

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.11.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.05.24 Bulletin 24/20.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *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 PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : LECLERC Mathieu et MADELAINE
Laurette.

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME.

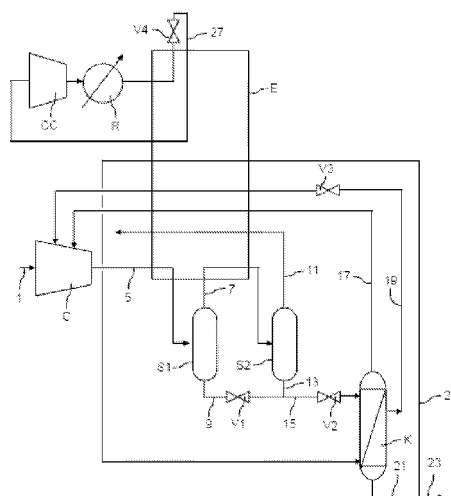
74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54 Procédé et appareil de distillation de dioxyde de carbone.

57 Titre : Procédé et appareil de distillation de dioxyde de
carbone

Dans un procédé de distillation d'un mélange gazeux de
CO₂ et au moins un composant plus léger que le CO₂, un
courant de CO₂ liquide partiellement purifié (19) est soutiré
à un niveau intermédiaire de la colonne au moins un plateau
théorique en dessous de la tête de la colonne et au moins
un plateau théorique au-dessus de la cuve de la colonne et
vaporisé du courant extrait au niveau intermédiaire de la co-
lonne par échange de chaleur avec le mélange gazeux.

Figure de l'abrégé : Fig. 1



Description

Titre de l'invention : Procédé et appareil de distillation de dioxyde de carbone

- [0001] La présente invention concerne un procédé et un appareil de distillation d'un mélange de dioxyde de carbone et au moins un composant plus léger que le dioxyde de carbone, tel que l'oxygène, l'argon, l'azote, le monoxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène, l'éthane ou un autre hydrocarbure...
- [0002] La production de CO₂ de qualité alimentaire requiert une purification du CO₂ liquide avancée nécessitant des investissements et/ou des consommations énergétiques importantes.
- [0003] Dans les procédés de capture de CO₂ par voie cryogénique ou de liquéfaction du CO₂, l'intégration et l'optimisation d'une étape de distillation afin d'éliminer les hydrocarbures (l'éthane notamment) du CO₂ est donc clé afin d'optimiser les coûts de capture du CO₂.
- [0004] Dans les procédés de capture du CO₂ par voie cryogénique, le froid aux plus basses températures est généralement issu de la détente de CO₂ liquide à une pression proche de son point triple et de sa vaporisation face au courant à refroidir.
- [0005] Ce CO₂ est le plus souvent issu de la dernière étape de purification du courant traité dont on a extrait le CO₂. En particulier, dans le cas d'une purification avancée, il provient de la cuve de la colonne à distiller. Le gaz de tête de la colonne est le plus souvent recyclé au compresseur du courant à purifier en amont de la séparation cryogénique ou évacué du procédé comme gaz résiduaire.
- [0006] Dans le cas d'une production de CO₂ liquide, le seul liquide soutiré est le liquide de cuve et aucun liquide n'est soutiré de la colonne à distiller à un point intermédiaire de la colonne
- [0007] Problème résolu par l'invention
- [0008] L'invention permet réduire la consommation énergétique liée à la distillation du CO₂ liquide en réduisant la quantité de gaz de rebouillage injecté en cuve de colonne à distiller.
- [0009] Description de l'invention
- [0010] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de distillation d'un mélange gazeux de CO₂ et au moins un composant plus léger que le CO₂ contenant les étapes suivantes :
- i. Refroidissement et condensation partielle ou totale du mélange gazeux afin d'obtenir un débit liquide enrichi en CO₂
 - ii. Envoi dans une partie supérieure d'une colonne de distillation du débit liquide

enrichi en CO₂ ou un débit liquide formé en enrichissant le débit liquide enrichi encore plus en CO₂ pour le séparer en un gaz enrichi en l'au moins un composant plus léger et appauvri en CO₂ en tête de la colonne et un liquide riche en CO₂ en cuve de la colonne, la colonne de distillation comprenant une partie supérieure et une partie inférieure, une tête et une cuve

