être éliminés en premier dans une première colonne et ensuite le ou les composants plus légers peuvent être éliminés.

[0015] Dans les deux cas, les deux colonnes sont de préférence assemblées l'une au-dessus de l'autre et sont reliées thermiquement par un échangeur de chaleur. Cet échangeur est le rebouilleur de la colonne du dessus et le condenseur de la colonne du dessous. La première colonne est également équipée d'un rebouilleur en cuve ("rebouilleur principal") permettant de créer un reflux liquide / vapeur suffisant pour distiller les impuretés au niveau de pureté demandé. La deuxième colonne est équipée d'un condenseur de tête, situé à son sommet, pour condenser ledit reflux.

[0016] Les colonnes peuvent être mises indifféremment dans l'ordre voulu : épuration d'azote puis d'argon ou l'inverse.

[0017] Caractéristiques optionnelles (certaines d'entre elles peuvent être combinées) :

[0018]
- La solution développée a un rapport débit de production / débit de bouillage compris entre 8 et 25%
- Le débit de production est le débit de monoxyde de carbone épuré en argon et en azote et le débit de bouillage est la quantité de gaz produit par le rebouilleur de cuve de la colonne la plus basse de la double colonne utilisée.
- La double colonne fait une hauteur totale de moins de 30 m
- Les colonnes à distiller fonctionnent à moins de 5 bara ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un compresseur : le mélange en entrée d'installation est directement détendu depuis un stockage pressurisé.
- Le fluide épuré dans la première colonne et alimentant la deuxième colonne est prélevé en phase gazeuse. Un prélèvement en phase liquide serait susceptible de créer des instabilités de fonctionnement, compte tenu de la faible différence de pression de fonctionnement entre les deux colonnes.
- Le rebouilleur principal est séparé de la colonne permettant ainsi de limiter la hauteur globale de la double colonne à distiller
- Le rebouilleur principal comporte un échangeur de chaleur (par exemple un tube immergé) permettant de refroidir et liquéfier, au moins partiellement, le CO en entrée d'installation et de diminuer la puissance de l'échangeur principal du rebouilleur.
- Le rebouilleur principal peut comporter comme source chaude un ou plusieurs

réchauffeurs électriques

- Le condenseur de tête est alimenté par de l'azote liquide
- La double colonne est précédée par un ou plusieurs adsorbeurs permettant d'éliminer des impuretés telles que le CO_2 ou l'eau.

[0019] Par exemple, une colonne à distiller peut être développée pour atteindre ces puretés avec les conditions suivantes :

[0020]
- Rapport débit de production sur débit de bouillage = 12.5%
- Colonne à distiller de 26m de haut
- Rendement de 75% ou mieux

[0021] Dans un exemple:

[0022]
- des impuretés comme l'hydrogène, l'oxygène et le méthane peuvent également être enlevées du CO.
- il a été décidé de placer la colonne de déazotation en dessous de la colonne de déargonation
- le rebouilleur principal a été déporté
- le rebouilleur principal est constitué d'un échangeur (tube immergé) pour refroidir et liquéfier le CO en amont de la colonne de déazotation et d'un ré-chauffeur électrique.
- le condenseur de tête est alimenté en azote liquide
- Le condenseur de tête et le condenseur inter colonnes sont des échangeurs à plaques.

[0023] Avantages de l'invention :

[0024]
- L'invention permet d'atteindre des puretés de CO non atteignables grâce à une simple colonne de déazotation et/ou de déméthanisation, qui sont deux types de colonnes de purification de CO.
- L'utilisation d'une double colonne à distiller, les deux parties étant placées l'une au-dessus de l'autre, permet de ne pas utiliser de machines (pompes) ce qui augmente la fiabilité de l'usine.
- Le rapport des débits proposés provient de l'optimisation des conditions de fonctionnement. En effet, les équations d'états classiques pour les mélanges $CO/N_2/Ar$ ne permettent pas d'obtenir des résultats précis pour le taux de pureté demandé. La mise au point d'une équation d'état spécifique pour ce mélange permet de dimensionner précisément les colonnes à distiller et ainsi d'optimiser les conditions de fonctionnement : températures, pressions, débit de reflux, consommation d'utilités, hauteur de la colonne et rendement des colonnes à distiller. Le débit de reflux et la consommation des utilités sont directement reliés. En limitant le reflux au débit strictement nécessaire, on consomme moins d'azote liquide et moins d'électricité.

