

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 août 2008 (21.08.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/099124 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050148

(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2008 (30.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0752999 1 février 2007 (01.02.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES**

CLAUDE [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-PARIS 75007 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BRIGLIA, ALAIN** [FR/FR]; Les Epineaux, F-49140 Corze (FR). **DARDE, ARTHUR** [FR/FR]; 32 boulevard Saint-Marcel, F-75005 Paris (FR). **HAIK-BERAUD, NATACHA** [FR/FR]; 26 rue Maurice Piroolley, F-94500 Champigny-sur-marne (FR). **KHY, MARIE-KHUNY** [FR/FR]; L'air Liquide Sa, 75 Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(74) Mandataire : **MERCEY, Fiona**; C/o L'air Liquide SA, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBON MONOXIDE BY CRYOGENIC DISTILLATION USING A DISTILLATION COLUMN SYSTEM SUPPLIED WITH A MIXTURE OF WHICH THE MAIN COMPONENTS ARE AT LEAST HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE

(54) Titre : PROCÉDÉ ET APPAREIL DE PRODUCTION DE MONOXYDE DE CARBONE PAR DISTILLATION CRYOGÉNIQUE UTILISANT UN SYSTÈME DE COLONNES DE DISTILLATION ALIMENTÉ PAR UN MÉLANGE COMPRENANT AU MOINS DE L'HYDROGÈNE ET DU MONOXYDE DE CARBONE COMME COMPOSANTS PRINCIPAUX

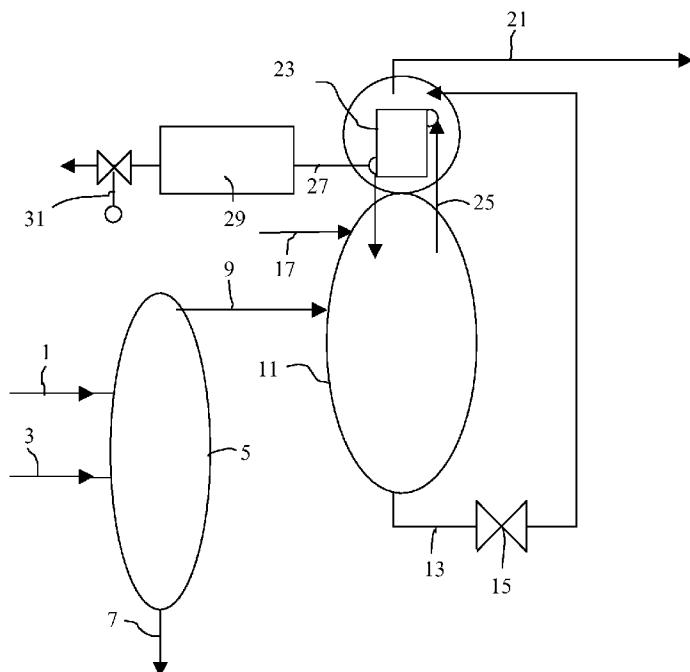


FIG. 1

(57) Abstract: In a method for producing carbon monoxide by cryogenic distillation using a system of distillation columns (5, 11) supplied with a mixture containing at least hydrogen and carbon monoxide as the main components thereof and, at least some of the time, nitrogen, wherein the mixture is separated in a column system including a denitrogenation column (11) to give a nitrogen-rich flow and a nitrogen-poor flow, and a carbon monoxide-rich flow is extracted from the column system for use as a product, characterised in that when the nitrogen content of the mixture falls below a predetermined threshold, nitrogen (17) from an external source other than the source of the mixture is fed in upstream of or in the denitrogenation column.

(57) Abrégé : Dans un procédé de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique utilisant un système de colonnes de distillation (5, 11) alimenté par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme composants principaux et au moins une partie du temps l'azote dans lequel on sépare le mélange dans un système de colonnes comprenant une colonne de déazotation (11) pour produire un débit enrichi en azote et un débit dépourvu en azote et on soutire du système de colonnes un débit enrichi en monoxyde de carbone pour servir de produit caractérisé en ce que si la teneur en azote du mélange tombe en dessous d'un seuil

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/099124 A2



AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

Procédé et appareil de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique utilisant un système de colonnes de distillation alimenté par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme composants principaux

5

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique. Dans les procédés connus de production d'hydrogène et/ou de monoxyde de carbone par distillation cryogénique, il est fréquent d'utiliser une colonne de déazotation pour obtenir des produits très pauvres en azote à partir d'un mélange à séparer contaminé avec de l'azote.

