

12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 18.09.15.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.03.17 Bulletin 17/12.

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 Société anonyme — FR.

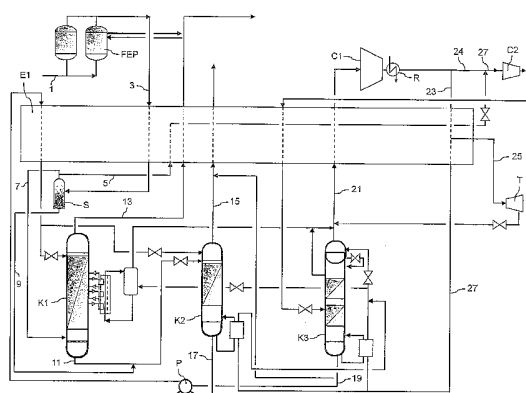
72) Inventeur(s) : FERNANDEZ ANGELA, HERNANDEZ
ANTOINE et TSEVERY JEAN-MARC.

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

74) Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54) PROCEDE ET APPAREIL DE PRODUCTION D'UN MELANGE DE MONOXYDE DE CARBONE ET
D'HYDROGENE.

57) Dans un procédé de production d'un mélange gazeux
(27) de monoxyde de carbone et d'hydrogène un premier
gaz (21) comprenant au moins 50% de monoxyde de car-
bone est comprimé dans un premier compresseur (C1) pour
former un premier gaz comprimé refroidi à une première
température et se mélange avec un deuxième gaz (5)
comprenant au moins 50% d'hydrogène pour former le mélange
gazeux, au moins un des premier et deuxième gaz provient
d'une unité de séparation par distillation cryogénique dans
lequel un gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène et du
monoxyde de carbone se refroidit dans un premier échange-
teur de chaleur (E1) et est séparé dans au moins une col-
onne de distillation (K1, K2, K3) et au moins une partie du
deuxième gaz (5A) se réchauffe dans l'unité de séparation
jusqu'à une troisième température inférieure à la première
température et ensuite est envoyée se mélanger avec le
premier gaz.



La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de production d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

5

Les unités de production de monoxyde de carbone et d'hydrogène peuvent être séparées en deux parties :

10

- génération du gaz de synthèse (mélange contenant H₂, CO, CH₄, CO₂, Ar et N₂ essentiellement).

- purification du gaz de synthèse. On retrouve :

- une unité de lavage à un solvant liquide pour éliminer la plus grande partie des gaz acides contenus dans le gaz de synthèse

- une unité d'épuration sur lit d'adsorbants.

15

- une unité de séparation par voie cryogénique dite boîte froide pour la production de CO ou bien de mélange H₂/CO dit oxogas où les teneurs en CH₄ et N₂ sont faibles.

20

Dans l'état de l'art, il est connu de produire un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène en réchauffant de l'hydrogène issu d'un procédé cryogénique de séparation d'un mélange d'au moins d'hydrogène et de monoxyde de carbone, en réchauffant du monoxyde de carbone issu du même procédé, en comprimant le monoxyde de carbone dans un compresseur et en mélangeant l'hydrogène réchauffé avec le monoxyde de carbone réchauffé et comprimé. Un exemple d'un tel procédé est décrit dans US-A-4488890.

25

30

Dans l'exemple illustré dans la Figure 1 qui n'est pas un procédé selon l'invention, le monoxyde de carbone qui est séparé par voie cryogénique est produit à la pression requise avec un premier compresseur C1 et sort du premier compresseur à une température aux environs de 100°C, pour être refroidi ensuite dans un échangeur de chaleur R avec de l'eau de refroidissement venant du circuit principal d'eau de refroidissement du procédé de séparation dont la température est autour de 33°C généralement.

Le gaz de synthèse 1 est épuré dans une unité d'épuration FEP pour enlever l'eau et le dioxyde de carbone. Le gaz épuré 3 se refroidit dans un échangeur de chaleur E1 où il se condense partiellement. Le gaz partiellement condensé est séparé dans un séparateur de phases S. Le gaz formé dans le séparateur de phases est divisé en deux, une partie 5 étant réchauffée dans l'échangeur E1 pour former de l'hydrogène impur à environ 37°C et l'autre partie 7 étant séparée dans une colonne de lavage au méthane K1. Le liquide 9 du séparateur de phases S est mélangé avec le liquide de cuve 11 de la colonne K1 et envoyé après détente à une colonne d'épuisement K2.