- iii. Envoi d'un débit de gaz enrichi en CO₂ en cuve de la colonne afin de générer un courant ascendant dans la colonne
- iv. Extraction d'un courant gazeux appauvri en CO₂ en tête de la colonne
- v. Extraction d'un produit liquide riche en CO₂ en cuve de colonne
- vi. Extraction d'un courant de CO₂ liquide partiellement purifié à un niveau intermédiaire de la colonne au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne et au moins un plateau théorique au-dessus de la cuve de la colonne et
- vii. Vaporisation du courant extrait au niveau intermédiaire de la colonne par échange de chaleur avec le mélange gazeux qui se refroidit dans l'étape i).

[0011] Selon d'autres caractéristiques facultatives :

- le mélange gazeux est comprimé dans un compresseur en amont de l'étape i) pour produire le mélange gazeux à refroidir ;
- au moins une partie du courant vaporisé est comprimée dans le compresseur ;
- au moins une partie du courant gazeux appauvri en CO₂ se réchauffe contre le mélange gazeux pour le refroidir selon l'étape i) ;
- au moins une partie du courant gazeux appauvri en CO₂ est envoyée à l'air ;
- une partie du liquide riche en CO₂ se réchauffe contre le mélange gazeux pour le refroidir selon l'étape i) et puis est envoyé en cuve de la colonne, constituant le débit de gaz enrichi en CO₂ de l'étape iii) ;
- une partie des frigories nécessaires pour la distillation est fournie par un cycle fermé de réfrigération ;
- au moins une partie du courant vaporisé est comprimé dans un compresseur du cycle fermé de réfrigération ;
- le courant soutiré à un niveau intermédiaire est soutiré entre le premier et le N/2ème plateau théorique de la colonne, la colonne comprenant N plateaux théoriques, le premier étant en cuve de la colonne ;
- le Nième plateau théorique est en haut de la colonne ;
- le courant soutiré à un niveau intermédiaire est soutiré entre le N/4ème et le N/2ème plateau théorique de la colonne.

[0012] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de distillation d'un mélange gazeux de CO₂ et au moins un composant plus léger que le CO₂ comprenant :

- une colonne de distillation comprenant une partie supérieure et une partie in-

- férieure, une tête et une cuve ;
- un échangeur de chaleur pour refroidir et condenser partiellement ou totalement du mélange gazeux afin d'obtenir un débit liquide enrichi en CO₂ ;
 - des moyens pour envoyer dans une partie supérieure de la colonne de distillation du débit liquide enrichi en CO₂ ou d'un débit liquide formé en enrichissant le débit liquide enrichi encore plus en CO₂ pour le séparer en un gaz enrichi en l'au moins un composant plus léger et appauvri en CO₂ en tête de la colonne et un liquide riche en CO₂ en cuve de la colonne ;
 - des moyens pour envoyer un débit de gaz enrichi en CO₂ en cuve de la colonne afin de générer un courant ascendant dans la colonne ;
 - des moyens pour extraire d'un courant gazeux appauvri en CO₂ en tête de la colonne ;
 - des moyens pour extraire un produit liquide riche en CO₂ en cuve de colonne ;
 - des moyens pour extraire un courant de CO₂ liquide partiellement purifié à un niveau intermédiaire de la colonne au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne et au moins un plateau théorique au-dessus de la cuve de la colonne et
 - des moyens pour envoyer le courant extrait au niveau intermédiaire de la colonne à l'échangeur de chaleur pour le vaporiser par échange de chaleur indirect avec le mélange gazeux qui se refroidit dans l'étape i).

