

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 989 454

②1 N° d'enregistrement national : 12 53464

⑤1 Int Cl⁸ : F 25 J 5/00 (2013.01)

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.04.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.10.13 Bulletin 13/42.

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, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DEFAYE CYRIL, DARDE ARTHUR et MOREL THOMAS.

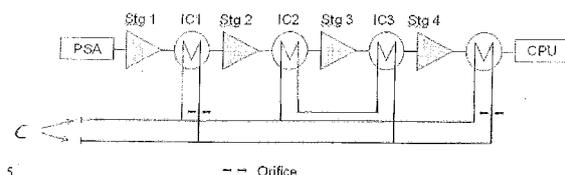
⑦3 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

⑤4 INSTALLATION DE COMPRESSION D'UN FLUX GAZEUX HUMIDE.

⑤7 Installation de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% en volume d'eau, comprenant un compresseur à N étages de compression, caractérisée en ce que:

- chaque étage de compression comprend un moyen de compression et un échangeur raccordé directement ou indirectement à un circuit d'eau de refroidissement (C); et
- au moins un premier échangeur (IC2) et un deuxième échangeur (IC3) d'un premier et d'un deuxième étages de compression consécutifs ou non sont raccordés en série au circuit d'eau de refroidissement (C).



FR 2 989 454 - A1



La présente invention est relative à une installation de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% d'eau, typiquement au moins 0,1% d'eau et au moins 20% de CO₂, et un procédé de compression mettant en œuvre une telle installation.

5 Afin de réduire les émissions de CO₂ d'origine humaine dans l'atmosphère, des procédés de capture du CO₂ générés dans un procédé donné sont développés. Il s'agit d'extraire le CO₂ d'un gaz généré par le procédé, éventuellement de le purifier et enfin, en général, de le comprimer afin de le transporter dans un pipeline.

L'une des voies du traitement du CO₂ consiste à distiller le flux gazeux riche en CO₂ dans une unité de purification cryogénique.

10 Dans une telle unité, il est nécessaire de comprimer le gaz d'entrée ; le gaz d'entrée pouvant être des fumées issues d'un procédé tel qu'un procédé de purification par adsorption ou un procédé de haut-fourneau..

Pour les applications traitant du CO₂ humide, c'est-à-dire comprenant au moins 0,1% d'eau, l'utilisation de compresseurs en inox est préconisée car la condensation du CO₂ humide
15 forme de l'acide carbonique qui est très corrosif pour les aciers au carbone.

Cependant l'emploi de compresseurs en inox conduit à une installation présentant un coût élevé.

Dès lors, un problème qui se pose est de fournir une installation d'alimentation d'une colonne de distillation cryogénique présentant un plus faible coût.

20 Une solution de l'invention est une installation de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% en volume d'eau, comprenant un compresseur à N étages de compression, caractérisée en ce que :

- chaque étage de compression comprend un moyen de compression et un échangeur raccordé directement ou indirectement à un circuit d'eau de refroidissement C; et
- 25 - au moins un premier échangeur IC2 et un deuxième échangeur IC3 échangeur d'un premier et d'un deuxième étages de compression consécutifs ou non sont raccordés en série au circuit d'eau de refroidissement C.

Selon le cas, l'installation selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les enveloppes des échangeurs des n premiers étages de compression, situés côté alimentation du compresseur, sont constituées d'un acier dont la teneur en chrome est inférieure à 11% massique et sans revêtement inoxydable, avec $n \leq N - 1$;
- les enveloppes des échangeurs des n premiers étages de compression, situés côté
5 alimentation du compresseur, sont en acier au carbone, avec $n \leq N - 1$.
- le deuxième échangeur IC3 est raccordé également directement au circuit d'eau de refroidissement C et un système de régulation de la température permet de contrôler le mélange de l'eau de refroidissement issue du premier échangeur et de l'eau de refroidissement issue directement du circuit d'eau de refroidissement C (cf. figure 4).
- 10 - les échangeurs non raccordés en série au circuit d'eau de refroidissement comprennent à leur sortie d'eau de refroidissement un dispositif permettant de créer une chute de pression ; cette chute de pression pourra correspondre à la chute de pression causée par le raccordement en série des échangeurs ;
- l'échangeur du dernier étage de compression, situé côté production du compresseur, est en
15 acier inoxydable.

