

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/107688 A2

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

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/02 (2006.01) F25J 3/08 (2006.01)
F25J 3/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050269
- (22) Date de dépôt international :
8 février 2012 (08.02.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1151013 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) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : 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)

[Suite sur la page suivante]

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

(54) Titre : PROCÉDÉ ET APPAREIL DE SÉPARATION CRYOGÉNIQUE D'UN DÉBIT RICHE EN MÉTHANE

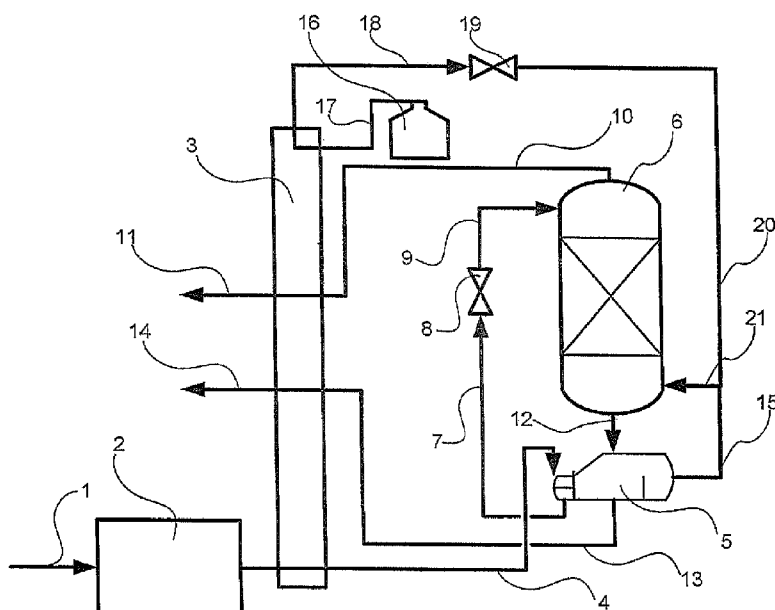


Figure 2

(57) Abstract : In a process for the cryogenic separation of a methane-rich feed stream containing between 3 and 35% of oxygen and also 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 nitrogen-rich stream (20, 21) is sent to the column.

(57) Abrégé : Dans un procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant entre 3 et 35% d'oxygène et aussi 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 envoie un débit riche en azote (20,21) à la colonne.

WO 2012/107688 A2

Publiée :

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

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 de l'art.

Quelques remarques concernant la présence d'oxygène dans le gaz
25 naturel se trouvent dans US-A-2006/0043000. Le pourcentage d'oxygène dans le gaz naturel ne dépasse pas 0,1% d'après d'autres sources.

La séparation de CO₂ et de CH₄ se fait préférentiellement 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
30 des exigences de pureté pointues pour l'injection du biogaz dans le réseau de gaz 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

inconvenients 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.

Or, avec la présence d'oxygène dans le mélange à séparer, le problème d'inflammabilité du binaire méthane – oxygène se pose suite à la 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.

Ce problème n'a pas été abordé dans l'art antérieur, comme on voit de US-A-2519955 où on va jusqu'à introduire délibérément un gaz contenant de l'oxygène (de l'air) dans une colonne de distillation de gaz naturel dépourvu d'oxygène.

Un désoxygénateur catalytique pourrait résoudre cette problématique mais engendre d'autres problèmes comme l'ajout d'un élément supplémentaire 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.

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 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 fixée est un enrichissement de la composition en azote comme c'est tracé avec la ligne en pointillé.

Selon l'invention, un enrichissement en azote est réalisé en rajoutant un débit riche en azote dans la colonne de distillation. Il est important d'injecter l'azote dans la partie inférieure de la colonne pour éviter la zone d'inflammabilité à travers toute la colonne.

5 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
10 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,
- iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en oxygène par rapport au débit d'alimentation, et
- 15 v) on envoie un débit gazeux riche en azote, provenant d'une source extérieure à une partie inférieure de la colonne de distillation pour participer à la distillation

caractérisé en ce que le débit d'alimentation contient entre 3 et 35% d'oxygène.

20 Selon d'autres caractéristiques optionnelles :

- 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 d'oxygène ;
- le débit d'alimentation contient entre 3 et 35% d'azote ;
- 25 - le débit riche en azote contient au moins 90% d'azote, voire au moins 95% d'azote ;
- le débit riche en azote est envoyé en cuve de la colonne de distillation ;
- le débit d'alimentation est envoyé à un condenseur-rebouilleur où il
30 vaporise partiellement le liquide de cuve pour former un gaz vaporisé, le débit d'alimentation totalement ou partiellement liquéfié est envoyé du condenseur-rebouilleur à la colonne et le gaz vaporisé est mélangé avec le débit riche en azote ;

- on vaporise un débit liquide riche en azote par échange de chaleur avec le débit d'alimentation pour produire le débit gazeux riche en azote ;
- le débit d'alimentation contient moins que 10% d'oxygène.