- De plus, en limitant la hauteur des colonnes à distiller (en réduisant le nombre de plateaux théoriques ou réels), on facilite le transport de l'installation et la complexité de la fabrication mécanique et ainsi on diminue le coût de l'installation.

[0025] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de purification d'un premier débit d'alimentation contenant au moins 97% de monoxyde de carbone contenant au moins un composant plus léger et au moins un composant plus lourd dans lequel :

[0026] i. le premier débit d'alimentation est refroidi pour produire un débit d'alimentation refroidi et le débit d'alimentation refroidi est envoyé à une première colonne où il se sépare par distillation pour former le gaz de tête enrichi en le composant plus léger et un liquide de cuve enrichi en le composant plus lourd

ii. Au moins une partie du liquide de cuve est au moins partiellement vaporisée par échange de chaleur indirect avec le premier débit d'alimentation pour le refroidir selon l'étape i) et au moins une partie du liquide au moins partiellement vaporisé est envoyée à la première colonne,

iii. On envoie de la première colonne à un niveau intermédiaire d'une deuxième colonne un deuxième débit d'alimentation constitué par

[0027] a. Au moins une partie du liquide de cuve vaporisé ou

b. Au moins une partie d'un gaz soutiré en tête de la première colonne

[0028] iv. On sépare le deuxième débit d'alimentation dans la deuxième colonne pour former un gaz en tête de la colonne et un fluide en cuve de deuxième colonne et

[0029] a') si le deuxième débit d'alimentation est constitué par l'au moins une partie du liquide de cuve vaporisé, on soutire un liquide enrichi en le composant plus lourd en cuve de la deuxième colonne et on soutire un produit gazeux en tête de la deuxième colonne ou

[0030] b') si le deuxième débit d'alimentation est constitué par l'au moins une partie d'un gaz soutiré en tête de la première colonne, on soutire un produit gazeux en cuve de la deuxième colonne et on soutire un produit gazeux enrichi en le composant plus léger en tête de la deuxième colonne et

[0031] v. Le produit gazeux contient au moins 99% de monoxyde de carbone et moins du composant plus léger et du composant plus lourd, par exemple d'azote et d'argon, que le premier débit d'alimentation.

[0032] Selon d'autres aspects facultatifs :

[0033]
- le composant plus léger principal est l'azote.
- le composant plus lourd principal est l'argon.
- le produit gazeux de la deuxième colonne contient au moins 99, 99% ou au moins 99.999% voire au moins 99.9999% de monoxyde de carbone.

- le premier débit d'alimentation contient au moins 99% monoxyde de carbone.
- le produit gazeux contient moins que 2 ppm, voire moins que 0,5ppm d'azote.
- le produit gazeux contient moins que 2 ppm, voire moins que 0,5ppm d'argon.
- la première pression est inférieure à 5 bars abs.
- le débit d'alimentation est détendu en amont de la première colonne.
- le débit d'alimentation sert à vaporiser au moins partiellement au moins une partie du liquide de cuve.
- le premier débit d'alimentation se condense au moins partiellement par échange de chaleur avec le liquide de cuve.
- au moins un réchauffeur électrique sert à vaporiser au moins partiellement au moins une partie du liquide de cuve.
- le rapport entre le débit de production et le débit de bouillage est compris entre 8 et 25%.
- la différence de pression entre la première et la deuxième colonne est inférieure à 2 bar, voire à 1,8 bar.
- un condenseur de tête de la deuxième colonne est refroidi par un fluide frigorigène provenant d'une source extérieure, par exemple de l'azote liquide.
- le débit d'alimentation contient également de l'hydrogène et/ou de l'oxygène et/ou du méthane.
- le débit d'alimentation est épuré en eau et/ou en dioxyde de carbone en amont de la première colonne.
- selon la variante a) a') on n'envoie pas de liquide de la tête de la première colonne à la tête de la deuxième colonne.
- selon la variante b) b') on n'envoie pas de liquide de cuve vaporisé à la deuxième colonne.
- on n'envoie pas de liquide de cuve de la première colonne à la deuxième colonne sous forme liquide.
- on n'envoie pas de liquide de cuve de la première colonne à la deuxième colonne.
- on n'envoie pas de liquide de tête de la première colonne à la deuxième colonne.
- on n'envoie pas de liquide de la deuxième colonne vers la première colonne