Dans le cadre de l'invention, on aura de préférence $n = N-1$.

La présente invention a également pour objet un procédé de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% d'eau et au moins 20% de CO₂ mettant en œuvre une installation de compression selon l'invention.

- 20 De préférence, le procédé de compression selon l'invention est caractérisé en ce que :
- on mesure la température de l'eau de refroidissement T_e du circuit de refroidissement C;
 - on compare T_e à la température de rosée T_r du flux gazeux entrant dans un deuxième échangeur IC3 appartenant à un des $N-1$ étages de compression situés côté alimentation du compresseur;
 - 25 et, si la température de l'eau du circuit de refroidissement T_e est telle que $T_e - T_r < 10^\circ\text{C}$:
 - l'entrée d'eau de refroidissement dudit échangeur est raccordée à la sortie d'eau de refroidissement d'un premier échangeur IC2 appartenant aux dits $N-1$ étages de compression, situés côté alimentation du compresseur, et/ou
 - on introduit de l'eau extérieure à ladite installation de compression et présentant une
30 température $T_s > T_e$ directement dans le circuit d'eau de refroidissement C ou directement dans ledit échangeur,

de sorte que la température $T_{éch}$ de l'eau entrant dans ledit échangeur soit telle que $T_{éch} - T_r \geq 10^\circ\text{C}$.

De préférence, le flux gazeux est un flux produit par un PSA (adsorption modulée en pression) H₂, un PSA CO₂, un procédé de séparation membranaire, une turbine à combustion, un procédé d'oxycombustion, un procédé de fabrication de ciment, un haut fourneau, un procédé de fabrication d'hydrogène ou un procédé de raffinage.

La solution proposée par la présente invention permet de réduire le prix de la machine en évitant la condensation du CO₂ humide (c'est-à-dire comprenant au moins 0,1% d'eau) dans le compresseur permettant de choisir des matériaux beaucoup moins cher, typiquement de l'acier carbone.

L'installation et le procédé selon l'invention vont être décrits plus en détail à l'aide des figures 1 à 3.

Notons dans un premier temps que la composition du flux gazeux à comprimer n'est pas constante et varie en fonction des phases de marche du PSA ou du haut fourneau ce qui modifie la valeur du point de rosée.

La figure 1 donne un exemple de composition d'un flux gazeux issu d'un PSA en phase de production.

La figure 2 donne les courbes de rosée pour les différentes températures de flux gazeux.

La température minimale des gaz dans un échangeur est considérée comme égale à la température d'entrée d'eau de refroidissement, correspondant à la température de peau des tubes de l'échangeur dans lesquels circule l'eau de refroidissement. Autrement dit, la température minimale du flux gazeux dans l'échangeur pourra être contrôlée via la température d'entrée d'eau de refroidissement.

Dès lors pour éviter le risque de condensation dans les échangeurs de chaleur, une marge pourra être constamment maintenue entre les conditions du flux gazeux et son point de rosée.

Afin de maintenir cette marge, l'installation selon l'invention est employée.

L'invention va à présent être détaillée en prenant l'exemple d'une installation de compression comprenant 4 étages de compression (cf. figure 3).

