

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 960 444

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

10 54189

51 Int Cl⁸ : B 01 D 53/047 (2006.01), B 01 D 3/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.05.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.12.11 Bulletin 11/48.

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 :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-
DES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR.

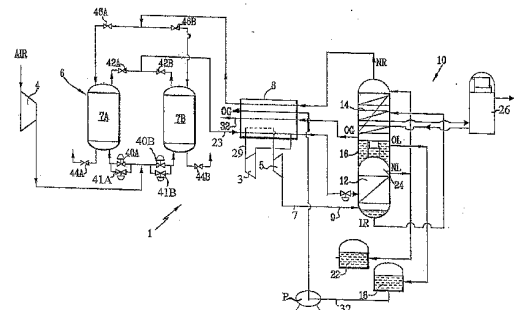
72 Inventeur(s) : DOS SANTOS BENEDICTE, LE BOT
PATRICK et PORTIER MARIE.

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

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54 PROCEDE D'EPURATION D'AIR PAR ADSORPTION.

57 Dans un procédé d'épuration d'air, l'air à épurer est
préalablement comprimé dans un compresseur (4), épuré
au moyen d'au moins deux adsorbants (7A, 7B) qui suivent
chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase
d'adsorption, à une haute pression du cycle (P_{ads}), et une
phase de régénération se terminant par une repressurisa-
tion de l'adsorbant, et un débit d'air non-épuré provenant du
compresseur sert à pressuriser l'adsorbant terminant sa
phase de régénération.



FR 2 960 444 - A1



La présente invention concerne un procédé d'épuration d'air par adsorption au moyen d'au moins deux adsorbants qui suivent chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase d'adsorption, à une pression du cycle, et une phase de régénération se terminant par une pressurisation de l'adsorbant. Elle s'applique à l'épuration d'air destiné principalement à la
5 séparation d'air par distillation, notamment destiné à produire de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou de l'argon.

Les pressions dont il est question ici sont des pressions absolues.

Dans ce type d'installation, la distillation de l'air, préalablement comprimé
10 par un appareil de compression, s'effectue par voie cryogénique et nécessite donc de purifier l'air afin d'en éliminer les constituants dont les températures de solidification sont supérieures à la température de distillation de l'air, à savoir principalement l'eau et le dioxyde de carbone. L'objectif principal de la distillation de l'air est de fournir, sous forme liquide et/ou gazeuse, de l'oxygène
15 et/ou de l'azote et/ou de l'argon. Cette production engendre la coproduction de fluides à faible teneur en oxygène, tels que, par exemple, de l'azote impur, dit azote résiduaire, et de l'azote à plus haute pureté, sous forme liquide ou gazeuse.

La purification de l'air à distiller est couramment effectuée par adsorption
20 des constituants gênants, au moyen en général de deux bouteilles contenant des substances adsorbantes disposées en lit et fonctionnant en cycles alternés. Pendant qu'une bouteille est en phase d'adsorption, c'est à dire qu'elle épure l'air devant être distillé, l'autre bouteille est en phase de régénération, c'est à dire qu'elle est balayée par un gaz de régénération sec, tel que l'azote
25 résiduaire, désorbant les impuretés fixées sur l'adsorbant lors de sa phase d'adsorption précédente. La régénération de l'adsorbant est d'autant plus efficace qu'elle est appliquée à haute température et à une basse pression par rapport à celle maintenue pendant l'adsorption, ce qui oblige à pressuriser une bouteille terminant sa phase de régénération, afin de la remettre en condition
30 de pression satisfaisante pour sa phase d'adsorption à venir.

Pour cela, l'état de l'art consiste à prélever une fraction d'air épuré en sortie de la bouteille en phase d'adsorption et de la détendre vers la bouteille en fin de phase régénération, afin d'augmenter la pression de cette dernière. Ceci impose d'avoir une vanne d'équilibrage entre les deux bouteilles.