5 Selon un autre objet 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,
- 10 ii) un condenseur-rebouilleur,
- iii) une colonne de distillation et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit refroidi au condenseur-rebouilleur,
- iv) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et pour
15 l'envoyer au condenseur-rebouilleur,
- v) des moyens pour soutirer du condenseur-rebouilleur un liquide riche en méthane et pour l'envoyer à l'échangeur,
- vi) des moyens pour soutirer du condenseur-rebouilleur un gaz riche en méthane et pour le renvoyer en cuve de la colonne,
- 20 vii) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation, et
- viii) des moyens pour envoyer un liquide riche en azote se vaporiser dans l'échangeur et des moyens pour envoyer le débit gazeux riche
25 en azote ainsi formé à une partie inférieure de la colonne mélangé avec le gaz riche en méthane pour participer à la distillation.

L'appareil peut comprendre un stockage du liquide riche en azote relié aux moyens pour envoyer le liquide se vaporiser dans l'échangeur.

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

Un débit de gaz d'alimentation 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 désulfuration et pour

éliminer le dioxyde de carbone qu'il contient par perméation et/ou par adsorption dans une unité de traitement 2, de sorte qu'il ne contient substantiellement 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 3% d'oxygène. Ce gaz d'alimentation 4 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 et 15 bars. Le gaz 4 est envoyé à un condenseur-rebouilleur de cuve 5 d'une simple colonne de distillation 6. Le gaz se refroidit dans le condenseur-rebouilleur 5 et est au moins partiellement condensé, tout en chauffant la cuve de la colonne 6. Le fluide produit 7 en condensant le gaz 4 est détendu dans une vanne 8 à une pression entre 1,1 et 5 bars abs. puis envoyé en tête de la colonne 6 comme liquide 9. La température du liquide 9 doit être supérieure à 90,7K pour éviter le risque de solidifier le méthane.

Ce liquide se sépare ensuite dans la colonne 6 pour former un gaz de tête 10 contenant 84% d'azote et 5% d'oxygène. Ce gaz 10 se réchauffe dans l'échangeur 3 pour former le gaz résiduaire 11. Le liquide de cuve 12 de la colonne 6 est soutiré avec une composition de moins de 100ppm d'oxygène, des traces d'azote et le reste étant du méthane. Le liquide de cuve 12 est envoyé au rebouilleur de cuve 5 où il se vaporise partiellement. Le gaz formé 15 est renvoyé à la cuve de la colonne par la conduite 21. Le liquide de cuve restant 13 se vaporise dans l'échangeur 3 pour former un produit de méthane gazeux pur 14.

Un stockage d'azote liquide 16 est relié à l'échangeur 3 par une conduite 17 pour vaporiser l'azote liquide. L'azote vaporisé 18 est envoyé par une vanne de détente 19 et la conduite 20 à la cuve de la colonne 6, mélangé avec le méthane vaporisé 15 provenant du rebouilleur 5. L'azote vaporisé contient au moins 90% d'azote, voire au moins 95% d'azote. Le fait de mélanger l'azote avec le méthane vaporisé permet de mieux disperser l'azote dans la colonne et d'éviter la formation de « poches » inflammables.

Pour démarrer la colonne 6, le stockage 16 contenant l'azote liquide pour permettre d'inerté la colonne.

L'azote 20 peut également provenir d'un appareil de séparation d'air produisant de l'azote gazeux ou d'un réseau d'azote gazeux. Sinon de l'azote

liquide d'un appareil de séparation d'air peut se vaporiser dans l'échangeur 3 pour fournir le gaz 20.

Le gaz d'alimentation peut contenir jusqu'à 10% d'oxygène ou jusqu'à 5% d'oxygène.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation (4) 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 (6),
 - 10 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,
 - iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en oxygène par rapport au débit d'alimentation, et
 - v) on envoie un débit gazeux riche en azote, provenant d'une source
 - 15 extérieure (16) à une partie inférieure de la colonne de distillation pour participer à la distillation
- caractérisé en ce que le débit d'alimentation contient entre 3 et 35% d'oxygène.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le débit d'alimentation (4) contient entre 65 et 97% de méthane.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le débit d'alimentation (4) contient entre 3 et 35% en total d'azote et d'oxygène.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le débit d'alimentation (4) contient entre 3 et 35% d'azote.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le
- 30 débit riche en azote (20,21) contient au moins 90% d'azote, voire au moins 95% d'azote.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le débit riche en azote (20, 1) est envoyé en cuve de la colonne de distillation (6).