Les échangeurs IC2 et IC3 du deuxième et du troisième étage de compression sont raccordés en série (figure 3). L'échangeur IC3 du troisième étage de compression sera selon l'invention nommé « deuxième échangeur », tandis que l'échangeur IC2 du deuxième étage de compression sera selon l'invention nommé « premier échangeur ». Autrement dit, l'échangeur du troisième étage de compression est alimenté par le retour d'eau chaude (eau de refroidissement réchauffé dans l'échangeur du second étage de compression) provenant de l'échangeur du second étage de compression permettant ainsi une marge suffisante au point de rosée dans l'échangeur du troisième étage de compression et évitant ainsi les risques de condensation. La différence de température de l'eau entre l'entrée et de sortie de l'échangeur est généralement de 10 ° C. Les échangeurs IC2 et IC3 du deuxième et du troisième étage de compression doivent être conçus pour un débit d'eau de refroidissement identique. Un dispositif (un orifice ou une vanne par exemple) doit être installé à la sortie des échangeurs IC1 et refroidisseur du premier et du quatrième étage de compression afin de créer une chute de pression supplémentaire (typiquement de 1 bar) correspondant à la chute de pression induite par l'assemblage en série des échangeurs IC2 et IC3 du deuxième et du troisième étage de compression.

Des moyens de mesure de la température, de la pression et de la teneur en eau du flux gazeux et de la température de l'eau du circuit de refroidissement à l'entrée de l'échangeur du troisième étage de compression peuvent être mis en place afin de calculer la différence entre la température du flux gazeux et son point de rosée.

D'autres arrangements sont également possibles pour alimenter l'échangeur du troisième étage de compression

D'autres arrangements sont également possibles pour alimenter l'échangeur du troisième étage de compression avec de l'eau plus chaude comme par exemple un mélange d'eau froide et chaude à travers une vanne thermostatique, notamment lorsque la marge observée n'est pas suffisante.

Notons qu'en général le ou les premiers échangeurs des premiers étages de compression situés côté alimentation du compresseur n'ont pas besoin de recevoir de l'eau plus chaude et sont raccordés directement au circuit d'eau de refroidissement. En effet, le flux gazeux étant à plus basse pression, son point de rosée est plus froid et donc plus éloigné de la température nominale de l'eau de refroidissement. Lorsque la pression du flux gazeux

augmente, son point de rosée se rapproche de celle de l'eau de refroidissement et pour maintenir une marge suffisante, l'invention propose de faire circuler l'eau de refroidissement au moins partiellement en série dans au moins deux échangeurs

Concernant les moyens de compression des trois premiers étages de compression, les volutes du compresseur sont faites en acier au carbone comme pour les compresseurs standard. Les roues sont faites d'un matériau en acier inoxydable martensitique tel que pour les compresseurs standard. La nuance exacte est sélectionnée afin de satisfaire au critère de l'API617 (code américain pour les machines) pour les applications avec du gaz contenant de l'hydrogène.

Les échangeurs des trois premiers étages de compression sont de préférence Échangeurs de type tubes calandre. Leurs enveloppes sont faites d'acier au carbone en standard. Les tubes sont généralement faits d'un matériau à base de cuivre. Pour une telle application avec un circuit d'eau de refroidissement fermés (contenant des inhibiteurs de corrosion) et du gaz humide, les tubes sont en acier au carbone. Pour un circuit d'eau de refroidissement ouvert ou semi-ouvert, des tubes en inox ou en cuivre sont nécessaires pour éviter la corrosion du côté eau. De préférence, des ailettes en aluminium sont installées sur les tubes pour améliorer le transfert de chaleur et ainsi réduire la taille de l'échangeur. La plaque tubulaire est en acier carbone forgé. Pour éviter tout risque de fuite du côté de l'eau de refroidissement sur le côté processus qui mènerait à la condensation et ensuite à la corrosion du côté processus, une soudure de résistance de la connexion du tube / plaque tubulaire est recommandée. Ces soudures sont ensuite testées par un test de fuite à l'hélium avec un critère d'acceptation basé sur faible taux de fuite. Afin de réduire la vitesse du gaz entrant dans l'échangeur, une plaque « casse-vitesse » est ajoutée. Toutes les autres parties côté gaz de l'échangeur sont en acier au carbone. Celles-ci peuvent être galvanisées.

