



(11) **EP 2 104 825 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.08.2018 Bulletin 2018/33

(51) Int Cl.:
F25J 3/04 ^(2006.01) **F25J 3/02** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **07871966.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2007/052552

(22) Date de dépôt: **18.12.2007**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2008/084167 (17.07.2008 Gazette 2008/29)

(54) **PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION D'UN MELANGE GAZEUX PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE**

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR TRENNUNG EINER GASMISCHUNG DURCH KRYOGENE DESTILLATION

METHOD AND DEVICE FOR SEPARATING A GAS MIXTURE BY CRYOGENIC DISTILLATION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorité: **22.12.2006 FR 0655924**

(43) Date de publication de la demande:
30.09.2009 Bulletin 2009/40

(73) Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour
l'Etude
et l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **LE BIHAN, Hervé**
F-94370 Sucy-en-Brie (FR)
• **PEYRON, Jean-Marc**
F-94000 Creteil (FR)

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan et al**
L'Air Liquide SA
Direction de la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 849 172 FR-A- 2 896 860
US-A- 5 406 800 US-A- 6 073 463
US-A1- 2002 108 377 US-B1- 6 351 968

EP 2 104 825 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé et appareil de séparation d'un mélange gazeux par distillation cryogénique, en particulier à un procédé et appareil de séparation d'air par distillation cryogénique.

[0002] Les deux bouteilles des épurations du mélange gazeux destiné à un appareil de séparation cryogénique fonctionnent de façon cyclique entre phases adsorption en haute pression et régénération en basse pression. La transition entre régénération et adsorption nécessite donc une pressurisation de la bouteille avec du gaz d'alimentation de la boîte froide. Ce supplément de débit doit être fourni par le compresseur d'air principal pour les unités de séparation d'air. Ceci oblige donc à dimensionner ce compresseur pour le débit nominal augmenté de ce débit de pressurisation des bouteilles.

[0003] Pour les unités de séparation d'air sans production d'argon, on peut accepter que la pressurisation des bouteilles se fasse au détriment du débit d'alimentation de la boîte froide sans gros problème de stabilité pour les colonnes.

[0004] Pour les unités de séparation avec production d'argon, la perturbation de débit est trop sévère pour ne pas spécifier le compresseur sans ce débit additionnel.

[0005] Il est connu de compenser la réduction du débit d'air, en régulant les débits de liquide de reflux (US-A-6073463).

[0006] Le dispositif selon la présente invention peut compenser le manque de débit injecté vers les colonnes sans spécification de débit additionnel sur le compresseur d'air principal. Ceci permet une diminution du prix de la machine, une plus grande flexibilité et une meilleure optimisation énergétique de la machine.

[0007] Le système se compose d'une capacité de liquide cryogénique avec un vaporiseur de fond de cuve.

[0008] Une capacité est une enceinte ne contenant aucun plateau ou garnissage.

[0009] Un liquide cryogénique est un liquide à une température inférieure à 200K.

[0010] US-A-5406800 et US-B1-6351968 décrivent des appareils selon le préambule de la revendication 1.

[0011] Selon un objet de l'invention, il est prévu un appareil de distillation cryogénique d'un mélange gazeux comprenant un appareil d'épuration pour épurer le mélange gazeux dans un système à plusieurs bouteilles d'adsorbant, opérant selon un cycle comprenant une phase de pressurisation, un système de colonnes, une capacité, des moyens pour envoyer un liquide cryogénique à la capacité uniquement en dehors d'une phase de pressurisation, de préférence de toute phase de pressurisation, des moyens pour envoyer du liquide vaporisé de la capacité à une colonne du système uniquement pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation, un vaporiseur dans la capacité pour vaporiser le liquide contenu, et des moyens pour envoyer un gaz calorigène au vaporiseur et des moyens pour soutirer du liquide de la

capacité caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour envoyer le gaz calorigène liquéfié dans le vaporiseur à la capacité.

[0012] Selon d'autres aspects de l'invention :

- le liquide cryogénique est constitué par une partie du mélange gazeux liquéfié et/ou le gaz calorigène est constitué par une partie du mélange gazeux ;
- l'appareil comprend des moyens pour envoyer un liquide de la capacité à une (la) colonne du système de colonnes.