10 Le gaz de tête de la colonne K1 représente le produit 13 riche en hydrogène du procédé.

Le gaz de tête de la colonne K2 représente un gaz résiduaire 15.

15 Le liquide de cuve 17 de la colonne K2 est envoyé à une colonne K3 qui sépare le monoxyde de carbone et le méthane présent dans le liquide 17. Un liquide riche en méthane 19 sort en cuve de la colonne K3, est pressurisé dans une pompe P et envoyé en tête des colonnes K1, K2. Le monoxyde de carbone gazeux 21 produit en tête de la colonne K3 est envoyé au premier compresseur C1.

20 Une partie 23 du monoxyde de carbone comprimé est refroidie dans l'échangeur E1 et divisée en deux. Une partie 25 est détendue dans la turbine T et remélangée avec le gaz de tête 21. Le reste 27 sert à rebouillir la cuve de la colonne K3 et la cuve de la colonne K2.

25 On voit donc que l'unité de séparation, dans ce cas, est constituée par un appareil de distillation cryogénique comprenant une colonne de lavage au méthane et une colonne de séparation de monoxyde de carbone et d'hydrogène. L'invention s'applique aussi à d'autres procédés alimentés à partir d'autres appareils de distillation cryogénique et peuvent comprendre un appareil de séparation par condensation partielle, en particulier si le gaz de synthèse ne contient pas de méthane.

30

La fraction riche en hydrogène 13 produite par la boîte froide de l'unité de séparation sort de l'échangeur principal E1 au bout chaud et donc à une température environ de

37 °C soit une température proche de la température d'entrée du gaz de synthèse et du fluide venant du compresseur de cycle C1.

5 Le monoxyde de carbone 21,24 est ensuite mélangé avec la fraction riche en hydrogène pour former un oxogas 27 dont la température est voisine de 39°C, cet oxogas résultant alimentant un compresseur C2 avant d'être envoyé vers une unité de production de méthanol ou autres.

10 Il peut être intéressant de produire l'oxogas 27 à une température bien plus froide que la température du circuit d'eau de refroidissement général afin de réduire le débit volumique à l'aspiration du compresseur d'oxogas C2, de réduire le nombre d'étages de cette compression et donc réduire l'investissement du compresseur et également réduire sa consommation électrique. Par exemple, il peut être nécessaire de produire l'oxogas à une température maximale de 20°C.

15 L'invention propose de produire un mélange H₂/CO dit oxogas à une température bien inférieure à la température du circuit d'eau de refroidissement général et surtout d'assurer de faible variation autour de ce niveau de température.

20 Le mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone peut comprendre n'importe lequel rapport entre l'hydrogène et monoxyde de carbone. De préférence, il contient entre 20 et 80% d'hydrogène et entre 20 et 80% de monoxyde de carbone, voire entre 40 et 60% d'hydrogène et entre 40 et 60% de monoxyde de carbone.

25 Le refroidissement d'un mélange du mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone dit oxogas est de préférence assuré par échange thermique avec un cycle frigorifique commun à la séparation cryogénique produisant l'hydrogène et/ou le monoxyde de carbone pour l'oxogas.

30 Le mélange produit peut être refroidi à une température inférieure à 40°C, voire inférieure à 30°C, de préférence inférieure à 20°C.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de production d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans lequel :

- 5
- i) un premier gaz comprenant au moins 50% de monoxyde de carbone est comprimé dans un premier compresseur pour former un premier gaz comprimé refroidi à une première température
- ii) un deuxième gaz comprenant au moins 50% d'hydrogène est mélangé avec le premier gaz comprimé pour former le mélange gazeux
- 10
- iii) au moins un des premier et deuxième gaz provient d'une unité de séparation par distillation cryogénique dans lequel un gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone se refroidit dans un premier échangeur de chaleur et est séparé dans au moins une colonne de distillation

15

caractérisé en ce que a) une partie du premier gaz comprimé est envoyée à l'unité de séparation, où elle se refroidit par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une deuxième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et/ou

20

b) au moins une partie du deuxième gaz se réchauffe dans l'unité de séparation, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une troisième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite est envoyée se mélanger avec le premier gaz.