[0034] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de purification d'un premier débit d'alimentation contenant au moins 97% de monoxyde de carbone contenant au moins un composant plus léger et au moins un composant plus lourd comprenant une première colonne et une deuxième colonne, des moyens pour refroidir le premier débit d'alimentation pour produire un débit d'alimentation refroidi, des moyens pour envoyer le débit d'alimentation refroidi à la première colonne pour se

séparer par distillation pour former le gaz de tête enrichi en le composant plus léger et un liquide de cuve enrichi en le composant plus lourd, les moyens pour refroidir le premier débit d'alimentation permettant un échange de chaleur indirect entre le premier débit d'alimentation et au moins une partie du liquide de cuve qui est au moins partiellement vaporisée, des moyens pour envoyer au moins une partie du liquide au moins partiellement vaporisé à la première colonne, des moyens pour envoyer de la première colonne à un niveau intermédiaire de la deuxième colonne un deuxième débit d'alimentation constitué par

[0035] i. au moins une partie du liquide de cuve vaporisé ou

ii. au moins une partie d'un gaz soutiré en tête de la première colonne

[0036] la deuxième colonne étant adapté pour séparer le deuxième débit d'alimentation pour former un gaz en tête de la colonne et un gaz en cuve de deuxième colonne et

[0037] a') si le deuxième débit d'alimentation est constitué par l'au moins une partie du liquide de cuve vaporisé, des moyens pour soutirer un liquide enrichi en le composant plus lourd en cuve de la deuxième colonne et des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête de la deuxième colonne ou

[0038] b') si le deuxième débit d'alimentation est constitué par l'au moins une partie d'un gaz soutiré en tête de la première colonne, des moyens pour soutirer un produit gazeux en cuve de la deuxième colonne et des moyens pour soutirer un gaz enrichi en le composant plus léger en tête de la deuxième colonne

[0039] et le produit gazeux contenant au moins 99% de monoxyde de carbone et moins du composant plus léger et du composant plus lourd, par exemple d'azote et d'argon, que le premier débit d'alimentation.

[0040] Selon d'autres aspects facultatifs :

[0041]
- la tête de la première colonne est thermiquement reliée à la deuxième colonne.
- un rebouilleur de cuve de la deuxième colonne est relié pour condenser un gaz de tête de la première colonne.
- la première et deuxième colonnes constituent une double colonne, la deuxième colonne étant au-dessus de la première colonne.
- la hauteur totale de l'ensemble de première et deuxième colonne est inférieure à 30m.
- les moyens pour refroidir le premier débit d'alimentation sont constitués par un rebouilleur, situé de préférence en dehors de toute colonne.
- le rebouilleur comprend des moyens pour sortir un liquide de purge.

[0042]
- l'appareil comprend des moyens pour refroidir la tête de la deuxième colonne par échange de chaleur indirect, en y envoyant de préférence un liquide cryogénique d'une source externe.

[0043] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures où

[0044] [Fig.1] illustre un procédé selon l'invention.

[0045] [Fig.2] illustre un procédé selon l'invention.

[0046] L'appareil de la [Fig.1] comprend une première colonne de distillation K1 opérant à une première pression et une deuxième colonne K2 opérant à une deuxième opérant à une deuxième pression inférieure à la première pression. La première pression est de préférence inférieure à 5 bar abs, par exemple la première pression peut être de 3,5 bar abs et la deuxième pression de 1,8 bar abs. La première colonne est à une température entre 92 et 93K et la deuxième colonne entre 87 et 88K.