Des drains sont installés en point bas en cas de condensation (en cas de rupture du tube par exemple). Un détecteur de niveau dans ces points bas permet de détecter la présence de liquide dans l'échangeur. Un séparateur d'eau est installé sur en sortie de chaque échangeur afin d'éviter toute goutte d'aller vers la roue en cas de condensation (en cas de rupture du tube par exemple). Des pièges à condensats automatiques ne sont pas nécessaires. Seuls des vannes manuelles sont installées dans le drain lorsque le liquide est détecté. Une sonde de température

dans les tuyaux d'aspiration des étages permet de détecter la condensation et d'arrêter la machine.

L'échangeur du quatrième étage de compression (refroidisseur) est entièrement fait d'acier inoxydable (la nuance 304L est un bon compromis) car il est fortement soumis à la condensation. Un séparateur d'eau et un piège à condensats automatique permettent d'éliminer l'eau condensée (à haute teneur en acide carbonique) du gaz. Ces dispositifs doivent être adaptés à l'acide carbonique

La présente invention a également pour objet un procédé de démarrage de l'installation de compression selon l'invention, dans lequel :

- 10 - un gaz sec à une température T_g supérieure à la température de rosée T_r du flux gazeux à comprimer est comprimé dans le compresseur à N étages de compression jusqu'à ce que la température de peau des n premiers moyens de compression et des n premiers échangeurs en contact avec le flux gazeux, situés côté alimentation du compresseur avec $n \leq N - 1$, et la température de l'eau du circuit d'eau de refroidissement C soient supérieures à la température
- 15 de rosée T_r du flux gazeux à comprimer,
- le gaz sec est remplacé par ledit flux gazeux à comprimer.

De préférence, le flux gazeux comprend au moins 0,1% d'eau et au moins 20% de CO₂, et le gaz sec est de l'azote ou du dioxyde de carbone.

Cette procédure de démarrage permet de chauffer les parties du compresseur (volute, tuyaux, échangeurs...) en contact avec le flux gazeux afin d'éviter la condensation du CO₂ et donc la corrosion de ces parties.

Pendant l'hiver, l'eau de refroidissement peut être trop froide et pourrait induire la condensation dans les échangeurs. La phase de démarrage à l'azote permet également de réchauffer la température de l'eau de refroidissement à un niveau suffisant. La température de l'eau de refroidissement est surveillée et entre dans les conditions nécessaires pour remplacer l'azote par le gaz procédé et aussi pour contrôler et optimiser la capacité de refroidissement du système d'eau (marche/arrêt des ventilateurs du système de refroidissement). La puissance de l'eau de refroidissement du ventilateur de refroidissement est réduite lorsque l'eau est trop froide par rapport au niveau de la teneur en eau dans le gaz procédé.

7

Enfin, la présente invention a également pour objet un procédé d'arrêt de l'installation d'alimentation selon l'invention, dans lequel le compresseur est balayé et purgé avec un gaz sec.

5

Revendications

1. Installation de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% en volume d'eau, comprenant un compresseur à N étages de compression, caractérisée en ce que :
- 5 - chaque étage de compression comprend un moyen de compression et un échangeur raccordé directement ou indirectement à un circuit d'eau de refroidissement (C) ; et
- au moins un premier échangeur (IC2) et un deuxième échangeur (IC3) d'un premier et d'un deuxième étages de compression consécutifs ou non sont raccordés en série au circuit d'eau de
- 10 refroidissement (C).
2. Installation de compression selon la revendication 1, caractérisée en ce que les enveloppes des échangeurs des n premiers étages de compression, situés côté alimentation du compresseur, sont constituées d'un acier dont la teneur en chrome est inférieure à 11%
- 15 massique et sans revêtement inoxydable, avec $n \leq N - 1$.
3. Installation de compression selon la revendication 1, caractérisée en ce que les enveloppes des échangeurs des n premiers étages de compression, situés côté alimentation du compresseur, sont en acier au carbone, avec $n \leq N - 1$.
- 20
4. Installation de compression selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le deuxième échangeur (IC3) est raccordé également directement au circuit d'eau de refroidissement (C) et un système de régulation de la température permet de contrôler le mélange de l'eau de refroidissement issue du premier échangeur et de l'eau de refroidissement
- 25 issue directement du circuit d'eau de refroidissement (C).
5. Installation de compression selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les échangeurs non raccordés en série au circuit d'eau de refroidissement comprennent à leur sortie d'eau de refroidissement un dispositif permettant de créer une chute de pression.
- 30