[0013] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de distillation cryogénique d'un mélange gazeux dans un appareil selon une des revendications d'appareil dans lequel uniquement pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation, on envoie un gaz de la capacité à une colonne du système de colonnes et uniquement en dehors d'une, de préférence, de toute, période de pressurisation, on remplit la capacité de liquide.

[0014] Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- en dehors d'une période de pressurisation, on condense au moins une partie du mélange gazeux dans un vaporiseur de cuve de la capacité et éventuellement on envoie le mélange gazeux liquéfié à la capacité ;
- le mélange gazeux est de l'air ;
- le système de colonnes comprend au moins une double colonne avec une colonne moyenne pression et une colonne basse pression reliées thermiquement entre elles et dans lequel pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation, on envoie de l'air de la capacité à la colonne moyenne pression ;
- on envoie de l'air de la capacité à la colonne moyenne pression, jusqu'à ce que la pression de la capacité atteigne la pression de la colonne moyenne pression ;
- on envoie un gaz de la capacité à une colonne du système de colonnes uniquement pendant la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation ;
- la pression maximale de la capacité est d'entre 15 et 40 bars, de préférence entre 20 et 30 bars et/ou la pression minimale est entre 4 et 10 bars.

[0015] L'invention sera décrite en plus de détail en se référant à la figure qui illustre un appareil de séparation d'air selon l'invention.

[0016] L'appareil de séparation d'air comprend une double colonne classique composée de trois colonnes, une colonne moyenne pression MP et une colonne basse pression BP, les deux étant reliées thermiquement entre elles par un rebouilleur R1, et une colonne argon AR. Les conduites de reflux entre les deux colonnes sont bien connues dans l'art et ne seront ni décrites ni illustrées.

[0017] L'appareil comprend également une capacité 15, un séparateur de phases 17 et une ligne d'échange principale 5. Les sous-refroidisseurs n'ont pas été illustrés.

[0018] L'appareil produit de la colonne basse pression un débit riche en oxygène et un débit riche en azote, l'un et/ou l'autre pouvant servir de produit final sous forme liquide et/ou gazeuse.

[0019] De l'air 1 épuré dans une unité d'épuration A comprenant des bouteilles d'adsorbant a été comprimé à une pression légèrement supérieure à celle de la colonne moyenne pression MP.

[0020] Cet air est divisé en deux parties 5,7. La partie 5 à la pression légèrement supérieure à celle de la colonne moyenne pression MP se refroidit dans la ligne d'échange E01 et est envoyé sous forme gazeuse vers la colonne moyenne pression MP.

[0021] La partie 7 est surpressée dans un surpresseur BAC à une pression intermédiaire et ensuite surpressée de nouveau dans un surpresseur D01C entraîné par la turbine D01.

[0022] Le débit 7 se retrouve ainsi à une haute pression, est refroidi et envoyé au bout chaud de la ligne d'échange E01 où il se refroidit partiellement avant être divisé en deux fractions 11,16 en permanence voire trois fractions 4,11,16 juste avant et/ou pendant la phase de remplissage. La fraction 11 est détendue dans la turbine D01 pour fournir la grande majorité des frigories nécessaires à l'appareil. Détendue à la moyenne pression, la fraction 11 rejoint la fraction 5 pour former le débit 13 qui est envoyé à la colonne moyenne pression MP.

[0023] La fraction 16 poursuit son refroidissement dans la ligne d'échange E01 jusqu'au bout froid, fournissant éventuellement des frigories pour la vaporisation d'un liquide produit par la double colonne (non-illustré). En dehors de la phase de remplissage de la capacité, tout l'air liquéfié ainsi formé est envoyé à travers la vanne V21 à la colonne moyenne pression comme débit 21. Evidemment le débit 13 peut être divisé et envoyé aux deux colonnes.