- [0013] L'invention concerne un procédé qui peut comprendre les caractéristiques suivantes :
- Injecter le CO₂ liquide à purifier dans la colonne à distiller
 - Rebouillir le liquide obtenu en cuve de colonne afin d'obtenir le CO₂ à la spécification requise
 - Extraire en intermédiaire de la colonne un courant de CO₂ liquide partiellement purifié
 - Vaporiser le courant de CO₂ liquide partiellement purifié (après détente ou non) contre le courant à traiter et/ou à liquéfier
 - Comprimer le courant de CO₂ gazeux partiellement purifié dans un compresseur de cycle de réfrigération et/ou dans le compresseur du courant à purifier en amont de la séparation cryogénique

- [0014] Cette configuration permet de diminuer la quantité de CO₂ vaporisé injecté en cuve de colonne car la quantité de liquide à purifier est réduite de l'action de l'extraction intermédiaire. Cela a pour conséquence la réduction de la quantité vaporisée au sein de la colonne et donc du débit de gaz de tête. Comme ce dernier est le plus souvent recyclé au compresseur du courant à purifier en amont de la séparation cryogénique, la consommation énergétique est alors réduite. Dans le cas où le gaz de tête de la colonne

est considéré comme un résidu et extrait de l'unité de capture, cela permet de réduire les pertes en CO₂ en tête de colonne augmentant le rendement de l'unité.

[0015] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure.

[0016] [Fig.1] illustre un procédé de distillation d'un mélange gazeux comprenant du CO₂ et au moins un composant plus léger par condensation partielle et distillation.

[0017] Un débit 5 d'un mélange gazeux comprend du CO₂ et au moins un composant plus léger que le CO₂ tel que l'oxygène, l'argon, l'azote, le monoxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène, l'éthane ou un autre hydrocarbure...

[0018] Ce débit 5 peut avoir été comprimé dans un compresseur C ou peut être disponible directement à la pression requise, sachant que la pression de distillation est nécessairement au-dessus de 5,2 bars. Le débit 5 se condense partiellement dans un échangeur de chaleur E, sort de l'échangeur et est séparé dans un séparateur de phases S1, formant un liquide 9 enrichi en CO₂ et appauvri en le composant plus léger et un gaz appauvri en CO₂ et enrichi en l'au moins un composant léger 7. Le liquide 9 est détendu dans une vanne V1 et envoyé entête d'une colonne de distillation K contenant des plateaux ou des garnissages pour favoriser l'échange de masse et de chaleur. Du fait de la détente dans la vanne, la pression du débit 5 sera légèrement supérieure à celle de la colonne K.

[0019] Si nécessaire une deuxième étape de condensation partielle peut suivre dans lequel le gaz 7 se condense partiellement dans l'échangeur de chaleur E et est envoyé à un deuxième séparateur de phases S2. Dans ce séparateur se forment un liquide 13 enrichi en CO₂ et appauvri en le composant plus léger et un gaz appauvri en CO₂ et enrichi en l'au moins un composant léger 11. Le liquide 13 est envoyé entête d'une colonne de distillation K, ici en se mélangeant au débit détendu dans la vanne V1 pour former un liquide 15 qui est détendu dans une vanne V2 en amont de la colonne K. Le gaz 11 se réchauffe dans l'échangeur de chaleur E.

[0020] Un gaz de tête 17 de la colonne K appauvri en CO₂ et enrichi en l'au moins un composant léger est réchauffé dans l'échangeur E pour refroidir le mélange et est envoyé se comprimer dans le compresseur C si présent.

[0021] Un liquide 19 est soutiré de la colonne au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne K et au moins un plateau théorique au-dessus de la cuve de la colonne K. Il est détendu dans la vanne V3 et se vaporise dans l'échangeur E avant d'être envoyé se comprimer dans le compresseur C si présent.

[0022] Ici le liquide 19 est illustré comme étant soutiré dans la partie supérieure de la colonne K. Toutefois, selon les calculs, une meilleure performance est obtenue en soutirant le liquide 19 dans la partie inférieure de la colonne, c'est à dire à un niveau intermédiaire entre le premier et le N/2ème plateau théorique de la colonne, la colonne comprenant N plateaux théoriques, le premier étant en cuve de la colonne.