[0047] Les premières et deuxième colonnes K1, K2 comprennent des garnissages structurés pour favoriser l'échange de masse et de chaleur dans la colonne, ainsi permettant la distillation.

[0048] La première colonne K1 sert à enlever l'azote et la deuxième K2 l'argon dans un débit 1 contenant au moins 97% de monoxyde de carbone.

[0049] La deuxième colonne K2 comprend en cuve un premier rebouilleur C relié pour condenser un gaz de tête de la première colonne K1 et pour chauffer un liquide de cuve de la deuxième colonne et en tête un condenseur E2. Le condenseur E2 est refroidi par un débit d'azote liquide 11 provenant d'un stockage S qui transfère de la chaleur indirectement en tête de la colonne, ainsi vaporisant l'azote liquide.

[0050] Le débit d'alimentation peut être fourni depuis un stockage gazeux ou un camion transportant des bouteilles de gaz contenant du monoxyde de carbone relativement impur. Ce gaz est détendu pour arriver à une pression de 7 bar abs et ensuite est envoyé comme débit 1 à l'échangeur de chaleur E1 d'un deuxième rebouilleur R. Ce rebouilleur de cuve R sert à alimenter la cuve de la première colonne K1 en vapeur et à fournir le gaz d'alimentation à la deuxième colonne K2. Il est disposé à côté de la colonne K1 pour réduire la hauteur totale de l'ensemble de colonnes K1, K2 mais peut être intégré dans la colonne K1.

[0051] Le gaz 1 peut contenir au moins 97% de monoxyde de carbone (ou au moins 99% de monoxyde de carbone) ainsi que de l'argon et de l'azote. Il peut également contenir de l'oxygène et/ou du méthane et/ou de l'hydrogène.

[0052] S'il contient de l'eau et/ou du dioxyde de carbone, ces impuretés sont enlevées par adsorption ou par déposition comme décrit en WO18111719 en amont du rebouilleur R.

[0053] Le gaz 1 entre dans l'échangeur de chaleur E1 à une température proche de l'ambiante et avec un débit d'environ 50 Nm^3/h. Il est condensé dans E1, détendu jusqu'à 3,8 bars dans la vanne 4 et envoyé à un niveau intermédiaire de la première colonne sous forme diphasique. Il se sépare par distillation et en cuve de la colonne on trouve un liquide de cuve appauvri en azote qui est envoyé au moins en partie comme débit 3 au rebouilleur R où il se vaporise. Si le gaz d'alimentation 1 ne suffit pas pour

vaporiser le débit 3, au moins un réchauffeur électrique peut fournir de la chaleur (généralement les deux tiers de la chaleur de vaporisation sont fournies de cette manière).

[0054] Le gaz vaporisé est divisé en deux, une partie 5 étant envoyée en cuve de la première colonne K1 et l'autre partie 7 étant envoyée à un niveau intermédiaire de la deuxième colonne K2 comme seul débit d'alimentation.

[0055] Une partie 2 du liquide de cuve peut être purgée.

[0056] Un gaz enrichi en azote 13 est soutiré en tête de la première colonne K1.

[0057] Un gaz 9 est soutiré en tête de la deuxième colonne K2 contenant au moins 99, 99% ou au moins 99.999% voire au moins 99.9999% de monoxyde de carbone et le fluide15 enrichi en argon, pouvant être gazeux ou liquide, est soutiré en cuve de la deuxième colonne K2.

[0058] Les débits 2,13, 15 sont envoyés à une tour de lavage ou une autre installation de conversion ou inertage à cause de leur forte teneur en monoxyde de carbone.

[0059] Le produit 9 peut être réchauffé par un réchauffeur si le client le souhaite à une température plus élevée que celle de la deuxième colonne K2.

[0060] On n'envoie pas de liquide de la tête de la première colonne K1 à la tête de la deuxième colonne K2.

[0061] Aucune partie du liquide de cuve de la première colonne K1 n'est envoyée sous forme liquide à la deuxième colonne K2.

[0062] Le rapport entre le débit de production / le débit de bouillage est compris entre 8 et 25%.