[0024] Il y a au moins deux phases de fonctionnement dans le procédé selon l'invention :

Selon une première phase, la capacité 15 contient de l'air liquéfié à une pression élevée (par exemple 25 bar abs) à sa température d'ébullition. Quand la pressurisation des bouteilles de l'appareil d'épuration A commence, pour durer ensuite environ 6 minutes, on ouvre le circuit 2 en ouvrant la vanne V2 pour alimenter la colonne moyenne pression MP en air gazeux pour compenser la réduction du débit d'alimentation des colonnes comme une partie du débit est requise pour la pressurisation des bouteilles. La pression dans la capacité 15 diminue avec vaporisation de liquide, la chaleur nécessaire étant fournie par le sous-refroidissement de la totalité du liquide disponible dans la capacité. La pression de la capacité 15 diminue jusqu'à la pression de la colonne moyenne pression MP. La quantité de liquide vaporisée et fournie à la colonne moyenne pression correspond à la quantité

de gaz nécessaire pour pressuriser la bouteille d'épuration. Au final, le liquide restant est à la température d'ébullition à la pression de la colonne moyenne pression MP.

[0025] Pendant cette phase, les vannes V19, V29 sont fermées et la capacité 15 n'est pas alimentée en air.

[0026] Un circuit de purge 3 assure la déconcentration permanente des impuretés de la capacité à travers la vanne V3 qui envoie la purge vers le liquide riche de cuve provenant de la colonne moyenne pression MP.

[0027] Selon une deuxième phase, pendant la régénération des bouteilles (qui dure environ 140 minutes) : on effectue le remplissage de la capacité 15, on prend de l'air plus chaud 4 à l'entrée d'une turbine D01 à une pression supérieure à la pression haute finale de la capacité et on le condense dans la capacité 15, grâce au vaporiseur de cuve R2, le liquide de la capacité étant plus froid que l'air à l'entrée de la turbine D01. Cela permet de monter en pression la capacité à 25 bar et de la remplir la capacité 15 de liquide. Le système s'arrête naturellement quand la température du liquide de la capacité 15 est proche de la température à l'entrée de la turbine D01. Un petit appoint d'air liquide (circuit 4) est produit en liquéfiant de l'air dans le vaporiseur R2. Ce liquide est ensuite envoyé à un séparateur de phases 17 et le liquide est envoyé par la conduite 29 à travers la vanne V29 en tête de la capacité 15 pour compléter le niveau de la capacité, ce liquide provenant du vaporiseur R2 étant plus froid que le liquide dans la capacité. Le vaporiseur de cuve R2 assurera la mise à la température d'équilibre de ce liquide. Un circuit de purge 3 assure la déconcentration permanente des impuretés de la capacité à travers la vanne V3 qui envoie la purge vers le liquide riche de cuve provenant de la colonne moyenne pression MP. Ce liquide riche est ensuite vaporisé dans le condenseur de tête de la colonne argon AR.

[0028] Cette phase de remplissage peut se faire en remplissant directement avec de l'air liquide haute pression 16,19 venant du bout froid de l'échangeur principal E01 comme illustré, soit en prenant un fluide à point intermédiaire dans l'échangeur principal afin d'avoir la bonne température d'équilibre de la pression finale de la capacité, soit sous refroidi (il sera alors réchauffé par un échangeur de cuve comme décrit précédemment).

[0029] Ce dispositif peut être appliqué également sur les boîtes froides de séparation par distillation de mélange ayant pour composants principaux de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Pour compenser les baisses de teneur de monoxyde de carbone lors des inversions d'épuration, on peut déstocker du débit de monoxyde de carbone vers l'aspiration du compresseur de monoxyde de carbone ou déstocker le débit de gaz de synthèse pour stabiliser les alimentations en gaz de la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane.

[0030] Comme la capacité reste à l'intérieur de la boîte froide, le risque d'épandage de monoxyde de carbone liquide est supprimé.

[0031] De manière générale, l'invention peut être appliquée sur toute boîte froide cryogénique précédée

d'une épuration pour stabiliser un quelconque débit froid alimentant ou produit par les colonnes cryogéniques.