Un but de l'invention est de réduire le nombre de vannes de l'appareil.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé d'épuration d'air, notamment destiné à être envoyé à un appareil de distillation pour produire de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou de l'argon, dans lequel l'air à épurer est
5 préalablement comprimé dans un compresseur (4), épuré au moyen d'au moins deux adsorbants (7A, 7B) qui suivent chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase d'adsorption, à une haute pression du cycle (P_{ads}), et une phase de régénération se terminant par une repressurisation de l'adsorbant, caractérisé en ce qu'un débit d'air non-épuré provenant du compresseur sert à
10 pressuriser l'adsorbant terminant sa phase de régénération.

Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé, prises isolément ou selon les combinaisons techniquement possibles :

- la pression d'adsorption est supérieure à 13 bars ;
- la température d'adsorption est supérieure à 20°C ;
- 15 - l'air non-épuré de pressurisation circule à co-courant, dans le même sens que dans la phase d'adsorption, dans l'adsorbant ;
- la vitesse maximale de l'air non-épuré de pressurisation dans l'adsorbant est inférieure ou égale à la vitesse de l'air dans l'adsorbant lors de la phase d'adsorption ;
- 20 - l'air est envoyé à l'adsorbant pour y être épuré à travers une première vanne et l'air est envoyé à l'adsorbant pour assurer la pressurisation de celui-ci à travers une deuxième vanne ;
- la deuxième vanne est plus petite que la première vanne.

Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un procédé de
25 distillation d'air comprenant un procédé d'épuration tel que décrit ci-dessus, dans lequel l'air épuré est refroidi dans une ligne d'échange et ensuite envoyé à une colonne de distillation d'un système de colonnes et des fluides enrichis en oxygène et en azote sont soutirés d'une colonne du système de colonnes.

Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un appareil d'épuration
30 d'air, notamment destiné à être envoyé à un appareil de distillation pour produire de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou de l'argon, comprenant un compresseur dans lequel l'air à épurer est préalablement comprimé, d'au moins deux adsorbants qui suivent chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase d'adsorption, à une haute pression du cycle (P_{ads}), et une phase de

régénération se terminant par une repressurisation de l'adsorbeur, une première conduite pour envoyer de l'air du compresseur à un premier des adsorbeurs et une deuxième conduite pour envoyer de l'air du compresseur à un deuxième des adsorbeurs, une première conduite de sortie d'air épuré reliée
5 au premier adsorbeur et une deuxième conduite de sortie d'air reliée au deuxième adsorbeur caractérisé en ce que la première conduite étant reliée au premier adsorbeur à travers deux vannes connectées en parallèle et la deuxième conduite étant reliée au deuxième adsorbeur à travers deux vannes connectées en parallèle, aucune vanne de rééquilibrage ne reliant uniquement
10 la première conduite de sortie à la deuxième conduite de sortie.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant au dessin annexé, sur lequel la figure 1 est une vue schématique d'une installation pour opérer le procédé selon l'invention.

15 Sur la figure 1 est représentée une installation 1 de distillation d'air selon l'invention. Cette installation est par exemple destinée à produire de l'oxygène gazeux OG, ainsi que de l'oxygène liquide OL.

L'installation 1 comprend essentiellement :

- un compresseur d'air 4 ;
- 20 - un appareil 6 d'épuration d'air par adsorption, lequel appareil comporte, d'une part, deux adsorbeurs 7A, 7B sous forme de deux bouteilles contenant chacune des matériaux adsorbants, par exemple du tamis moléculaire avec éventuellement de l'alumine, capable d'adsorber l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'air, et, d'autre part, des conduites et des vannes de
25 raccordement dont la disposition apparaîtra clairement lors de la description du procédé mis en œuvre dans l'installation 1 et qui permettent de soumettre successivement chaque adsorbeur 7A, 7B au flux d'air à distiller et à un gaz de régénération de l'adsorbant ;
- un compresseur froid 3 ;
- 30 - une turbine 5 envoyant de l'air à la colonne moyenne pression ;
- une ligne principale d'échange thermique 8 ;
- un appareil de distillation d'air sous forme d'une double colonne 10 comportant une colonne moyenne pression 12, une colonne basse pression 14

et un vaporiseur-condenseur 16 couplant ces deux colonnes, ainsi qu'une colonne de séparation d'argon 26 ; et

- un réservoir 18 de stockage d'oxygène liquide.