Il peut se produire cependant que la charge d'azote dans le mélange à séparer soit extrêmement réduite, voire nulle par moment, alors que l'unité a été conçue avec une colonne de déazotation. Ce sera ainsi le cas avec un mélange à séparer produit par un SMR alimenté temporairement avec du naphtha. La régulation de pression de la colonne de déazotation se faisant par le contrôle de la purge azote, la pression de cette colonne ne pourra plus être maintenue constante. Cette pression contrôlant celle de la colonne CO/CH₄, généralement en amont de la colonne de déazotation, l'opération de l'unité sera très dégradée par les probables fluctuations.

Selon l'invention pour résoudre le problème du manque d'azote dans le gaz d'alimentation, on injecte de l'azote en amont de la colonne de déazotation, de préférence dans le circuit suivi par le CO (du gaz de synthèse ou du cycle), à basse pression préférentiellement, permettant ainsi de faire fonctionner la colonne de déazotation.

Selon un objet de l'invention il est prévu un procédé de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique utilisant un système de colonnes de distillation alimenté par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme composants principaux et au moins une partie du temps l'azote dans lequel on sépare le mélange dans un système de colonnes comprenant une colonne de déazotation pour produire un débit enrichi en azote et un débit dépourvu en azote et on soutire du système de colonnes un débit enrichi en monoxyde de carbone pour servir de produit caractérisé en ce que si la teneur en azote du mélange tombe en dessous d'un

seuil donné, on envoie un fluide riche en azote provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient le mélange, en amont de ou dans la colonne de déazotation.

Selon d'autres objets facultatifs :

5 - on injecte le fluide riche en azote dans un débit alimentant la colonne de déazotation ou on injecte le fluide riche en azote directement dans la colonne de déazotation ;

 - le fluide riche en azote est injecté à une température au-dessus de – 170°C, éventuellement au-dessus de 0°C ;

10 -le fluide riche en azote est un liquide ou un gaz

 - si le débit enrichi en azote est réduit en dessous d'un débit donné, on envoie le fluide riche en azote provenant d'une source extérieure autre que la source d'où provient le mélange en amont de la colonne de déazotation ;

 - le système de colonne permet de réaliser une condensation partielle ou
15 un lavage au méthane en amont de la colonne de déazotation.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant un système de colonnes de distillation, des moyens pour alimenter le système de colonnes par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde
20 de carbone comme composants principaux et au moins une partie du temps de l'azote, le système de colonnes comprenant une colonne de déazotation pour produire un débit enrichi en azote et un débit dépourvu en azote et des moyens pour soutirer du système de colonnes un débit enrichi en monoxyde de carbone pour servir de produit et des moyens pour amener un fluide riche en azote
25 provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient le mélange, en amont de la colonne de déazotation ou jusqu'à la colonne de déazotation, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour mesurer

- i) la teneur en azote du mélange, d'un fluide dont le mélange est dérivé ou
30 d'un fluide (9) alimentant la colonne de déazotation ou
- ii) le débit de purge d'un condenseur (23) de la colonne de déazotation ou du fluide alimentant la colonne de déazotation ou
- iii) l'ouverture d'une vanne de détente (31) de la purge d'un condenseur de la colonne de déazotation

et des moyens de commande capables d'envoyer le fluide riche en azote (17) provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient le mélange, en amont de la colonne de déazotation et/ou à la colonne de déazotation en fonction de la teneur mesurée ou le débit mesuré ou l'ouverture
5 mesurée.

Selon un autre objet de l'invention, dans l'installation :

- les moyens pour amener un fluide riche en azote provenant d'une source extérieure sont reliés à une entrée de la colonne de déazotation ;
- l'installation comprend des moyens pour mesurer le débit enrichi en
10 azote et des moyens de commande capables d'envoyer le fluide riche en azote provenant d'une source extérieure autre que la source d'où provient le mélange en amont de la colonne de déazotation si le débit mesuré est inférieur à un seuil donné ;
- le système de colonne comprend des moyens pour réaliser une
15 condensation partielle ou un lavage au méthane en amont de la colonne de déazotation.