25

Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention :

- 30
- les premier et deuxième gaz proviennent de l'unité de séparation par distillation cryogénique.
 - une partie du deuxième gaz se réchauffe dans l'unité de séparation jusqu'à une température supérieure à la troisième température et ensuite est envoyée se mélanger avec le premier gaz.
 - le mélange gazeux est ensuite comprimé dans un deuxième compresseur.
 - une première partie du premier gaz comprimé refroidi est envoyée à au premier ou à un deuxième échangeur de chaleur de l'unité de séparation où elle se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur de chaleur et ensuite se

mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et une autre partie du premier gaz comprimé refroidi se refroidit à une température inférieure à la température intermédiaire du premier ou deuxième échangeur de chaleur et sert à réchauffer une colonne de distillation de l'unité.

5 - une première partie du premier gaz comprimé refroidi est envoyée au premier ou à un deuxième échangeur de chaleur où elle se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur de chaleur et ensuite se mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et une autre partie du premier gaz comprimé se refroidit dans le premier ou deuxième échangeur de chaleur et est détendue dans
10 une turbine pour fournir des frigories à l'unité.

- seulement une première partie du premier gaz se refroidit dans un refroidisseur en aval du premier compresseur et une autre partie du premier gaz est prise en amont du refroidisseur et mélangée avec la première partie et/ou le mélange gazeux afin d'en régler la température.

15

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de production d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène comprenant:

20 un premier compresseur, des moyens pour envoyer un premier gaz comprenant au moins 50% de monoxyde de carbone se comprimer dans le premier compresseur pour former un premier gaz comprimé et refroidi pour former un premier gaz comprimé refroidi à une première température, des moyens pour mélanger un deuxième gaz comprenant au moins 50% d'hydrogène avec le premier gaz comprimé pour former le mélange
25 gazeux, une unité de séparation par distillation cryogénique, au moins un des premier et deuxième gaz provenant de l'unité de séparation par distillation cryogénique, un premier échangeur de chaleur, des moyens pour envoyer un gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone se refroidir dans le premier échangeur de chaleur et
30 se séparer dans au moins une colonne de distillation

caractérisé en ce qu'il comprend a) des moyens pour envoyer une partie du premier gaz comprimé à l'unité de séparation, se refroidir, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une deuxième température

inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélanger avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et/ou

b) des moyens pour envoyer au moins une partie du deuxième gaz se réchauffer dans l'unité de séparation, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une troisième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélanger avec le premier gaz.

5

10

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant aux figures, les figures 2 à 5 représentant des procédés selon l'invention.

15

La séparation dans l'unité de séparation cryogénique s'effectue dans les figures 2 à 5 de la même manière que pour la figure 1. D'autres séparations cryogéniques peuvent également être utilisées.

20

Une solution selon l'invention, illustrée dans la Figure 2, est de sortir la fraction riche en hydrogène 5 de la boîte froide à une température plus froide que le bout chaud de l'échangeur de chaleur E1. Ainsi la fraction est réchauffée jusqu'à une température inférieure à celle du monoxyde de carbone 23,24 refroidi dans le refroidisseur R, par exemple 4°C, et mélangée avec le CO produit directement par le compresseur de CO à 41°C pour produire un mélange gazeux 27 dit oxogas à 20°C. Cependant cette solution ne permet pas de bien contrôler la température de sortie de la fraction riche en hydrogène et donc ne permet pas de bien contrôler la température du mélange oxogas 27. Ceci a pour inconvénient de créer des perturbations du débit volumique à l'aspiration du compresseur d'oxogas C2 qui peuvent conduire à un arrêt du compresseur.

30

Selon la solution de la Figure 3, une partie 23 du CO produit par le compresseur CO C1 et refroidi par le refroidisseur R est alors refroidie dans la ligne d'échange principale E1 de la boîte froide jusqu'à une température de moins de 39°C, par exemple d'environ 17°C. L'énergie de refroidissement du CO produit est apportée par le compresseur de cycle C1 commun à la séparation du gaz de synthèse ce qui évite l'investissement d'un groupe frigorifique supplémentaire. Une partie 26 du monoxyde de carbone prise à cette température de moins de 39°C est envoyée se mélanger avec le monoxyde de carbone refroidi 24 ou le mélange de monoxyde de carbone 24 et hydrogène 5 Ce court-circuitage du CO entre le compresseur C1 et la sortie de l'échangeur de la boîte froide permet d'assurer une meilleure stabilité de la température de l'oxogas.

Ceci a pour effet de réduire également la température de l'hydrogène 5 qui sort du bout chaud de l'échangeur de chaleur E1 à 10°C.

La température de l'oxogas 27 peut être réglée précisément pour être autour d'une température prédéterminée, par exemple 20°C.