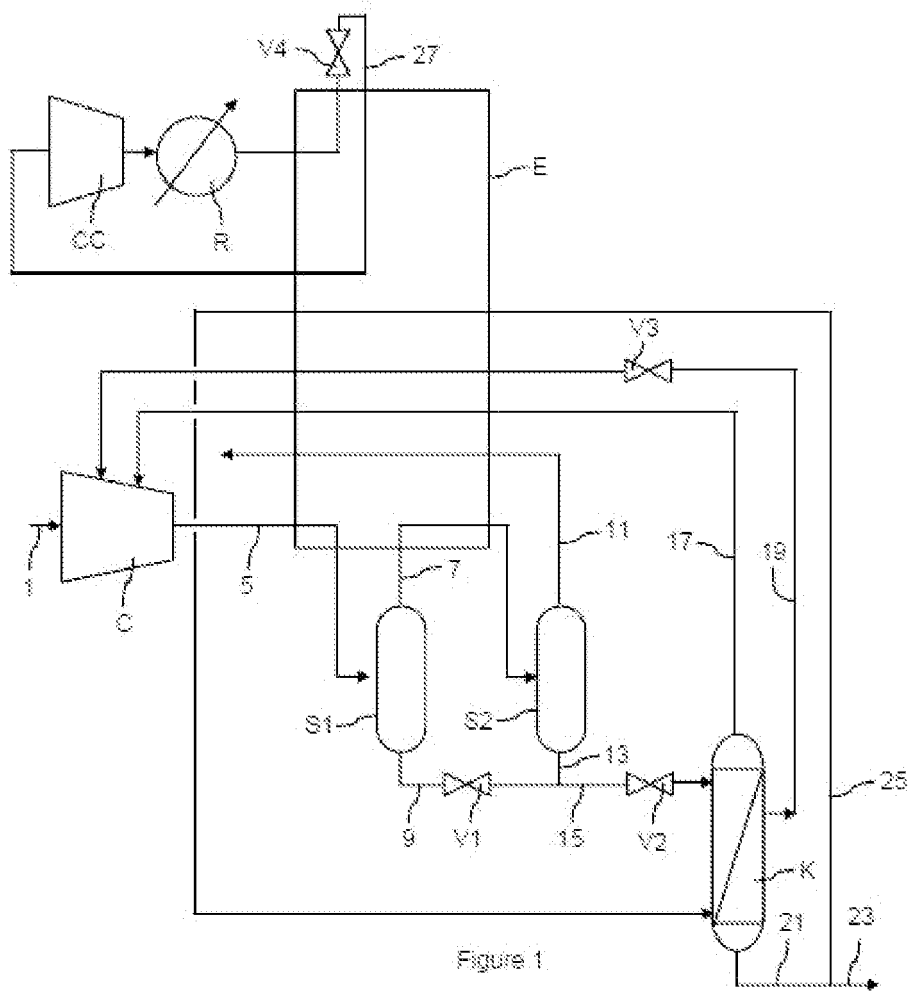
- [0023] Si la colonne comprend un nombre impair de plateau théorique, la valeur de $N/2$ est arrondi à un nombre entier vers le bas .
- [0024] De préférence le courant 19 soutiré à un niveau intermédiaire est soutiré entre le $N/4$ ème et le $N/2$ ème plateau théorique de la colonne.
- [0025] Si la colonne comprend un nombre impair de plateaux théoriques ou un nombre qui n'est pas un multiple de 4, la valeur de $N/2$ est arrondi à un nombre entier vers le bas et la valeur de $N/4$ à un nombre entier vers le haut .
- [0026] Un liquide 21 est soutiré en cuve de la colonne étant riche en CO_2 , donc contenant au moins 80% mol de CO_2 etc etc. Une partie 23 de ce liquide sert de produit liquide et le reste 25 se vaporise dans l'échangeur de chaleur E et est envoyé sous forme gazeuse en cuve de la colonne K pour fournir du rebouillage, sans avoir été refroidi dans l'échangeur de chaleur E.
- [0027] Des frigories pour le procédé peuvent être fournies par un circuit fermé de réfrigération, comprenant un compresseur de cycle CC et un refroidisseur R. Le fluide de cycle est de préférence du CO_2 .