Le fonctionnement de l'installation 1 de la figure 1 est le suivant.

5 L'air à distiller, préalablement comprimé par le compresseur 4, est épuré par l'un des adsorbants 7A, 7B de l'appareil 6, puis refroidi par la ligne principale d'échange thermique 8 jusqu' à une température intermédiaire. Une partie de l'air est envoyée au compresseur froid 3 pour former un débit d'air surpressé 29. L'air surpressé 29 est renvoyé à la ligne d'échange 8 et puis
10 détendu dans une turbine 5 jusqu'à la moyenne pression pour former le débit détendu 7. Le reste de l'air qui n'est pas envoyé au compresseur froid 3 poursuit son refroidissement jusqu'au bout froid de la ligne d'échange, se liquéfie et est envoyé à la colonne moyenne pression 12 à travers une vanne. L'air de la turbine 5 n'est pas mélangé avec un autre débit mais rentre sous
15 forme gazeuse dans la colonne 12. Cette façon de produire les frigories n'est pas essentielle à l'invention. D'autres types de turbines ou de méthodes de production de froid peuvent être utilisés. En particulier la présence d'un compresseur froid 3 n'est pas essentielle à l'invention.

Le vaporiseur-condenseur 16 vaporise de l'oxygène liquide, par exemple
20 en ayant une pureté de 99, 5%, de la cuve de la colonne basse pression 14, par condensation d'azote gazeux de tête de la colonne moyenne pression 12.

Du « liquide riche » LR (air enrichi en oxygène), prélevé en cuve de la colonne moyenne pression 12, est injecté, après détente, à un niveau intermédiaire de la colonne basse pression 14, tandis que de l'azote liquide NL,
25 sensiblement pur, est prélevé en tête de la colonne moyenne pression 12 pour alimenter le réservoir 22 et la tête de la colonne basse pression 14.

De l'azote impur ou « résiduaire » NR, soutiré du sommet de la colonne basse pression 14, est renvoyé à la ligne principale d'échange thermique 8, où il provoque le refroidissement de l'air à distiller.

30 De l'oxygène liquide OL est soutiré de la cuve de la colonne basse pression 14 et alimente le réservoir de stockage 18. Après pressurisation dans la pompe P, il se vaporise dans la ligne principale d'échange thermique 8 et distribué par une conduite de production 32 pour former de l'oxygène gazeux sous pression.

Une colonne de production d'argon 26 est alimentée à partir de la colonne basse pression 14.

Le fonctionnement de l'installation qui vient d'être décrit peut être mis en œuvre de façon continue, à l'exception du fonctionnement de l'appareil d'épuration 6, qui suit dans le temps un cycle. Le cycle dont la période est, à titre d'exemple, égale à 150 minutes environ pour une pression d'adsorption sensiblement égale à 13 bars ou plus, et une température d'adsorption supérieure à 20°C, comprend quatre étapes successives I à IV.

Ces quatre étapes vont maintenant être décrites successivement pour l'adsorbeur 7A, étant entendu que l'adsorbeur 7B suit ces mêmes étapes avec un décalage temporel valant sensiblement $\frac{T}{2}$, au moyen de vannes de raccordement ouvertes ou fermées désignées par les mêmes références à venir que celles de l'adsorbeur 7A, la lettre A étant à remplacer par la lettre B et l'état de chaque vanne (ouverte/fermée) étant à inverser (fermée/ouverte).