5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le débit d'alimentation est envoyé à un condenseur-rebouilleur (5) où il vaporise partiellement le liquide de cuve pour former un gaz vaporisé, le débit d'alimentation totalement ou partiellement liquéfié est envoyé du condenseur-rebouilleur à la colonne et le gaz vaporisé est mélangé avec le débit riche en
10 azote.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on vaporise un débit liquide riche en azote par échange de chaleur avec le débit d'alimentation pour produire le débit gazeux riche en azote.
15

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation contient moins que 10% d'oxygène.

10. Appareil de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche
20 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 pour produire un débit refroidi,
- ii) un condenseur-rebouilleur (5),
- iii) une colonne de distillation (6) et des moyens pour envoyer au
25 moins une partie du débit refroidi au condenseur-rebouilleur,
- iv) des moyens (12) pour soutirer de la colonne de distillation un liquide enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et pour l'envoyer au condenseur-rebouilleur,
- v) des moyens pour soutirer du condenseur-rebouilleur un liquide
30 riche en méthane et pour l'envoyer à l'échangeur,
- vi) des moyens pour soutirer du condenseur-rebouilleur un gaz riche en méthane et pour le renvoyer en cuve de la colonne,

- vii) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit (19) enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation, et
 - viii) des moyens pour envoyer un liquide riche en azote se vaporiser dans l'échangeur (3) et des moyens pour envoyer le débit gazeux riche en azote ainsi formé à une partie inférieure de la colonne (6) mélangé avec le gaz riche en méthane pour participer à la distillation.
- 5
- 10 11. Appareil selon la revendication 10, comprenant un stockage (16) du liquide riche en azote relié aux moyens pour envoyer le liquide se vaporiser dans l'échangeur.