Revendications

1. Appareil de distillation cryogénique d'un mélange gazeux (1) comprenant un appareil d'épuration (A) pour épurer le mélange gazeux dans un système à plusieurs bouteilles d'adsorbant opérant selon un cycle comprenant une phase de pressurisation, un système de colonnes (MP,LP,AR), une capacité (15), des moyens pour envoyer un liquide cryogénique (19,V19,29,V29) à la capacité uniquement en dehors d'une phase de pressurisation, des moyens pour envoyer du liquide vaporisé (2,V2) de la capacité à une colonne (MP) du système uniquement pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation, un vaporiseur (R2) dans la capacité pour vaporiser le liquide contenu et des moyens pour envoyer un gaz calorigène (4) au vaporiseur et des moyens pour soutirer du liquide (3) de la capacité **caractérisé en ce qu'il** comprend des moyens (29,V29) pour envoyer le gaz calorigène liquéfié dans le vaporiseur à la capacité.
2. Appareil selon la revendication 1 dans lequel le liquide cryogénique est constitué par une partie du mélange gazeux liquéfié et/ou le gaz calorigène est constitué par une partie du mélange gazeux.
3. Appareil selon l'une des revendications précédentes comprenant des moyens pour envoyer un liquide de la capacité à une ou la colonne (AR) du système de colonnes.
4. Procédé de distillation cryogénique d'un mélange gazeux dans un appareil selon l'une des revendications précédentes dans lequel uniquement pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles de l'unité d'épuration (A) est en phase de pressurisation, on envoie le liquide vaporisé (2) de la capacité (15) à une colonne (MP) du système de colonnes et uniquement en dehors d'une période de pressurisation, on remplit la capacité de liquide.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel, en dehors d'une période de pressurisation, on condense au moins une partie du mélange gazeux dans un vaporiseur de cuve (R2) de la capacité et éventuellement on envoie le mélange gazeux liquéfié à la capacité.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 dans lequel le mélange gazeux est de l'air.
7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le sys-

tème de colonnes comprend au moins une double colonne avec une colonne moyenne pression (MP) et une colonne basse pression (BP) reliées thermiquement entre elles et dans lequel pendant au moins une partie de la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation, on envoie de l'air de la capacité (15) à la colonne moyenne pression (MP).

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel on envoie de l'air de la capacité (15) à la colonne moyenne pression (MP), jusqu'à ce que la pression de la capacité atteigne substantiellement la pression de la colonne moyenne pression.
9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8 dans lequel on envoie le liquide vaporisé (2) de la capacité (15) à une colonne (MP) du système de colonnes uniquement pendant la période dans laquelle l'une des bouteilles est en phase de pressurisation.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kryogenen Destillation eines Gasgemischs (1), umfassend eine Reinigungsvorrichtung (A), um das Gasgemisch in einem System aus mehreren Adsorberflaschen zu reinigen, das gemäß einem Zyklus arbeitet, umfassend eine Druckbeaufschlagungsphase, ein Säulensystem (MP, LP, AR), eine Kapazität (15), Mittel, um eine kryogene Flüssigkeit (19, V19, 29, V29) zu der Kapazität nur außerhalb einer Druckbeaufschlagungsphase zu schicken, Mittel, um verdampfte Flüssigkeit (2, V2) von der Kapazität zu einer Säule (MP) des Systems nur während mindestens eines Teils des Zeitraums zu schicken, in dem eine der Flaschen in Druckbeaufschlagungsphase ist, einen Verdampfer (R2) in der Kapazität, um die enthaltende Flüssigkeit zu verdampfen, und Mittel, um ein wärmeführendes Gas (4) zu dem Verdampfer zu schicken und Mittel, um Flüssigkeit (3) aus der Kapazität abziehen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Mittel (29, V29) umfasst, um das verflüssigte wärmeführende Gas in dem Verdampfer zu der Kapazität zu schicken.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die kryogene Flüssigkeit von einem Teil des verflüssigten Gasgemischs gebildet ist und/oder das wärmeführende Gas von einem Teil des Gasgemischs gebildet ist.
3. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend Mittel, um eine Flüssigkeit von der Kapazität zu einer oder zu der Säule (AR) des Säulensystems zu schicken.
4. Verfahren zur kryogenen Destillation eines Gasgemischs in einer Vorrichtung nach einem der voran-

gehenden Ansprüche, wobei nur während mindestens eines Teils des Zeitraums, in dem eine der Flaschen der Reinigungseinheit (A) in Druckbeaufschlagungsphase ist, die verdampfte Flüssigkeit (2) von der Kapazität (15) zu einer Säule (MP) des Säulensystems geschickt wird und nur außerhalb eines Druckbeaufschlagungszeitraums die Kapazität mit Flüssigkeit gefüllt wird.