Lors de l'étape I, c'est à dire de $t = 0$ à $t = \frac{T}{2}$, l'adsorbeur 7A est en phase d'adsorption sous une pression de fonctionnement haute notée P_{ads} , tandis que l'adsorbeur 7B est en phase de régénération. L'air comprimé par le compresseur 4 alimente à co-courant l'adsorbeur 7A, via la vanne 40A ouverte. La sortie de l'adsorbeur 7A est reliée à la ligne d'échange 8, via une vanne 42A ouverte.

Lors des étapes II, III et IV, l'adsorbeur 7A est en phase de régénération, tandis que l'adsorbeur 7B est en phase d'adsorption. Plus précisément, lors de l'étape II, une vanne 44A de mise à l'air de l'adsorbeur 7A est ouverte de façon à ce que la pression à l'intérieur de la bouteille de l'adsorbeur 7A soit ramenée à une pression sensiblement égale à la pression atmosphérique, notée P_{atmo} sur la figure 2.

Lors de l'étape III, la vanne 44A reste ouverte et de l'azote résiduaire NR soutiré en tête de la colonne basse pression 14 alimente, via une vanne 46A ouverte, l'adsorbeur 7A pour y circuler à contre-courant. Il s'agit de la phase effective de la régénération pendant laquelle les impuretés sont désorbées et les lits régénérés. Pendant une partie de cette étape, l'azote résiduaire peut être chauffé à des températures beaucoup plus élevées que la température

d'adsorption, pour faciliter la désorption. Lors de l'étape IV, les vannes 44A et 46A sont fermées, afin de permettre la pressurisation de l'adsorbeur.

La pressurisation s'effectuait, selon l'art antérieur, par l'ouverture d'une vanne qui met en communication l'adsorbeur en phase d'adsorption avec l'adsorbeur à pressuriser. Ainsi, une partie du flux d'air épuré était détournée pour assurer la recompression de l'adsorbeur en fin de régénération. Cette alimentation se faisait à contre courant du sens d'adsorption.

Selon l'invention, cette vanne d'équilibrage permettant d'envoyer de l'air épuré à l'adsorbeur à remettre en pression est supprimée. Par le procédé selon l'invention, lors de l'étape IV, on envoie de l'air du compresseur 4 vers la vanne ouverte 41A pour repressuriser la bouteille en y circulant à co-courant. Ces vannes 41 sont plus petites que les vannes 40 et conçues pour éviter tout phénomène d'attrition ou soulèvement de lits lors de la phase de pressurisation.

La vitesse maximale de l'air de pressurisation dans l'adsorbeur est inférieure ou égale à la vitesse de l'air dans l'adsorbeur lors de la phase d'adsorption

Il sera compris que pour la repressurisation de la bouteille 7B, les étapes décrites précédemment s'appliquent mutatis mutandis, la vanne 41B servant pour la repressurisation par l'air non-épuré et la vanne 40B servant à envoyer l'air à la bouteille pour y être épuré.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'épuration d'air, notamment destiné à être envoyé à un appareil de distillation pour produire de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou de l'argon, dans lequel l'air à épurer est préalablement comprimé dans un compresseur (4), épuré au moyen d'au moins deux adsorbants (7A, 7B) qui suivent chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase d'adsorption, à une haute pression du cycle (P_{ads}), et une phase de régénération se terminant par une repressurisation de l'adsorbant, caractérisé en ce qu'un débit d'air non-épuré provenant du compresseur sert à pressuriser l'adsorbant terminant sa phase de régénération.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la pression d'adsorption est supérieure à 13 bars.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la température d'adsorption est supérieure à 20°C.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'air non-épuré de pressurisation circule à co-courant, dans le même sens que dans la phase d'adsorption, dans l'adsorbant (7A, 7B).