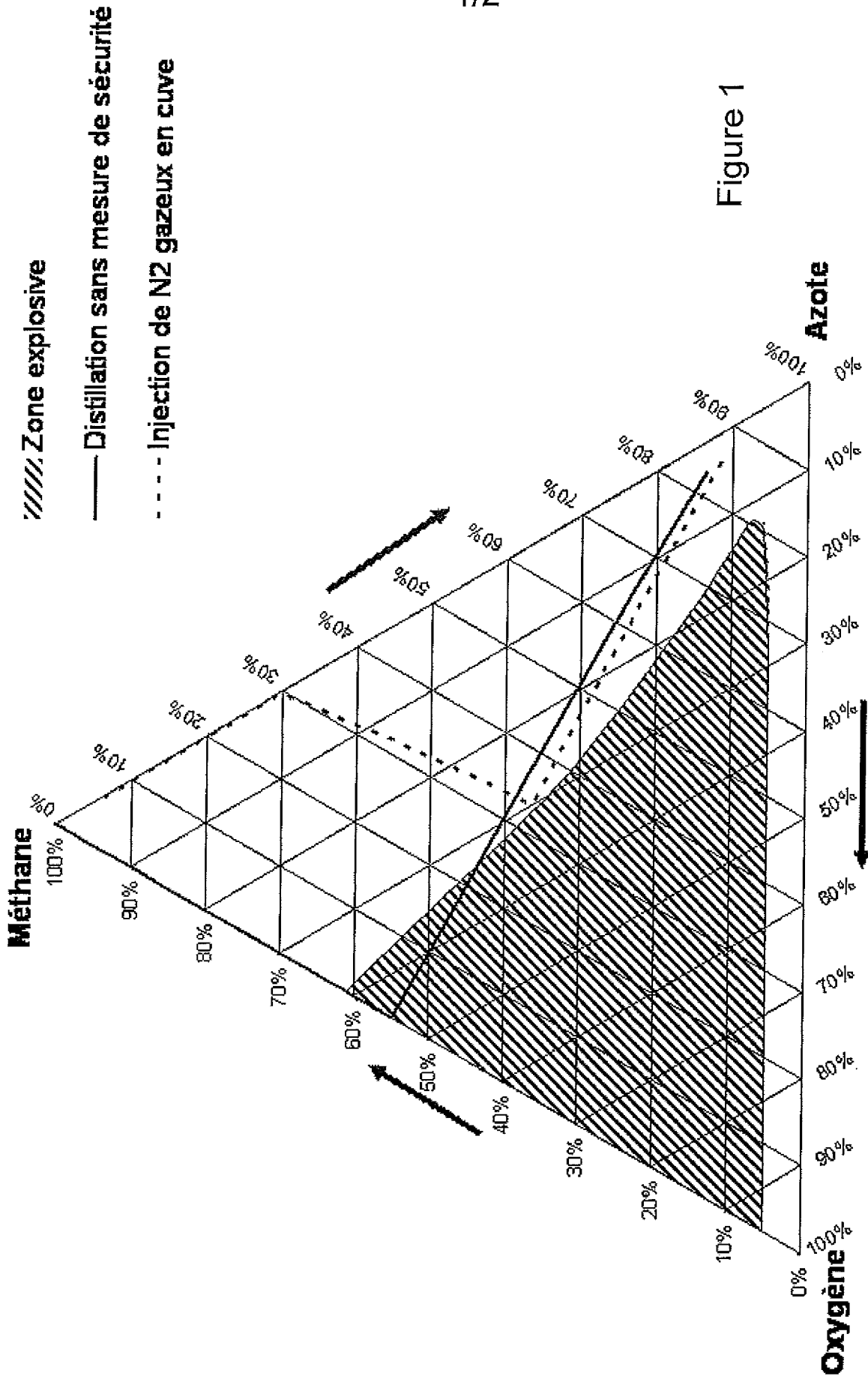


Figure 1

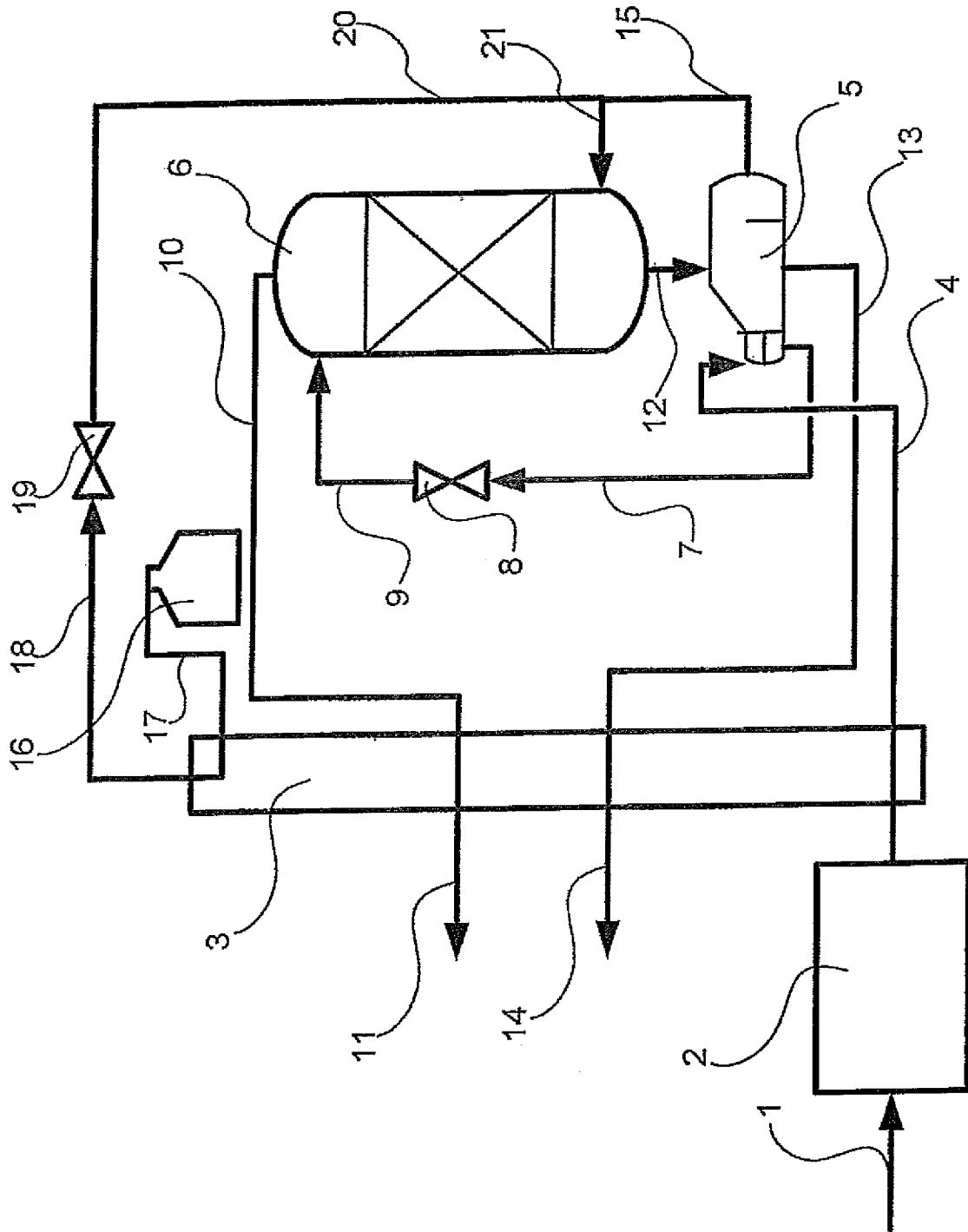


Figure 2