

(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
16 juillet 2009 (16.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/087324 A2

(51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/02 (2006.01) **F25J 3/00** (2006.01)

**ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/052290

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **WAGNER, Marc** [FR/FR]; 19, rue Louis Dupré, F-94100 St Maur des Fosses (FR). **HAIK-BERAUD, Natacha** [FR/FR]; 26, rue Maurice Pirolley, F-94500 Champigny-sur-Marne (FR). **MACHON DIEZ DE BALDEON, Daniel** [ES/FR]; 26, rue des Gravilliers, F-75003 Paris (FR). **TALBOT, Jean-Jacques** [FR/FR]; 2 bis, ruelle Colombert, F-94430 Chennevières-sur-Marne (FR). **HERNANDEZ, Antoine** [FR/FR]; 1 ter, avenue Ardouin, F-94420 Le Plessis-Trevise (FR). **GRIGOLETTO, Philippe** [FR/FR]; 36, avenue de la Garenne, F-77270 Villeparisis (FR).

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2008 (12.12.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0850132 10 janvier 2008 (10.01.2008) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE**

(74) Mandataire : **MERCEY, Fiona**; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COLUMN FOR SEPARATING A CARBON MONOXIDE AND NITROGEN MIXTURE BY CRYOGENIC DISTILLATION, AND APPARATUS INCLUDING SUCH COLUMN

(54) Titre : COLONNE DE SÉPARATION D'UN MÉLANGE DE MONOXYDE DE CARBONE ET D'AZOTE PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE ET APPAREIL INCORPORANT UNE TELLE COLONNE

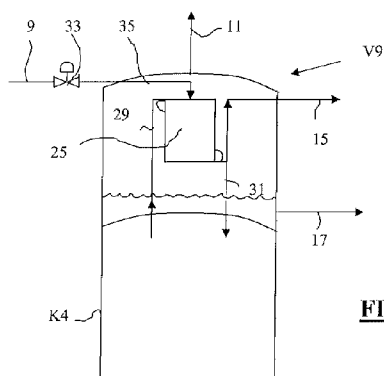


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a cryogenic distillation separation column (K4) for separating a mixture including, as main components, carbon monoxide and either methane or nitrogen, wherein said column includes a head condenser (V9) comprising a film vaporiser (25).

(57) Abrégé : Une colonne de séparation (K4) par distillation cryogénique d'un mélange ayant comme composants principaux monoxyde de carbone et soit du méthane soit de l'azote a un condenseur de tête (V9) constitué par un vaporiseur à film (25).

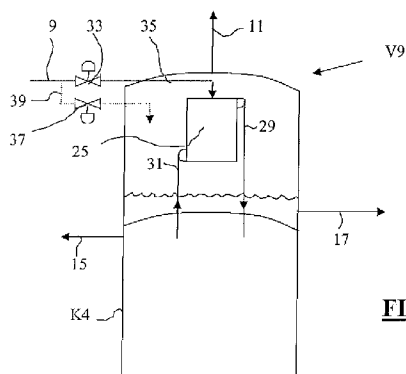


FIG. 2bis

WO 2009/087324 A2



(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, 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, ST, 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

Colonne de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone et d'azote par distillation cryogénique et appareil incorporant une telle colonne

La présente invention est relative à une colonne de séparation d'un
5 mélange de monoxyde de carbone et d'azote ou d'un mélange de monoxyde de carbone et de méthane ou d'un mélange d'azote et d'argon et éventuellement de méthane par distillation cryogénique et à un appareil incorporant une telle colonne.

Les appareils de séparation des mélanges de monoxyde de carbone et
10 d'hydrogène comprennent de plus en plus souvent une colonne permettant d'épurer le monoxyde de carbone en azote.

Cette colonne de séparation comprend un vaporiseur-condenseur en tête à inclure à l'intérieur d'une capacité.

Les références de la société demanderesse jusqu'ici étaient basées sur
15 un vaporiseur en thermosiphon immergé dans un bain de monoxyde de carbone liquide.

Un vaporiseur-condenseur en thermosiphon présente les inconvénients suivants :

- Une quantité importante de liquide contenue dans la capacité du
20 vaporiseur, ce qui contribue largement à l'encours global en monoxyde de carbone de la boîte froide, pose un problème de sécurité et conduit à un surdimensionnement des traitements des purges cryogéniques.

- La capacité du vaporiseur-condenseur a une section plus
importante que la colonne CO-N₂, ce qui contribue à augmenter inutilement la
25 section de l'enveloppe de la boîte froide

- On cherche une performance en échange relativement élevée, ce
qui conduit à un volume d'échangeur élevé du fait des limitations des
vaporiseur en thermosiphon.