20

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes selon lequel la vitesse maximale de l'air non-épuré de pressurisation dans l'adsorbant (7A, 7B) est inférieure ou égale à la vitesse de l'air dans l'adsorbant lors de la phase d'adsorption.

25

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes selon lequel l'air est envoyé à l'adsorbant (7A, 7B) pour y être épuré à travers une première vanne (40A, 40B) et l'air est envoyé à l'adsorbant pour assurer la pressurisation de celui-ci à travers une deuxième vanne (41A, 41B).

30

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel la deuxième vanne (41A, 41B) est plus petite que la première vanne (40A, 40B).

8. Procédé de distillation d'air comprenant un procédé d'épuration selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'air épuré est refroidi dans une ligne d'échange (8) et ensuite envoyé à une colonne de distillation (12) d'un système de colonnes et des fluides enrichis en oxygène et en azote sont soutirés d'une colonne (14) du système de colonnes.

9. Appareil d'épuration d'air, destiné à être envoyé à un appareil de distillation pour produire de l'oxygène et/ou de l'azote et/ou de l'argon, capable d'épurer de l'air dans un procédé selon la revendication 8, comprenant un compresseur dans lequel l'air à épurer est préalablement comprimé, d'au moins deux adsorbants (7A, 7B) qui suivent chacun, en décalage, un cycle où se succèdent une phase d'adsorption, à une haute pression du cycle (P_{ads}), et une phase de régénération se terminant par une repressurisation de l'adsorbant, une première conduite pour envoyer de l'air du compresseur à un premier des adsorbants (7A) et une deuxième conduite pour envoyer de l'air du compresseur à un deuxième des adsorbants (7B), une première conduite de sortie d'air épuré reliée au premier adsorbant et une deuxième conduite de sortie d'air reliée au deuxième adsorbant caractérisé en ce que la première conduite étant reliée au premier adsorbant à travers deux vannes connectées en parallèle (40A, 41A) et la deuxième conduite étant reliée au deuxième adsorbant à travers deux vannes connectées en parallèle (40B, 41B), aucune vanne de rééquilibrage ne reliant uniquement la première conduite de sortie à la deuxième conduite de sortie.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 739943
FR 1054189

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 323 288 A (HARRY CHEUNG ET AL) 6 juin 1967 (1967-06-06) * colonne 12, ligne 56 - colonne 14, ligne 31; figure 9 *	1-9	B01D53/047 B01D3/00 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01D F25J
Y	US 5 689 974 A (FUJITA ATSUSHI [JP] ET AL) 25 novembre 1997 (1997-11-25) * colonne 7, ligne 18 - colonne 8, ligne 26; figure 4 *	1-9	
Y	US 5 463 869 A (KUMAR RAVI [US] ET AL) 7 novembre 1995 (1995-11-07) * revendications; figure *	1-9	
Y	US 3 176 444 A (KAZUO KIYONAGA) 6 avril 1965 (1965-04-06) * colonne 9, ligne 3-67 *	1-9	
A	US 5 441 558 A (LEE SANG K [US] ET AL) 15 août 1995 (1995-08-15) * colonne 6, ligne 47 - colonne 8, ligne 6; figure 1 *	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 janvier 2011		Persichini, Carlo	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1054189 FA 739943**

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 **12-01-2011**

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 3323288	A	06-06-1967	AUCUN	

US 5689974	A	25-11-1997	JP 3416391 B2	16-06-2003
			JP 9038446 A	10-02-1997

US 5463869	A	07-11-1995	AUCUN	

US 3176444	A	06-04-1965	AT 255382 B	10-07-1967
			DE 1444490 A1	20-03-1969
			GB 1067177 A	03-05-1967
			NL 297067 A	

US 5441558	A	15-08-1995	CN 1126631 A	17-07-1996
			DE 19528561 A1	15-02-1996
			GB 2292101 A	14-02-1996
			JP 2885271 B2	19-04-1999
			JP 8067506 A	12-03-1996