6. Installation de compression selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'échangeur du dernier étage de compression, situé côté production du compresseur, est en acier inoxydable.

5 7. Procédé de compression d'un flux gazeux comprenant au moins 0,1% d'eau et au moins 20% de CO₂ mettant en œuvre une installation de compression selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Procédé de compression selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

10 - on mesure la température de l'eau de refroidissement T_e du circuit de refroidissement (C);
 - on compare T_e à la température de rosée T_r du flux gazeux entrant dans un deuxième échangeur (IC3) appartenant à un des N-1 étages de compression situés côté alimentation du compresseur;

et, si la température de l'eau du circuit de refroidissement T_e est telle que $T_e - T_r < 10^\circ\text{C}$:

15 - l'entrée d'eau de refroidissement dudit échangeur est raccordée à la sortie d'eau de refroidissement d'un premier échangeur (IC2) appartenant aux dits N-1 étages de compression, situés côté alimentation du compresseur, et/ou

- on introduit de l'eau extérieure à ladite installation de compression et présentant une température $T_s > T_e$ directement dans le circuit d'eau de refroidissement (C) ou directement
 20 dans ledit échangeur,

de sorte que la température $T_{\text{éch}}$ de l'eau entrant dans ledit échangeur soit telle que

$T_{\text{éch}} - T_r \geq 10^\circ\text{C}$.

9. Procédé de compression selon l'une des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que le flux
 25 gazeux est un flux produit par un PSA H₂, un PSA CO₂, un procédé de séparation membranaire, une turbine à combustion, un procédé d'oxycombustion, un procédé de fabrication de ciment, un haut fourneau, un procédé de fabrication d'hydrogène ou un procédé de raffinage.

30 10. Procédé de démarrage de l'installation de compression selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel :

- un gaz sec à une température T_g supérieure à la température de rosée T_r du flux gazeux à comprimer est comprimé dans le compresseur à N étages de compression jusqu'à ce que la température de peau des n premiers moyens de compression et des n premiers échangeurs en contact avec le flux gazeux, situés côté alimentation du compresseur avec $n \leq N - 1$, et la
- 5 température de l'eau du circuit d'eau de refroidissement (C) soient supérieures à la température de rosée T_r du flux gazeux à comprimer,
- le gaz sec est remplacé par ledit flux gazeux à comprimer.

10 11. Procédé de démarrage selon la revendication 10, caractérisé en ce que le flux gazeux comprend au moins 0,1% d'eau et au moins 20% de CO_2 .

12. Procédé de démarrage selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que le gaz sec est de l'azote ou du dioxyde de carbone.

15 13. Procédé d'arrêt de l'installation de compression selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le compresseur est balayé et purgé avec un gaz sec.