30 Les vaporiseurs à film à plaques et à ailettes sont connus pour la séparation d'air dans les documents « Developments in Falling Film Type (Downflow) Reboilers in the Air Separation Industry » de Chakravarty et al., Fifth International Conferenc on Enhanced, Compact and Ultra Compact Heat

Exchangers, Hoboken, septembre 2005 et « Trace Component Accumulation in Downflow Reboilers » de Houghton et al, 2000 AIChE Spring Meeting, Atlanta, mars 2000.

- 5 Selon la présente invention, il est prévu d'utiliser un vaporiseur à film comme condenseur de tête d'une colonne de séparation de monoxyde de carbone et d'azote ou d'une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane.
- 10 Selon un aspect de l'invention, il est prévu une colonne de séparation par distillation cryogénique d'un mélange ayant comme composants principaux i) du monoxyde de carbone et soit du méthane soit de l'azote ou ii) de l'azote, de l'argon et éventuellement du méthane, la colonne ayant un condenseur de tête caractérisée en ce que le condenseur de tête est constitué par un vaporiseur à
- 15 film.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- 20 - le vaporiseur à film est incliné par rapport à la verticale avec un angle d'inclinaison allant de 1° à 10° ;
- le mélange a comme composants principaux du monoxyde de carbone et de l'azote ;
- 25 - le mélange a comme composants principaux du monoxyde de carbone et du méthane ;
- le vaporiseur est constitué par un échangeur à plaques et à ailettes.

- 30 Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un appareil de séparation par distillation cryogénique d'un mélange ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'azote et éventuellement du méthane comprenant au moins une colonne comme décrite ci-dessus.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation par distillation cryogénique d'un mélange ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone et soit du méthane soit de l'azote utilisant une colonne telle que décrite ci-dessus.

5

Optionnellement :

- au moins dans une marche le liquide est vaporisé à au moins 98%, voire 100% en sortie du vaporiseur à film.

10

Le procédé de séparation par distillation cryogénique sépare de préférence un mélange ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, d'azote et éventuellement du méthane.

15

L'invention sera décrite en plus de détail par rapport aux figures, dont la figure 1 représente une partie d'un appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'azote et dont les figures 2, 2 bis et 3 représentent un vaporiseur à film à plaques et à ailettes adapté à être utilisé dans une colonne selon l'invention.

20

Dans la Figure 1, un mélange 1 de monoxyde de carbone et de méthane est envoyé à la colonne K3 pour être séparé en un liquide de cuve 21 riche en méthane et un gaz de tête 23 riche en monoxyde de carbone.

Le condenseur de tête V1 de la colonne K3 est un condenseur selon FR-A-2916523 avec un échangeur 5 entouré d'une barrière.

25

Le condenseur V1 peut être du type vaporiseur à film à plaques et à ailettes. La somme des liquides regroupés dans le fluide 3 provenant d'un cycle est envoyée au condenseur V1 où il se vaporise pour former un gaz 25. Une partie du liquide de cuve 4 du condenseur V1 est envoyée à un vaporiseur V2 de la ligne d'échange principale, par exemple un thermosiphon de la ligne d'échange principale. Une autre partie 7 du liquide peut être envoyée à un

30 vaporiseur V5 Dans le cas d'un procédé lavage au méthane , V5 est le sous-refroidisseur de la colonne de lavage au méthane, V5 pouvant fonctionner en thermosiphon sur le sous-refroidisseur de la colonne de lavage au méthane et

le reste du liquide 9 est envoyé au condenseur de tête V9 d'une colonne de séparation d'azote et de monoxyde de carbone K4 alimentée par une partie au moins du gaz 23 provenant de la tête de la colonne K3. Un gaz riche en azote 15 est prélevé en sortie de l'échangeur 25 et un liquide 13 riche en monoxyde de carbone est soutiré en cuve et envoyé au condenseur de tête V9. L'échangeur de chaleur 25 est alimenté par les liquides 9,13 et sert à condenser l'azote de tête de la colonne K4. L'échangeur 25 fonctionne comme un vaporiseur à film. Une partie du liquide 17 du condenseur V9 est envoyée au vaporiseur V2 de la ligne d'échange principale (V2 pouvant être un thermosiphon de la ligne d'échange principale).

Le vaporiseur à film 5,25 présente une configuration à faible section et à performance thermique au volume élevée.