Selon la solution de la Figure 4, la température de l'oxogas 27 peut être réglée en rajoutant l'hydrogène au monoxyde de carbone à deux températures différentes. -La fraction 5 riche en hydrogène est séparée en deux et les deux parties sont produites à deux niveaux de températures différents par l'échangeur principal de la boîte froide de séparation. Ici la fraction 5A est réchauffée jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur de chaleur E1, par exemple 0°C et la fraction 5B est réchauffée jusqu'à une température plus élevée, de par exemple 10°C.

Selon la solution de la Figure 5, l'hydrogène 5 est entièrement réchauffée à une température basse, par exemple de 0°C et mélangé avec le monoxyde de carbone 24 à cette température à la sortie du refroidisseur R. Le réglage de la température peut être ajusté en rajoutant une partie 22 du monoxyde de carbone prise en amont du refroidisseur R à 100°C. De cette façon, la température de l'oxogaz 27 peut être réglée à une valeur prédéterminée, par exemple 20°C.

Il est évidemment possible de combiner les solutions illustrées entre elles. Par exemple, le mélange de monoxyde de carbone comprimé et non-refroidi 22 pour former l'oxogaz 27 peut s'appliquer aux Figures 2 à 4.

De même le monoxyde de carbone refroidi dans l'unité de séparation peut servir à régler la température de l'oxogaz dans les Figures 2,4 et 5.

5 Il n'est pas nécessaire que tous les échanges de chaleur de monoxyde de carbone à refroidir et/ou d'hydrogène à réchauffer s'effectuent dans l'échangeur de chaleur où se refroidit le gaz d'alimentation.

Revendications

1. Procédé de production d'un mélange gazeux (27) de monoxyde de carbone et d'hydrogène dans lequel :

5

i) un premier gaz (21) comprenant au moins 50% de monoxyde de carbone est comprimé dans un premier compresseur (C1) pour former un premier gaz comprimé refroidi à une première température

10

ii) un deuxième gaz (5) comprenant au moins 50% d'hydrogène est mélangé avec le premier gaz comprimé pour former le mélange gazeux

15

iii) au moins un des premier et deuxième gaz provient d'une unité de séparation par distillation cryogénique dans lequel un gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone se refroidit dans un premier échangeur de chaleur (E1) et est séparé dans au moins une colonne de distillation (K1,K2,K3)

20

caractérisé en ce que :

a) une partie (23,27) du premier gaz comprimé est envoyée à l'unité de séparation, où elle se refroidit par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une deuxième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et/ou

25

b) au moins une partie du deuxième gaz (5A) se réchauffe dans l'unité de séparation, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une troisième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite est envoyée se mélanger avec le premier gaz.

30

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les premier et deuxième gaz (5,21) proviennent de l'unité de séparation par distillation cryogénique.
- 5 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une partie (5A) du deuxième gaz se réchauffe dans l'unité de séparation jusqu'à une température supérieure à la troisième température et ensuite est envoyée se mélanger avec le premier gaz.
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange gazeux est ensuite comprimé dans un deuxième compresseur (C2).
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une première partie (25) du premier gaz comprimé refroidi est envoyée à au premier ou à un deuxième échangeur de chaleur (E1,E2) de l'unité de séparation où elle se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur de chaleur et ensuite se mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et une autre partie (27) du premier gaz comprimé refroidi se refroidit à une température inférieure à la température intermédiaire du premier ou deuxième échangeur de chaleur et sert à réchauffer une colonne de distillation de l'unité.
- 20 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une première partie du premier gaz comprimé refroidi est envoyée au premier ou à un deuxième échangeur de chaleur (E1, E2) où elle se refroidit jusqu'à une température intermédiaire de l'échangeur de chaleur et ensuite se mélange avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et une autre partie (25) du premier gaz comprimé se refroidit dans le premier ou deuxième échangeur de chaleur et est détendue dans une turbine pour fournir des frigories à l'unité.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel seulement une première partie du premier gaz se refroidit dans un refroidisseur (R) en aval du premier compresseur et une autre partie (22) du premier gaz est prise en amont du refroidisseur et mélangée avec la première partie et/ou le mélange gazeux afin d'en régler la température.
- 30