[0063] Le débit de production est le débit de monoxyde de carbone 9 épuré en argon et en azote et le débit de bouillage est la quantité de gaz 5 plus 7 produit par le rebouilleur de cuve de la colonne la plus basse de la double colonne utilisée.

[0064] [Fig.2] montre l'alternative où l'argon est enlevé dans la première colonne K1 et l'azote dans la deuxième K2.

[0065] L'appareil de la [Fig.2] comprend une première colonne de distillation K1 opérant à une première pression et une deuxième colonne K2 opérant à une deuxième pression inférieure à la première pression. La première pression est de préférence inférieure à 5 bar abs, par exemple la première pression peut être de 3,5 bar abs et la deuxième pression de 1,8 bar abs. La première colonne est à une température entre 92 et 93K et la deuxième colonne entre 87 et 88K.

[0066] Les première et deuxième colonnes K1, K2 comprennent des garnissages structurés pour favoriser l'échange de masse et de chaleur dans la colonne, ainsi permettant la distillation.

[0067] La première colonne K1 sert à enlever l'argon et la deuxième l'azote.

[0068] La deuxième colonne K2 comprend en cuve un premier rebouilleur C relié pour

condenser un gaz de tête de la première colonne K1 et pour alimenter de cuve de la deuxième colonne en vapeur et en tête un condenseur E2. Le condenseur E2 est refroidi par un débit d'azote liquide 11 provenant d'un stockage S qui transfère de la chaleur indirectement en tête de la colonne, ainsi vaporisant l'azote liquide pour former un gaz 19.

[0069] Le débit d'alimentation peut être fourni depuis un stockage gazeux ou un camion transportant des bouteilles de gaz contenant du monoxyde de carbone relativement impur. Ce gaz est détendu Thomson pour arriver à une pression de 7 bar abs et ensuite est envoyé comme débit 1 à l'échangeur de chaleur E1 d'un deuxième rebouilleur R. Ce rebouilleur de cuve R sert à fournir du gaz à la cuve de la première colonne. Il est disposé à côté de la colonne K1 pour réduire la hauteur totale de l'ensemble de colonnes K1, K2 mais peut être intégré dans la colonne K1.

[0070] Le gaz 1 peut contenir au moins 97% de monoxyde de carbone (ou au moins 99% de monoxyde de carbone) ainsi que de l'argon et de l'azote. Il peut également contenir de l'oxygène et/ou du méthane et/ou de l'hydrogène.

[0071] S'il contient de l'eau et/ou du dioxyde de carbone, ces impuretés sont enlevées par adsorption ou par déposition, comme dans WO18111719, en amont du rebouilleur R.

[0072] Le gaz 1 entre dans l'échangeur de chaleur E1 à une température proche de l'ambiante et avec un débit d'environ 50 Nm^3/h. Il est condensé dans E1, détendu jusqu'à 3,8 bar dans la vanne 4 et envoyé à un niveau intermédiaire de la première colonne sous forme diphasique. Il se sépare par distillation et en cuve de la colonne on trouve un liquide de cuve enrichi en argon qui est envoyé au moins en partie comme débit 3 au rebouilleur R où il se vaporise. Si le gaz d'alimentation 1 ne suffit pas pour vaporiser le débit 3, au moins un réchauffeur électrique peut fournir de la chaleur (généralement les deux tiers de la chaleur de vaporisation sont fournies de cette manière).

[0073] Le gaz vaporisé 5 enrichi en argon est envoyé en cuve de la première colonneK1.

[0074] Une partie 2 du liquide du deuxième rebouilleur R est purgée.

[0075] Un gaz appauvri en argon 13 est soutiré en tête de la première colonne K1, détendu dans une vanne et envoyé à un niveau intermédiaire de la colonne K2 comme seul débit d'alimentation.

[0076] Un gaz 9 enrichi en azote est soutiré en tête de la deuxième colonne K2 et le produit gazeux 15 appauvri en azote est soutiré en cuve de la deuxième colonne K2 contenant au moins 99, 99% ou au moins 99.999% voire au moins 99.9999% de monoxyde de carbone. Un liquide 14 permet de purger la cuve de la deuxième colonne K2 lorsque nécessaire.