La quantité de CO liquide dans la capacité du vaporiseur est minimale car elle est réduite à l'excédent liquide en sortie du vaporiseur.

• Le vaporiseur à film classique a toutefois un défaut dans cette application dans la mesure où il est normalement conçu pour ne pas vaporiser en totalité le liquide, car pour que l'échange soit bon, il faut que le liquide à vaporiser reste diphasique sur tout le trajet de la vaporisation. Ceci pose un problème à marche réduite dans le cas d'une colonne CO / N₂, tel que K4.

En effet, le liquide à vaporiser est constitué en majeure partie du liquide du fond de la cuve de la colonne CO / N₂, lequel est ensuite remonté dans le vaporiseur V9 par le fait de l'écart de pression entre la colonne et la capacité du vaporiseur. Si le vaporiseur à film est conçu pour ne pas vaporiser tout le liquide en marche normale, à marche réduite on va vaporiser tout le liquide et en même temps condenser plus de vapeur CO / N₂ du haut de la colonne, ce qui va conduire à une chute de la pression et à des instabilités du fait d'un défaut de piston hydraulique pour remonter le CO liquide du fond de cuve de colonne jusqu'au vaporiseur.

La solution est de concevoir un vaporiseur à film dont le liquide est presque totalement vaporisé en sortie du vaporiseur dans les conditions de marche normale. Donc en cas de marche réduite, une partie importante du vaporiseur fonctionne en échange gaz/gaz, ce qui n'est pas du tout performant et va conduire à une augmentation de l'écart des températures. Dans les

passages de condensation, de même les vapeurs ne seront pas totalement condensées ce qui entraîne une augmentation de la perte de charge et un envahissement liquide du bas du vaporiseur donc une réduction d'autant de sa performance.

5 Dans la Figure 2, on voit l'échangeur à plaques et à ailettes 25 alimenté en azote gazeux par la conduite 29 reliant l'échangeur avec la tête de la colonne K4. L'azote liquide est renvoyé à la colonne par la conduite 31. Un débit d'azote 15 est soutiré généralement en sortie de l'échangeur 25. L'échangeur est alimenté en liquide par une conduite 9 qui envoie du liquide à 10 travers une vanne 33 et la conduite 35 directement au-dessus des passages ouverts du vaporiseur à film 25. La Figure 2bis représente un vaporiseur à film en tête de colonne de séparation CO/CH₄ K3 où une autre conduite 39 reliée à la conduite 3 par une vanne 37 permet d'alimenter directement le bain de liquide autour de l'échangeur 5, la sortie de la vapeur 23 se faisant en tête de 15 colonne CO/CH₄ K3.

Une amélioration supplémentaire serait d'installer le vaporiseur à film 5,25 avec un angle faible par rapport à la verticale de manière à avoir une gamelle d'alimentation inclinée donc de dégager le liquide des passages extrêmes à bas niveau, ce qui réduit encore d'autant la surface effective 20 d'échange à bas régime.

Ceci a certes pour effet de réduire les capacités d'échange du vaporiseur à marche partielle, contrairement à ce qui est habituellement recherché, et permet de sécher les canaux.

Dans l'exemple le vaporiseur est incliné à 5° de la verticale V mais 25 l'inclinaison peut varier entre 1° et 10° à la verticale.

L'invention s'applique également aux procédés et aux appareils de traitement de gaz de purge de synthèse d'ammoniac utilisant des colonnes qui séparent des mélanges ayant pour composants principaux de l'azote et de l'argon et/ou des mélanges ayant pour composants principaux de l'azote, de 30 l'argon et du méthane. Dans ces cas, la colonne de séparation utilisée peut avoir un condenseur de tête comprenant un vaporiseur à film à plaques et à ailettes. Le liquide se vaporisant dans le condenseur peut être du monoxyde de carbone, de l'azote ou un autre liquide.

Des procédés de ce genre sont décrits dans « Separation of Gases » d'Isalski, 1989, chapitre 6.