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant à la figure qui illustre un appareil de production de monoxyde de carbone selon l'invention.

L'appareil comprend au moins deux colonnes de distillation, dont une
20 colonne CO/CH₄ 5 et une colonne de déazotation 11.

L'appareil peut faire partie d'une installation avec une étape de lavage au méthane ou une étape de condensation partielle en amont de la colonne CO/CH₄. La colonne de déazotation peut également se trouver en amont de la colonne CO/CH₄.

25 La colonne CO/CH₄ est alimentée par deux débits 1, 3 à des niveaux différents et produit un liquide riche en méthane 7 et un fluide 9 riche en monoxyde de carbone 9 mais contenant de l'azote au moins de temps en temps. Le fluide 9 est envoyé à la colonne de déazotation 11 en partie supérieure de la colonne. Le liquide de cuve 13 est envoyé à un condenseur de
30 tête 23 de la colonne de déazotation 11 afin de condenser l'azote 25. Un débit de purge 27 est soutiré du condenseur 23, envoyé à un échangeur de chaleur 29 où il se vaporise et détendu dans une vanne 31. La pression de la colonne de déazotation 11 est maintenue au moyen du débit de purge 27.

Si la teneur en azote du débit 9 et/ou le débit 9 lui-même et/ou le débit 27 de purge baisse en dessous d'un seuil donné, on envoie un débit d'azote liquide ou gazeux 17 en tête de la colonne de déazotation, jusqu'à ce que la teneur en azote du débit 9 devienne acceptable.

5 Additionnellement ou alternativement, on peut mesurer la teneur en azote du mélange, d'un fluide dont le mélange est dérivé (par exemple du gaz naturel), et déclencher l'envoi d'azote si cette teneur est en dessous d'un seuil donné.

10 Sinon on peut mesurer le débit du fluide 9 alimentant la colonne de déazotation 11 et déclencher l'envoi d'azote si cette teneur est en dessous d'un seuil donné.

 Une autre alternative est de déclencher l'envoi d'azote si l'ouverture de la vanne de détente 31 de la purge d'un condenseur de la colonne de déazotation réduit en dessous d'un seuil donné.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique utilisant un système de colonnes de distillation alimenté par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme composants principaux et au moins une partie du temps de l'azote dans lequel on sépare le mélange dans un système de colonnes comprenant une colonne de déazotation (11) pour produire un débit enrichi en azote et un débit (13) dépourvu en azote et on soutire du système de colonnes un débit (13) enrichi en monoxyde de carbone pour servir de produit caractérisé en ce que si la teneur en azote du mélange tombe en dessous d'un seuil donné, on envoie un fluide riche en azote (17) provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient le mélange, en amont de et/ou dans la colonne de déazotation.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on injecte le fluide riche en azote dans un débit alimentant la colonne de déazotation (11) ou on injecte le fluide riche en azote directement dans la colonne de déazotation.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le fluide riche en azote (17) est injecté à une température au-dessus de -170°C , éventuellement au-dessus de 0°C .
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel si le débit enrichi en azote (27) est réduit en dessous d'un débit donné, on envoie de l'azote provenant d'une source extérieure autre que la source d'où provient le mélange en amont de la colonne de déazotation.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le système de colonnes permet de réaliser une condensation partielle ou un lavage au méthane en amont de la colonne de déazotation.
6. Installation de production de monoxyde de carbone par distillation cryogénique comprenant un système de colonnes de distillation, des

- moyens pour alimenter le système de colonnes par un mélange comprenant au moins de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme composants principaux et au moins une partie du temps de l'azote, le système de colonnes comprenant une colonne de déazotation (11) pour
- 5 produire un débit enrichi en azote et un débit dépourvu en azote et des moyens pour soutirer du système de colonnes un débit enrichi en monoxyde de carbone pour servir de produit et des moyens pour amener un fluide riche en azote (17) provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient le mélange, en amont de la colonne de déazotation
- 10 ou jusqu'à la colonne de déazotation, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour mesurer
- i) la teneur en azote du mélange, d'un fluide dont le mélange est dérivé ou d'un fluide (9) alimentant la colonne de déazotation ou
 - ii) le débit de purge d'un condenseur (23) de la colonne de déazotation ou