[0077] Les débits 2,9, 14 sont envoyés à une tour de lavage ou d'inertage à cause de leur forte teneur en monoxyde de carbone.

[0078] Le produit 15 peut être réchauffé par un réchauffeur si le client le souhaite à une température plus élevée que celle de la deuxième colonne K2.

[0079] Aucune partie du liquide de cuve 3 enrichi en argon n'est envoyée à la deuxième colonne K2.

[0080] Le rapport entre le débit de production / le débit de bouillage est compris entre 8 et 25%.

[0081] Le débit de production est le débit de monoxyde de carbone 15 épuré en argon et en azote et le débit de bouillage est la quantité de gaz 5 produite par le rebouilleur de cuve de la colonne la plus basse de la double colonne utilisée.

[0082] Dans les exemples le composant plus léger est l'azote et du composant plus lourd, est l'argon mais d'autres compositions sont possibles.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de purification d'un premier débit d'alimentation (1) contenant au moins 97% de monoxyde de carbone contenant au moins un composant plus léger et au moins un composant plus lourd dans lequel :

i. Le premier débit d'alimentation est refroidi pour produire un débit d'alimentation refroidi et le débit d'alimentation refroidi est envoyé à une première colonne (K1) où il se sépare par distillation pour former le gaz de tête (13) enrichi en le composant plus léger et un liquide de cuve (3) enrichi en le composant plus lourd,

ii. Au moins une partie du liquide de cuve est au moins partiellement vaporisée par échange de chaleur indirect avec le premier débit d'alimentation pour le refroidir selon l'étape i) et au moins une partie (5) du liquide au moins partiellement vaporisé est envoyée à la première colonne,

iii. On envoie de la première colonne à un niveau intermédiaire d'une deuxième colonne (K2) un deuxième débit d'alimentation (7, 13) constitué par au moins une partie du liquide de cuve vaporisé (7)

iv) On sépare le deuxième débit d'alimentation dans la deuxième colonne pour former un gaz (9) en tête de la colonne et un fluide (15) en cuve de deuxième colonne et
on soutire un liquide enrichi en le composant plus lourd en cuve de la deuxième colonne et on soutire un produit gazeux en tête de la deuxième colonne
et
v) Le produit gazeux (9, 15) contient au moins 99% de monoxyde de carbone et moins d'azote et d'argon que le premier débit d'alimentation.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel le produit gazeux (9, 15) de la deuxième colonne (K2) contient au moins 99, 99% ou au moins 99.999% voire au moins 99.9999% de monoxyde de carbone.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le premier débit d'alimentation (1) contient au moins 99% monoxyde de carbone.

[Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le produit gazeux (9, 15) contient moins que 2 ppm, voire moins que

0,5ppm d'azote.

[Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le produit gazeux (9, 15) contient moins que 2 ppm, voire moins que 0,5ppm d'argon.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première pression est inférieure à 5 bar abs.

[Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation (1) est détendu en amont de la première colonne.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation sert à vaporiser au moins partiellement au moins une partie (3) du liquide de cuve.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le premier débit d'alimentation (1) se condense au moins partiellement par échange de chaleur avec le liquide de cuve.

[Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins un réchauffeur électrique sert à vaporiser au moins partiellement au moins une partie (3) du liquide de cuve.

[Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le rapport entre le débit de production (9, 15) et le débit de bouillage (5+7, 5) est compris entre 8 et 25%.

[Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la différence de pression entre la première et la deuxième colonne (K1, K2) est inférieure à 2 bar, voire à 1,8 bar.