REVENDICATIONS

1. Colonne de séparation (K3,K4) par distillation cryogénique d'un mélange (1,23) ayant comme composants principaux i) du monoxyde de carbone et soit du méthane soit de l'azote ou ii) de l'azote, de l'argon et éventuellement du méthane, la colonne ayant un condenseur de tête (5,25) caractérisée en ce que le condenseur de tête est constitué par un vaporiseur à film.
2. Colonne selon la revendication 1 dans lequel le vaporiseur à film (5,25) est incliné par rapport à la verticale avec un angle d'inclinaison allant de 1° à 10°.
3. Colonne selon la revendication 1 ou 2 de séparation d'un mélange (23) ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone et de l'azote.
4. Colonne selon la revendication 1 ou 2 de séparation d'un mélange (1) ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone et du méthane.
5. Colonne selon la revendication 1 ou 2 de séparation d'un mélange ayant comme composants principaux de l'azote et de l'argon.
6. Colonne selon la revendication 5 dans laquelle les composants principaux comprennent du méthane.
7. Colonne selon l'une des revendications précédentes dans lequel le vaporiseur à film est constitué par un échangeur à plaques et à ailettes.
8. Appareil de séparation par distillation cryogénique d'un mélange ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone, de

l'hydrogène, de l'azote et éventuellement du méthane comprenant au moins une colonne (K3, K4) selon l'une des revendications précédentes.

9. Procédé de séparation par distillation cryogénique d'un mélange
5 (1,23) ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone et soit du méthane soit de l'azote utilisant une colonne (K3,K4) selon l'une des revendications 1 à 4 ou 7 quand dépendante d'une des revendications 1 à 4.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel au moins dans une
10 marche le liquide (3,9,13) est vaporisé à au moins 98% , voire 100% en sortie du vaporiseur à film (5,25).

11. Procédé de séparation par distillation cryogénique d'un mélange (1)
ayant comme composants principaux du monoxyde de carbone, de
15 l'hydrogène, d'azote et éventuellement du méthane comprenant une étape de procédé selon la revendication 9 ou 11.

12. Procédé de séparation par distillation cryogénique d'un mélange
ayant comme composants principaux de l'azote et de l'argon en utilisant une
20 colonne selon l'une des revendication 5, 6 ou 7 quand dépendante d'une des revendications 5 et 6.

13. Procédé selon la revendication 12 de séparation d'un mélange ayant
comme composants principaux de l'azote, de l'argon et du méthane en utilisant
25 une colonne selon la revendication 6 ou 7 quand dépendante de la revendication 6.