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de distillation d'un mélange gazeux de CO₂ et au moins un composant plus léger que le CO₂ contenant les étapes suivantes :
- i. Refroidissement et condensation partielle ou totale du mélange gazeux (1, 5) afin d'obtenir un débit liquide (15) enrichi en CO₂
 - ii. Envoi dans une partie supérieure d'une colonne de distillation (K) du débit liquide enrichi en CO₂ ou un débit liquide formé en enrichissant le débit liquide enrichi encore plus en CO₂ pour le séparer en un gaz enrichi en l'au moins un composant plus léger et appauvri en CO₂ en tête de la colonne et un liquide riche en CO₂ en cuve de la colonne, la colonne de distillation comprenant une partie supérieure et une partie inférieure, une tête et une cuve
 - iii. Envoi d'un débit de gaz (25) enrichi en CO₂ en cuve de la colonne afin de générer un courant ascendant dans la colonne
 - iv. Extraction d'un courant gazeux (17) appauvri en CO₂ en tête de la colonne
 - v. Extraction d'un produit liquide (21) riche en CO₂ en cuve de colonne
 - vi. Extraction d'un courant de CO₂ liquide partiellement purifié (19) à un niveau intermédiaire de la colonne au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne et au moins un plateau théorique au-dessus de la cuve de la colonne et
 - vii. Vaporisation du courant extrait au niveau intermédiaire de la colonne par échange de chaleur avec le mélange gazeux qui se refroidit dans l'étape i).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange gazeux est comprimé dans un compresseur (C) en amont de l'étape i) pour produire le mélange gazeux (5) à refroidir.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2 dans lequel au moins une partie du courant vaporisé (19) est comprimée dans le compresseur (C).
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel au moins une partie du courant gazeux appauvri en CO₂ (17) se réchauffe contre le mélange

- gazeux (1,5) pour le refroidir selon l'étape i).
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel au moins une partie du courant gazeux appauvri en CO₂ (17) est envoyée à l'air.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie du liquide riche en CO₂ (25) se réchauffe contre le mélange gazeux (1,5) pour le refroidir selon l'étape i) et puis est envoyé en cuve de la colonne, constituant le débit de gaz enrichi en CO₂ de l'étape iii).
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie des frigories nécessaires pour la distillation est fournie par un cycle fermé de réfrigération (CC, R, V4, 27).
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7 dans lequel au moins une partie du courant vaporisé est comprimé dans un compresseur (CC) du cycle fermé de réfrigération.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le courant (19) soutiré à un niveau intermédiaire est soutiré entre le premier et le N/2^{ème} plateau théorique de la colonne (K), la colonne comprenant N plateaux théoriques, le premier étant en cuve de la colonne.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication précédente 9 dans lequel le courant (19) soutiré à un niveau intermédiaire est soutiré entre le N/4^{ème} et le N/2^{ème} plateau théorique de la colonne (K).

[Fig. 1]



ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211747 FA 911986**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-05-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011296867 A1	08-12-2011	AU 2011261670 A1	10-01-2013
		CA 2800699 A1	08-12-2011
		CN 102933273 A	13-02-2013
		EP 2575996 A1	10-04-2013
		JP 5909227 B2	26-04-2016
		JP 2013532270 A	15-08-2013
		KR 20130113956 A	16-10-2013
		MY 160789 A	15-03-2017
		RU 2012157726 A	20-07-2014
		TW 201143869 A	16-12-2011
		US 2011296867 A1	08-12-2011
		WO 2011153087 A1	08-12-2011
		ZA 201209179 B	28-08-2013
US 2021396465 A1	23-12-2021	CA 3118292 A1	07-05-2020
		US 2021396465 A1	23-12-2021
		WO 2020092806 A1	07-05-2020
WO 2022184794 A1	09-09-2022	FR 3120429 A1	09-09-2022
		WO 2022184794 A1	09-09-2022
CN 214620294 U	05-11-2021	AUCUN	
JP H04359785 A	14-12-1992	AUCUN	