1/2

Composition		
CO2	Molar %	45.77
N2	Molar %	1.06
CO	Molar %	13.28
H2	Molar %	22.53
H2O	Molar %	0.37
CH3OH	Molar %	0.20
CH4	Molar %	16.78
NH3	ppmv	9.4
C2H6	ppmv	52.7
C2H4	ppmv	2.6
C3H8	ppmv	6.7
C3H6	ppmv	3.4
C6H6	ppmv	1.5
Hg	µg/Nm3	1.2
Particules (<10µm)	µg/Nm3	130

Figure 1

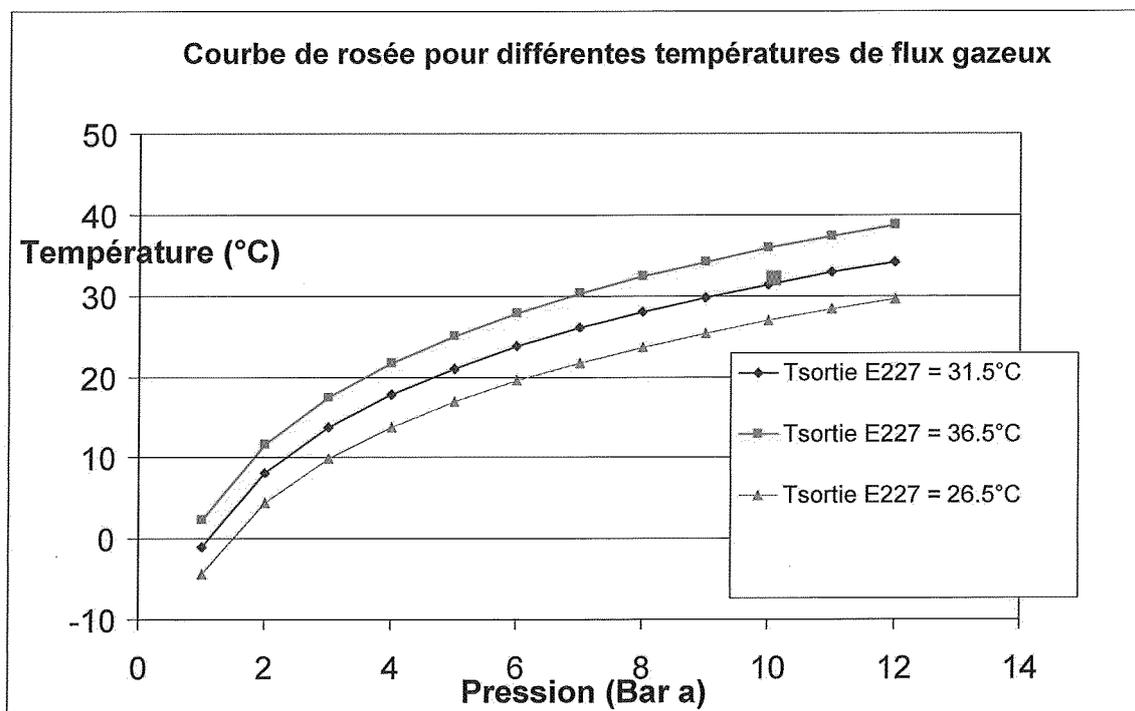


Figure 2

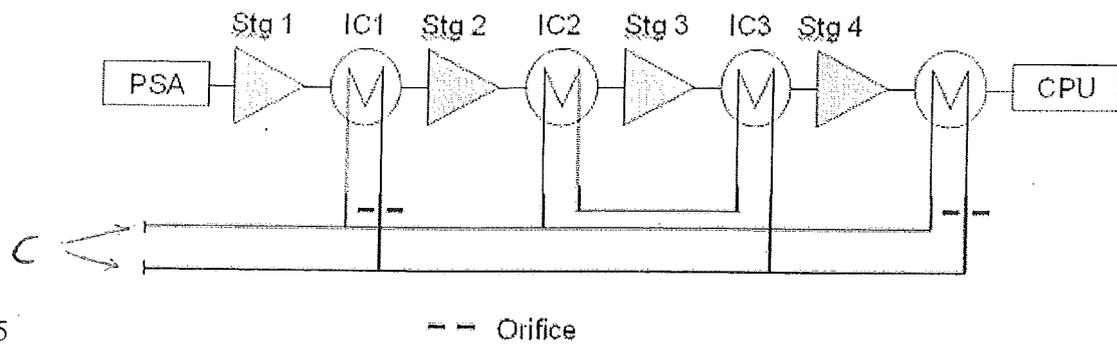


Figure 3

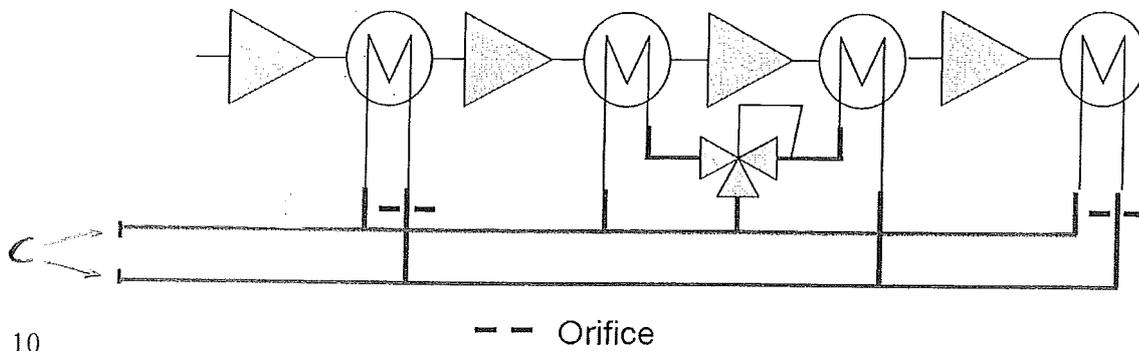


Figure 4 -



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 765190
FR 1253464

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	FR 1 413 608 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 8 octobre 1965 (1965-10-08) * page 1, colonne de gauche, alinéa 1 - alinéa 3 * * page 1, colonne de droite, dernier alinéa - page 2, colonne de gauche, alinéa 3; figure 1 * * page 2, colonne de droite, alinéa 4 * -----	1,4	F25J5/00
X	WO 2011/088527 A2 (ATLAS COPCO AIRPOWER NV [BE]; JANSSENS STIJN JOZEF RITA JOHANNA [BE]) 28 juillet 2011 (2011-07-28) * page 7, ligne 30 - page 8, ligne 16 * * page 8, ligne 30 - page 9, ligne 13; figure 1 * -----	1	
X	US 2011/000227 A1 (KAMIYA YUJI [JP]) 6 janvier 2011 (2011-01-06) * alinéa [0024] * * alinéa [0041] - alinéa [0043]; figure 4 * -----	1	