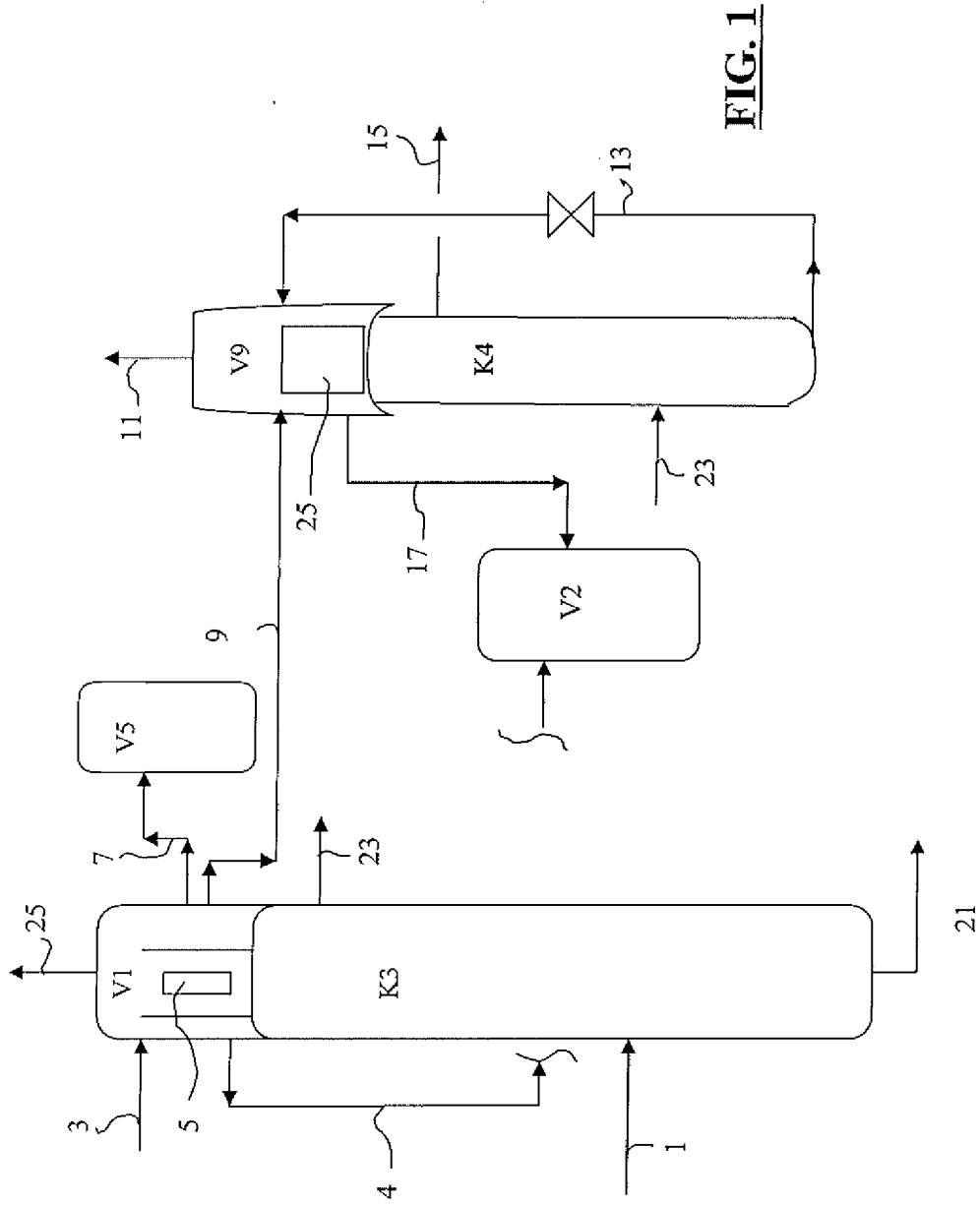


FIG. 1

2/3

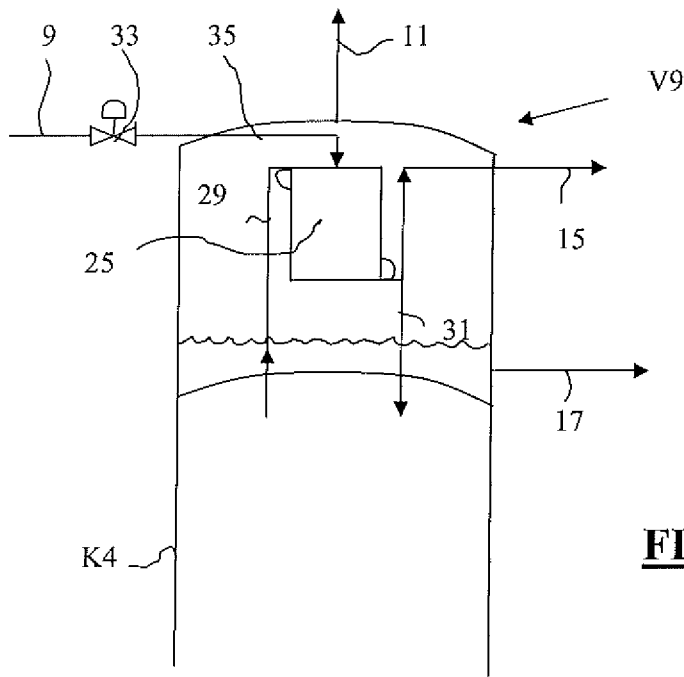


FIG. 2

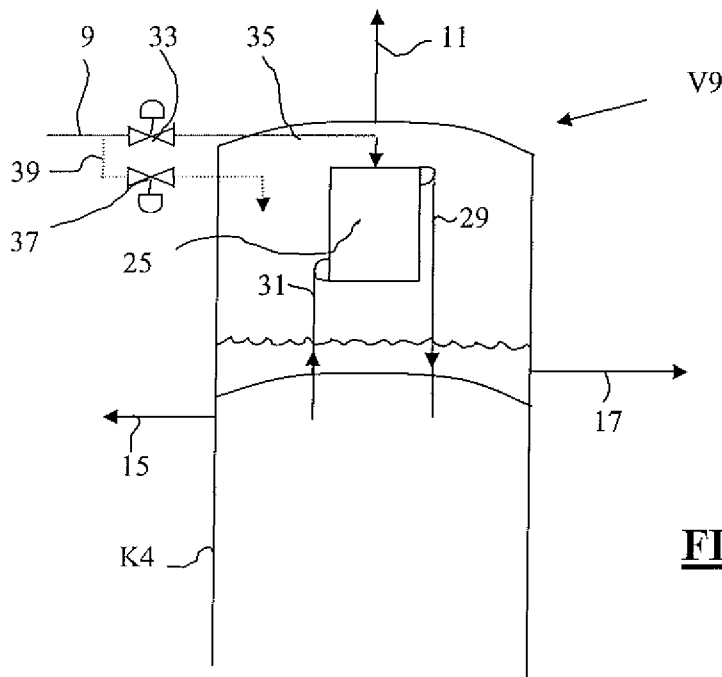


FIG. 2bis

3/3