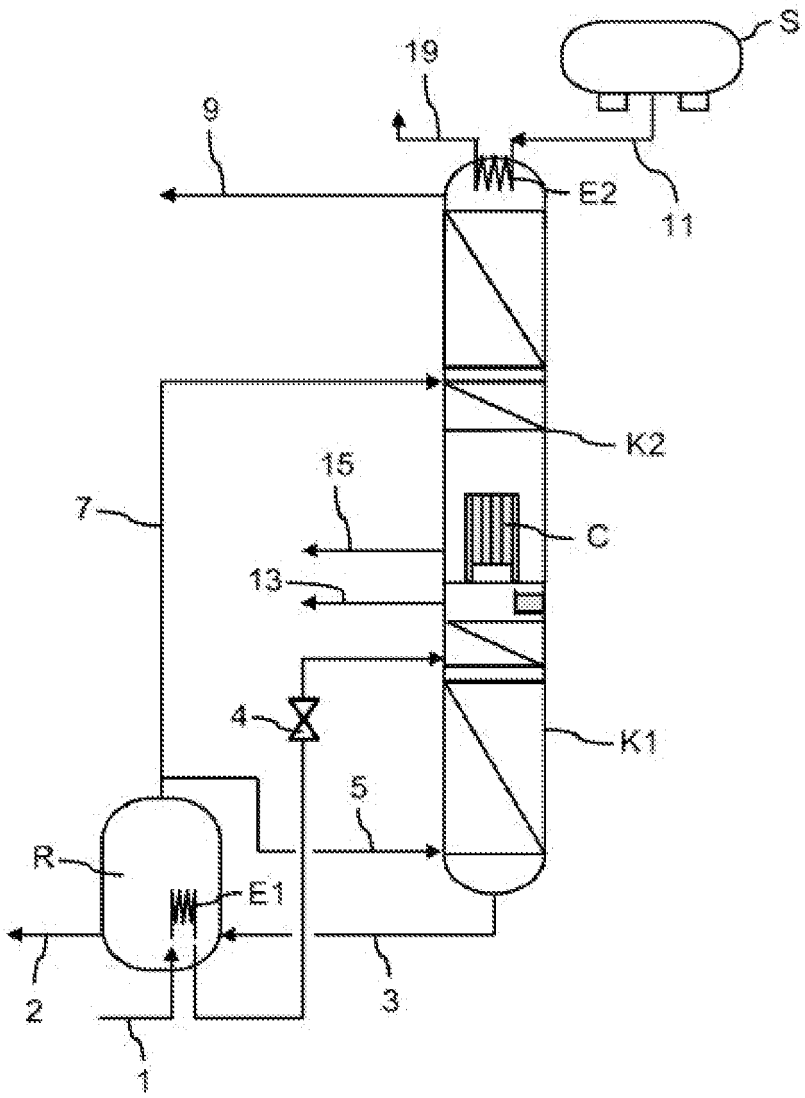
[Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un condenseur de tête (E2) de la deuxième colonne (K2) est refroidi par un fluide frigorigène (11) provenant d'une source extérieure (S), par exemple de l'azote liquide.

[Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation (1) est épuré en eau et/ou en dioxyde de carbone en amont de la première colonne (K1).