8. Appareil de production d'un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène comprenant:

un premier compresseur (C1), des moyens pour envoyer un premier gaz (21) comprenant au moins 50% de monoxyde de carbone se comprimer dans le premier compresseur pour former un premier gaz comprimé et refroidi pour former un premier gaz comprimé refroidi à une première température, des moyens pour mélanger un deuxième gaz (5) comprenant au moins 50% d'hydrogène avec le premier gaz comprimé pour former le mélange gazeux, une unité de séparation par distillation cryogénique, au moins un des premier et deuxième gaz provenant de l'unité de séparation par distillation cryogénique, un premier échangeur de chaleur (E1), des moyens pour envoyer un gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone se refroidir dans le premier échangeur de chaleur et se séparer dans au moins une colonne de distillation (K1,K2,K3)

caractérisé en ce qu'il comprend :

a) des moyens pour envoyer une partie du premier gaz comprimé à l'unité de séparation, se refroidir, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une deuxième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélanger avec le mélange gazeux ou le deuxième gaz et/ou

b) des moyens pour envoyer au moins une partie du deuxième gaz se réchauffer dans l'unité de séparation, par exemple dans le premier échangeur de chaleur, jusqu'à une troisième température inférieure à la première température, par exemple jusqu'à une température intermédiaire du premier échangeur de chaleur et ensuite se mélanger avec le premier gaz.