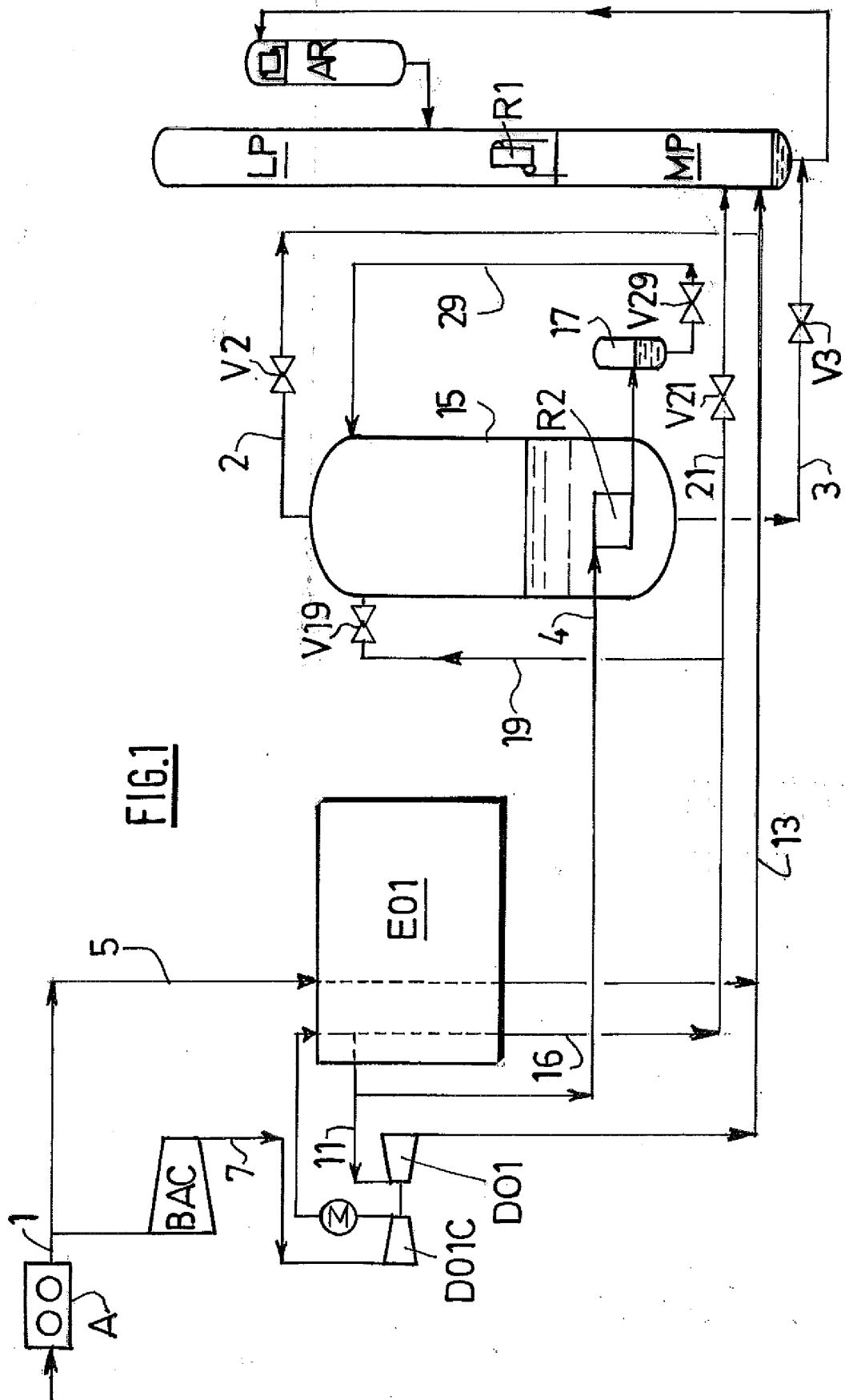
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei, außerhalb eines Druckbeaufschlagungszeitraums, mindestens ein Teil des Gasgemischs in einem Kesselverdampfer (R2) der Kapazität kondensiert wird und das verflüssigte Gasgemisch eventuell zu der Kapazität geschickt wird. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das Gasgemisch Luft ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Säulensystem mindestens eine doppelte Säule mit einer Mitteldrucksäule (MP) und einer Niederdrucksäule (BP) umfasst, die thermisch miteinander verbunden sind und wobei während mindestens eines Teils des Zeitraums, in dem eine der Flaschen in Druckbeaufschlagungsphase ist, Luft von der Kapazität (15) zu der Mitteldrucksäule (MP) geschickt wird. 20
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei Luft von der Kapazität (15) zu der Mitteldrucksäule (MP) geschickt wird, bis der Druck der Kapazität substantiell den Druck der Mitteldrucksäule erreicht. 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die verdampfte Flüssigkeit (2) von der Kapazität (15) zu einer Säule (MP) des Säulensystems nur während des Zeitraums geschickt wird, in dem eine der Flaschen in Druckbeaufschlagungsphase ist. 30