X	US 7 269 956 B2 (GERICKE BERND [DE] ET AL) 18 septembre 2007 (2007-09-18) * colonne 3, ligne 12 - ligne 22 * * colonne 4, ligne 35 - ligne 42 * * colonne 4, ligne 62 - colonne 5, ligne 18; figure 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			F25J F04D F04C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		18 février 2013	Di Giorgio, F
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			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1253464 FA 765190**

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 **18-02-2013**

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
FR 1413608	A	08-10-1965	AUCUN	

WO 2011088527	A2	28-07-2011	AU 2010343035 A1	17-05-2012
			BE 1018598 A3	05-04-2011
			CN 102652222 A	29-08-2012
			EP 2529116 A2	05-12-2012
			KR 20120123296 A	08-11-2012
			US 2012291434 A1	22-11-2012
			WO 2011088527 A2	28-07-2011

US 2011000227	A1	06-01-2011	CN 101943168 A	12-01-2011
			JP 2011012659 A	20-01-2011
			US 2011000227 A1	06-01-2011

US 7269956	B2	18-09-2007	AT 498062 T	15-02-2011
			CA 2486013 A1	27-10-2005
			DE 102004020753 A1	29-12-2005
			EP 1591644 A1	02-11-2005
			JP 2005315244 A	10-11-2005
			MX PA05002479 A	31-10-2005
			US 2005235625 A1	27-10-2005