15 du fluide alimentant la colonne de déazotation ou

 - iii) l'ouverture d'une vanne de détente (31) de la purge d'un condenseur de la colonne de déazotation
- et des moyens de commande capables d'envoyer le fluide riche en azote (17) provenant d'une source extérieure, autre que la source d'où provient
- 20 le mélange, en amont de la colonne de déazotation et/ou à la colonne de déazotation en fonction de la teneur mesurée ou le débit mesuré ou l'ouverture mesurée.
7. Installation selon la revendication 6 dans laquelle les moyens pour amener
- 25 le fluide riche en azote (17) provenant d'une source extérieure sont reliés à une entrée de la colonne de déazotation (11).
8. Installation selon l'une des revendications 6 ou 7 dans laquelle le système de colonne comprend des moyens pour réaliser une condensation partielle
- 30 ou un lavage au méthane en amont de la colonne de déazotation.

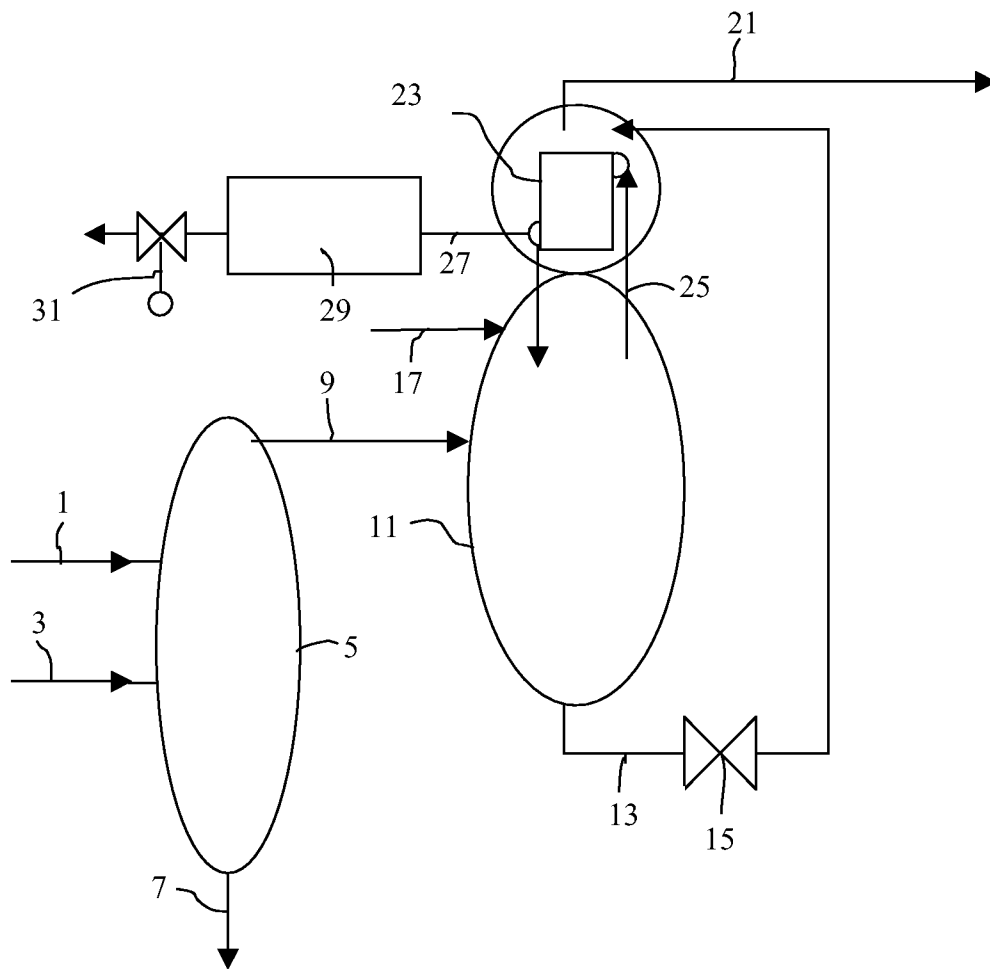


FIG. 1