Claims

1. An apparatus for cryogenic distillation of a gaseous mixture (1) comprising a purification unit (A) for purifying the gaseous mixture in a system with multiple adsorbent cylinders operating according to a cycle comprising a pressurising phase, a system of columns (MP, AR, LP), a capacity (15), means for sending a cryogenic liquid (19, V19, 29, V29) into the capacity, only outside a pressurisation phase, means for sending the vaporised liquid (2, V2) from the capacity to a column (MP) of the system only during at least part of the period in which one of the bottles is in pressurisation phase, a vaporiser (R2) into the capacity to vaporise the liquid content, and means for sending a calorogenic gas (4) to the vaporiser and means for withdrawing liquid (3) from the capacity characterised in that it comprises means (29, V29) 45

to send the liquified calorogenic gas into the vaporiser to the capacity.

2. An apparatus according to claim 1 wherein the cryogenic liquid is formed by a portion of the liquefied gaseous mixture and/or the calorogenic gas is formed by a part of the gaseous mixture. 5
3. An apparatus according to one of the preceding claims comprising means for sending the liquid from the capacity to a/the column (AR) of the column system. 10
4. A cryogenic distillation process of a gaseous mixture in an apparatus according to one of the preceding claims wherein only during at least part of the period in which one of the bottles of the purification unit (A) is in pressurisation phase, the vaporised liquid (2) is sent from a capacity (15) to a column (MP) of the system of columns and only outside of a period of pressurisation, the capacity is filled with liquid. 15
5. A process according to claim 4 wherein, outside of a period of pressurisation, at least part of the gaseous mixture is condensed into a sump vaporiser (R2) from the capacity and optionally the liquefied gaseous mixture is sent to the capacity. 20
6. A process according to one of claims 4 or 5 wherein the gaseous mixture is air. 25
7. A process according to claim 6 wherein the column system comprises at least one double column with a medium-pressure column (MP) and a low-pressure column (BP) thermally connected to each other and wherein during at least a portion of the period wherein one of the bottles is in the pressurising phase, air from the capacity (15) is sent to the medium-pressure column (MP). 30
8. A process according to claim 7 wherein air is sent from the capacity (15) to the medium-pressure column (MP), until the pressure of the capacity substantially reaches the pressure of the medium-pressure column. 35
9. A process according to one of claims 4 to 8 wherein vaporised liquid (2) is sent from the capacity (15) to a column (MP) of the column system only during the period in which one of the bottles is in pressurisation phase. 40



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 6073463 A [0005]
- US 5406800 A [0010]
- US 6351968 B1 [0010]