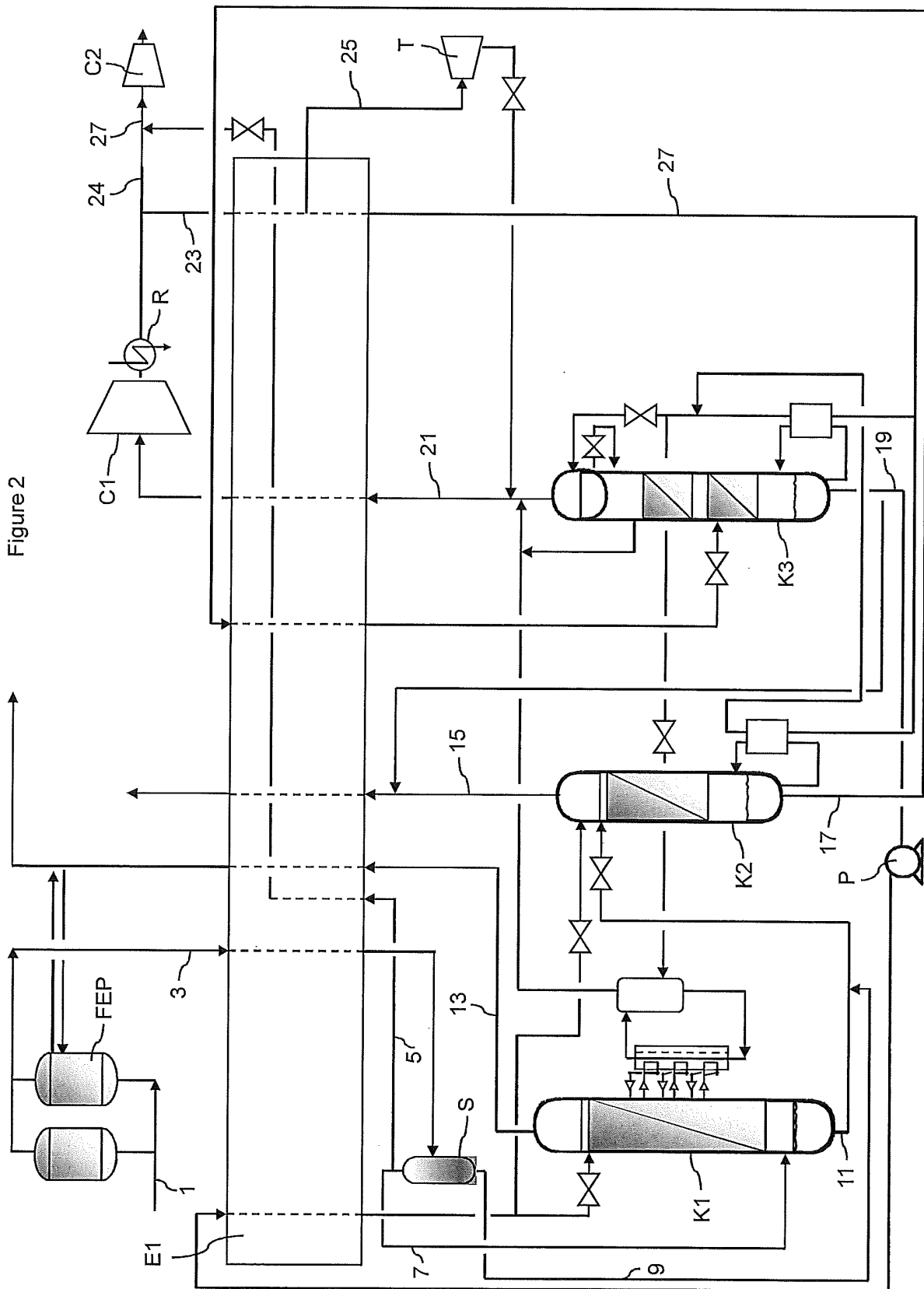


Figure 2

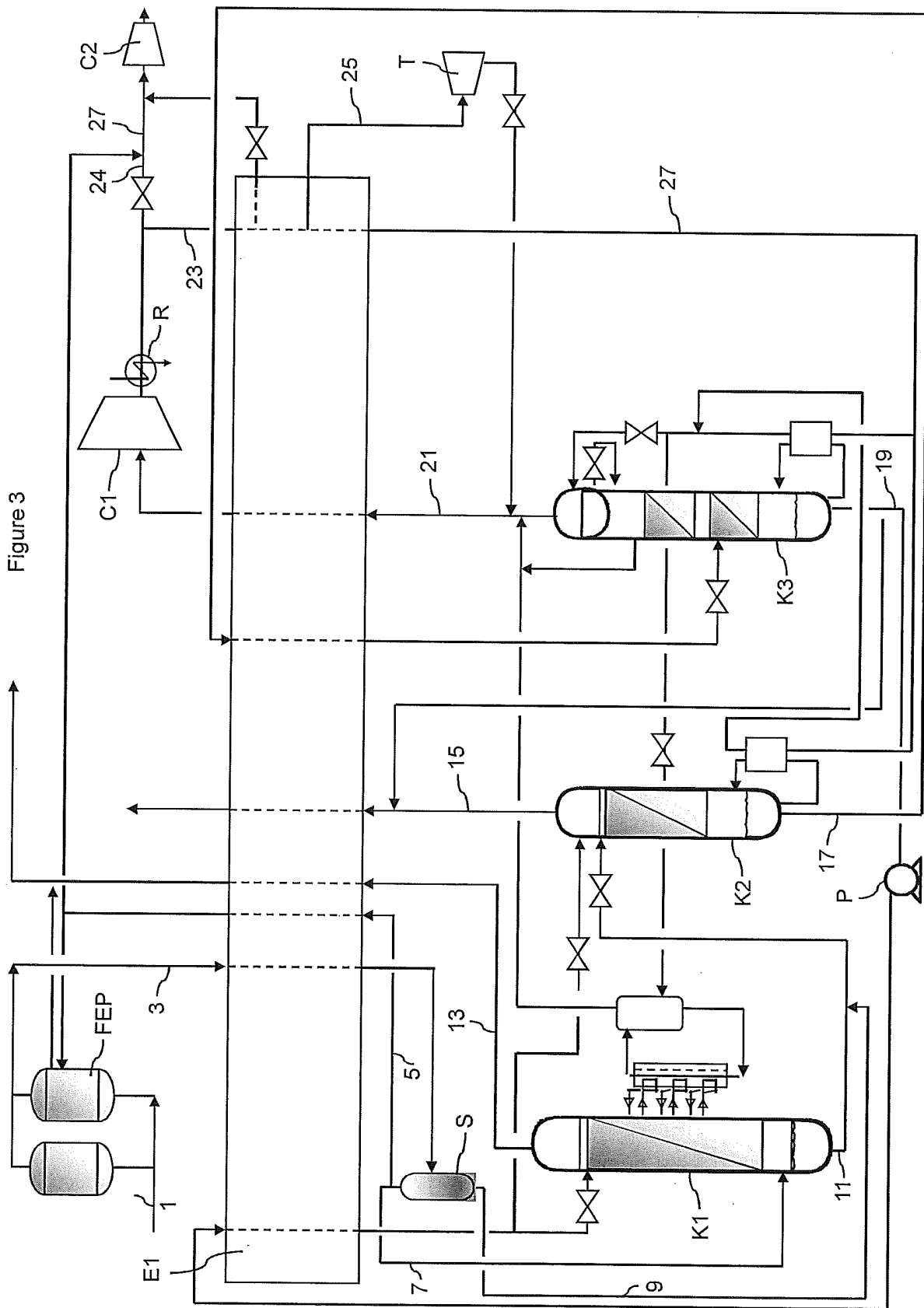


Figure 3

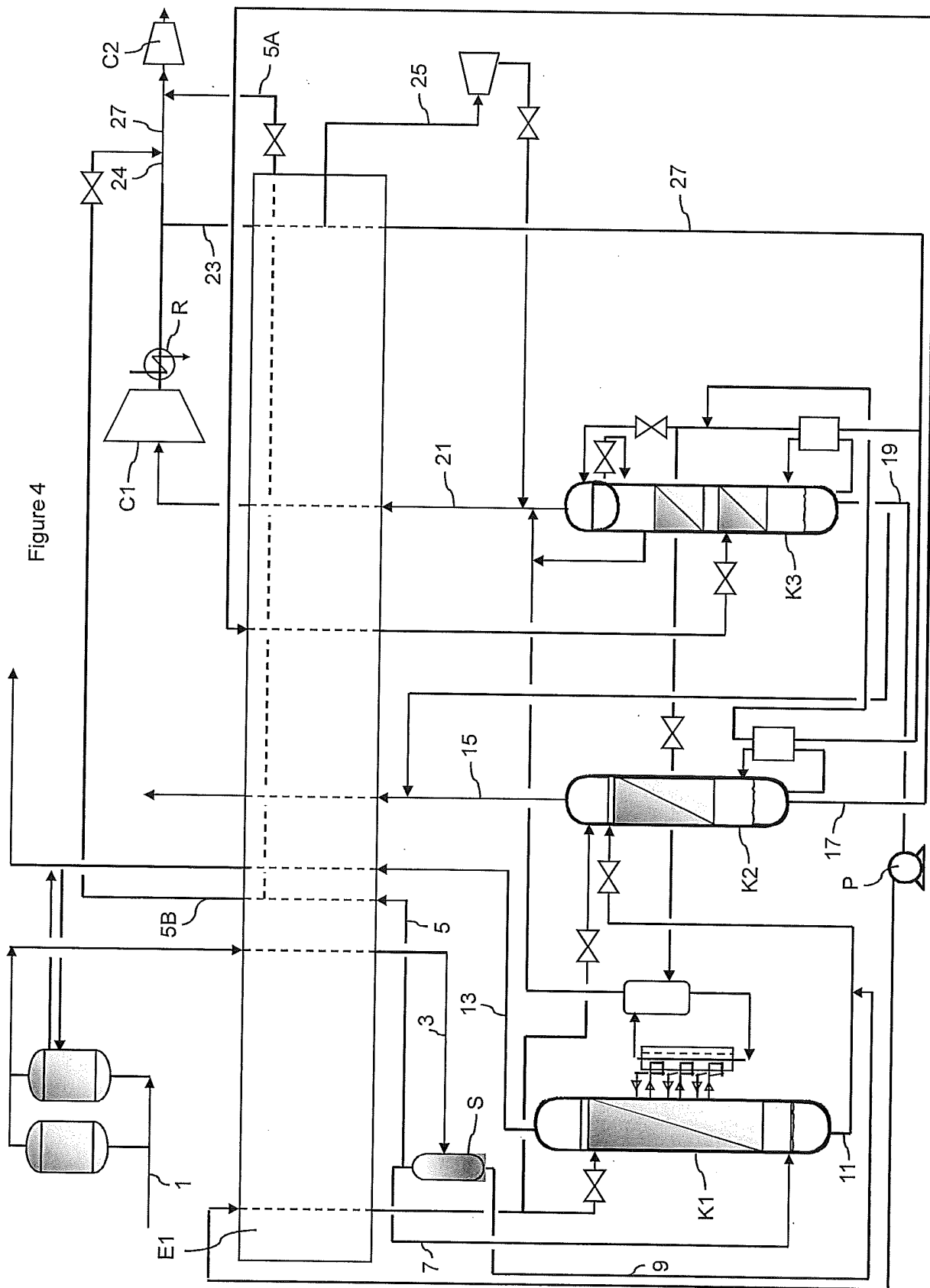


Figure 4

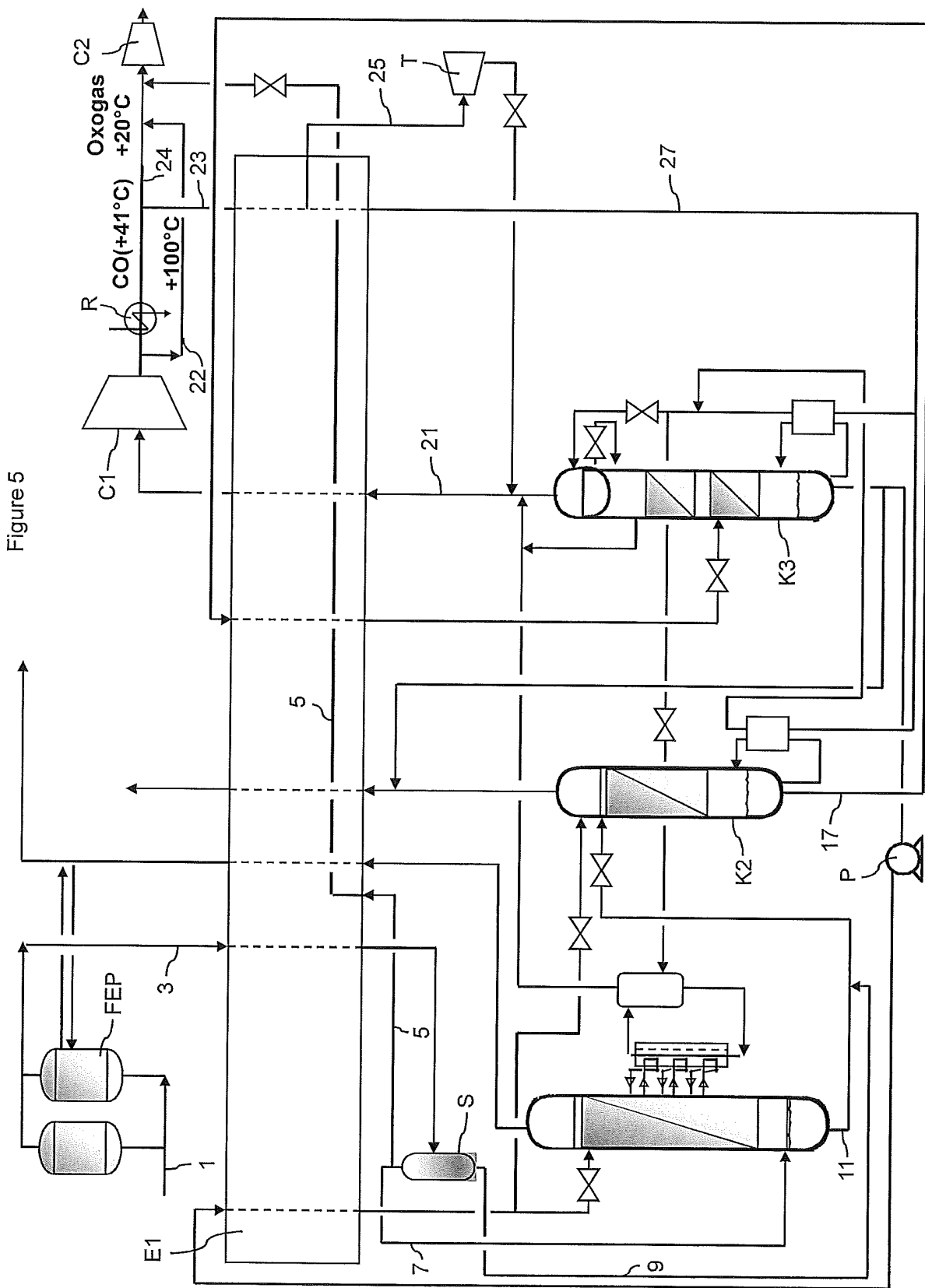


Figure 5

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 816650
FR 1558788

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		
A	EP 1 479 990 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 24 novembre 2004 (2004-11-24) * alinéa [0015] - alinéa [0020] * * figure 1 *	1-8	C01B3/02
A,D	US 4 488 890 A (FOERG WOLFGANG [US] ET AL) 18 décembre 1984 (1984-12-18) * le document en entier *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01B F25J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		3 juin 2016	Harf-Bapin, E
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1558788 FA 816650**

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 03-06-2016

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
EP 1479990 A1	24-11-2004	CN 1791779 A	21-06-2006
		EP 1479990 A1	24-11-2004
		JP 2007502398 A	08-02-2007
		WO 2004102093 A1	25-11-2004

US 4488890 A	18-12-1984	AU 557265 B2	18-12-1986
		AU 2246583 A	28-06-1984
		DE 3247782 A1	28-06-1984
		US 4488890 A	18-12-1984
		ZA 8309481 A	29-08-1984