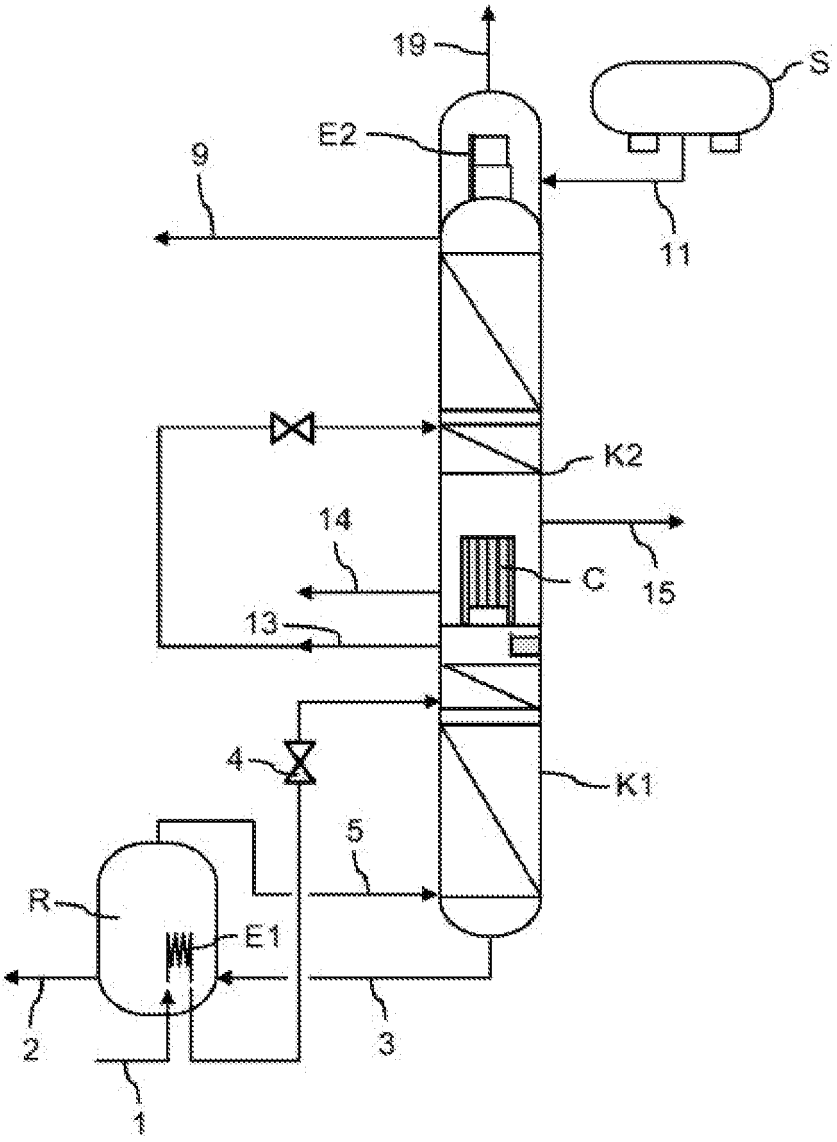
[Revendication 15] Appareil de purification d'un premier débit d'alimentation contenant au moins 97% de monoxyde de carbone contenant au moins un composant plus léger et au moins un composant plus lourd comprenant une première colonne (K1) et une deuxième colonne (K2), des moyens (E1) pour refroidir le premier débit d'alimentation pour produire un débit d'alimentation refroidi, des moyens pour envoyer le débit d'alimentation refroidi à la première colonne pour se séparer par distillation pour former le gaz de tête (13) enrichi en le composant plus

léger et un liquide de cuve (3) enrichi en le composant plus lourd, les moyens pour refroidir le premier débit d'alimentation permettant un échange de chaleur indirect entre le premier débit d'alimentation et au moins une partie du liquide de cuve qui est au moins partiellement vaporisée, des moyens pour envoyer au moins une partie (5) du liquide au moins partiellement vaporisé à la première colonne, des moyens pour envoyer de la première colonne à un niveau intermédiaire de la deuxième colonne un deuxième débit d'alimentation (7, 13) constitué par au moins une partie du liquide de cuve vaporisé, la deuxième colonne étant adaptée pour séparer le deuxième débit d'alimentation pour former un gaz (9) en tête de la colonne et un fluide en cuve (15), des moyens pour soutirer un liquide enrichi en le composant plus lourd en cuve de la deuxième colonne, des moyens pour soutirer un produit gazeux en tête de la deuxième colonne et le produit gazeux contenant au moins 99% de monoxyde de carbone et moins du composant plus léger et du composant plus lourd, par exemple d'azote et d'argon, que le premier débit d'alimentation.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

DE 15 51 616 A1 (PETROCARBON DEV LTD)
19 mars 1970 (1970-03-19)

WO 2015/140460 A2 (AIR LIQUIDE [FR])
24 septembre 2015 (2015-09-24)

DE 10 2011 008931 A1 (KIRCHNER HANS WALTER [DE]) 26 juillet 2012 (2012-07-26)

FOERG ET AL: "Hydrogen purification at low temperatures",
CHEMICAL & PROCESS ENGINEERING,
MORGAN-GRAMPIAN, US,
vol. 52, no. 2,
1 février 1971 (1971-02-01), pages 57-63, 68, XP009520174,
ISSN: 0953-2269

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT