

⑤④ Procédé de régulation d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique.

②② Date de dépôt : 05.07.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ
ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE Société
Anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.01.24 Bulletin 24/02.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.07.24 Bulletin 24/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : PACHON MORALES John, RAUCH
Jean-Francois et TRANIER Jean-Pierre.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ
ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE.



Description

Titre de l'invention : Procédé de régulation d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique

- [0001] La présente invention est relative à un procédé de régulation d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique.
- [0002] Le domaine d'application de la présente invention est celui des unités de séparation d'air équipées d'une production d'argon cryogénique, c'est-à-dire d'une colonne d'argon impur (qui permet la séparation de l'argon et de l'oxygène) et d'une colonne d'argon pur (aussi appelée colonne de déazotation qui permet d'éliminer l'azote et ainsi d'obtenir de l'argon pur).
- [0003] Les appareils de séparation d'air concernés par cette invention comprennent une double colonne, comprenant une première colonne opérant à une première pression et une deuxième colonne opérant à une deuxième pression, plus basse que la première pression. La deuxième colonne est alimentée par un liquide enrichi en azote et un liquide enrichi en oxygène provenant de la première colonne.
- [0004] A cause des différences de volatilité relative entre l'argon, l'azote et l'oxygène, de l'azote pratiquement pur est formé en haut de la deuxième colonne, de l'oxygène pratiquement pur est formé en bas de la deuxième colonne et du gaz riche en argon au milieu de la deuxième colonne autour d'un point appelé « ventre argon » (en anglais « argon bulge » ou « argon bubble »).
- [0005] Typiquement le ventre argon a une teneur maximale en argon de 15 % et une teneur en azote de 8 à 10%. Un gaz envoyé vers la troisième colonne est pris quelques étages théoriques en dessous de ce point maximal ou la teneur en argon n'est que 10 percent mais ou la teneur en azote est réduite à 0,1 percent.
- [0006] Ce gaz enrichi en argon, souvent appelé argon brut, soutiré de la deuxième colonne au niveau du ventre argon, est envoyé à une colonne de séparation d'argon ayant un condenseur de tête. L'argon brut est rectifié en un reflux riche en oxygène en cuve de la troisième colonne (qui est par la suite renvoyé à la deuxième colonne) et en un flux très riche en argon (souvent appelé «mixture argon») qui ne contient pratiquement plus d'oxygène (la teneur en oxygène dans la mixture argon est classiquement inférieure à 3 ppm d'oxygène) en tête de la troisième colonne. Cette mixture argon est envoyée dans une colonne de déazotation afin d'éliminer l'azote par rebouillage. En pied de colonne de déazotation, de l'argon pur est soutiré sous forme liquide et est envoyé dans un stockage d'argon liquide.
- [0007] La colonne de séparation d'argon (colonne de «mixture argon») peut être en deux parties afin de réduire la hauteur de la boîte froide.

- [0008] Dans le cadre du développement de procédés de production de gaz de l'air plus flexibles qui permettent d'intégrer des ressources d'énergie intermittentes, la régulation des appareils de séparation d'air par distillation cryogénique lors de changements de marche rapide est cruciale.
- [0009] Un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique (ASU) avec production d'argon est beaucoup plus difficile à réguler, et l'homme de l'art sait que la vitesse de changement de marche d'une telle ASU est très limitée, avec une valeur autour de 0.3%/min, au maximum 0.5%/min d'augmentation ou de réduction de débit d'air d'alimentation.
- [0010] Garantir la stabilité du ventre argon dans la colonne basse pression est particulièrement important afin d'empêcher l'arrêt de la colonne d'argon. Si une bouffée d'azote est générée dans la colonne d'argon, cette bouffée va refroidir le vaporiseur, et arrêter son fonctionnement. En effet, un arrêt de la colonne d'argon signifie souvent une perte de production d'argon (minimum 12 heures et jusqu'à plusieurs jours de redémarrage) pendant lequel l'ASU doit opérer en mode dégradé.
- [0011] Les stratégies de régulation du ventre argon utilisées actuellement reposent essentiellement sur la correction du débit d'alimentation d'air en fonction de la teneur d'oxygène mesurée au niveau du ventre argon ou en un point intermédiaire de la colonne de mixture argon.
- [0012] La présente invention concerne une stratégie de régulation applicable dans le cadre d'un changement de marche très rapide (par exemple, augmentation ou réduction d'au moins 1% par minute, par exemple 1.6%/min du débit d'air aspiré par le compresseur principal) sur le régime de fonctionnement d'une ASU. Cette stratégie permettrait notamment:
- d'assurer la stabilité de la teneur d'oxygène dans le ventre argon pendant le changement de marche
 - d'éviter une sur-perte d'oxygène dans le débit d'azote résiduaire.
 - et d'éviter l'arrêt de la colonne d'argon par une trop forte concentration d'azote au niveau du condenseur d'argon.
- [0013] La stratégie utilise au moins un filtre avance-retard (en anglais 'lead-lag') sur au moins deux des débits liquide entrant dans la deuxième colonne (reflux de liquide riche (LR), reflux d'air liquide). Ainsi, par exemple, lors de la diminution du débit d'air, la réponse du débit de liquide riche entrant dans la colonne basse pression est avancée. Le débit de LR n'est donc pas diminué proportionnellement à la diminution du débit d'air mais est diminué à une vitesse supérieure, créant un inventaire (en anglais « hold up ») dans la cuve de la première colonne.
- [0014] Il peut y être associé une gestion de la différence d'inventaire d'argon entre deux régimes stationnaires dans la colonne d'argon.

- [0015] Lors de la descente en charge, la quantité d'argon naturellement déstockée par la colonne peut soit :
- a. être partiellement envoyée dans la colonne de déazotation (dans les limites de capacité de la colonne de déazotation),
 - b. être renvoyée sous forme liquide ou gazeuse en tête de la deuxième colonne ou dans le résiduaire (récupération des frigories, mais pas des
- [0016] molécules),
- a. être stockée sous forme liquide dans une capacité annexe à la colonne de
- [0017] mixture argon (récupération des frigories et des molécules d'argon)
- a. être mise à l'air sous forme gazeuse (vent),
 - b. être purgée sous forme liquide (drainage).
- [0018] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de régulation d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique dans un appareil comprenant une première colonne opérant à une première pression et une deuxième colonne opérant à une deuxième pression inférieure à la première pression, la cuve de la deuxième colonne étant réchauffée par un gaz de la première colonne, ainsi qu'une troisième colonne dans lequel on envoie de l'air gazeux refroidi et épuré à la première colonne, on envoie un premier liquide, enrichi en oxygène, de la cuve de la première colonne à la deuxième colonne, on envoie un deuxième liquide qui est de l'air liquéfié ou qui est soutiré d'un niveau intermédiaire de la première colonne à la deuxième colonne, on envoie un troisième liquide enrichi en azote et éventuellement un quatrième liquide enrichi en azote d'une partie supérieure de la première colonne à la deuxième colonne, on soutire un fluide enrichi en oxygène de la deuxième colonne, on envoie un gaz enrichi en argon de la deuxième colonne à la troisième colonne pour s'y séparer et on soutire un fluide enrichi en argon par rapport au gaz enrichi en argon qui alimente la troisième colonne en haut de la troisième colonne caractérisé en ce que l'appareil fonctionne selon deux marches dont une première marche où l'air gazeux envoyé à la première colonne a un premier débit et une deuxième marche où l'air gazeux envoyé à la première colonne a un deuxième débit, supérieur au premier débit :
- i. Si, de préférence uniquement si, en passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne augmente d'au moins n % par minute, on augmente le débit du premier liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et on augmente le débit du deuxième liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute et/ou
 - ii. Si, de préférence uniquement si, en passant de la deuxième marche à la

première marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne réduit d'au moins $n\%$ par minute, on réduit le débit du premier liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+y)\%$ par minute, où y est non nul et on réduit le débit du deuxième liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+y')\%$ par minute, où y' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle la réduction du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute,

[0019] n étant égal ou supérieur à 1.

[0020] Selon d'autres aspects facultatifs :

- le premier, deuxième, troisième et éventuellement quatrième liquides sont envoyés à la deuxième colonne sans transiter par une capacité de stockage.
- si, de préférence uniquement si, en passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne augmente d'au moins $n\%$ par minute, on réduit le débit du troisième liquide arrivant dans la deuxième colonne envoyé depuis la première colonne vers la deuxième colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, où w est non nul et éventuellement on réduit le débit du quatrième liquide envoyé arrivant dans la deuxième colonne depuis la première colonne d'au moins $(n+w')\%$ par minute, où w' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute
- si, de préférence uniquement si, en passant de la deuxième marche à la première marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne réduit d'au moins $n\%$ par minute, on augmente le débit du troisième liquide envoyé dans la deuxième colonne depuis la première colonne d'au moins $(n+z)\%$ par minute, où z est non nul et éventuellement on augmente le débit du quatrième liquide envoyé dans la deuxième colonne envoyé depuis la première colonne d'au moins $(n+z')\%$ par minute, où z' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle la réduction du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute.
- pour le cas i), on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide envoyé à la deuxième colonne, en augmentant le débit d'une partie du troisième et/ou quatrième liquide produit comme produit final par rapport à ce débit pendant la deuxième marche ou on sort une partie du troisième et/ou quatrième liquide comme produit final alors que l'on n'en produit pas pendant la deuxième marche.
- pour le cas i) on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide soutiré de la première colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, respectivement d'au moins $(n+w')\%$ par minute.

- le débit d'air augmente ou réduit pendant un temps t entre les première et deuxième marches, au moins égal à un quart d'heure et
 - i. on réduit le débit du premier liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et/ou on réduit le débit du deuxième liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins le premier quart du temps t et au plus les trois quarts du temps t et/ou
 - ii. on augmente le débit du premier liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et/ou on augmente le débit du deuxième liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins le premier quart du temps t et au plus les trois quarts du temps t .
- pendant, de préférence uniquement pendant, que la réduction du débit d'air gazeux envoyé à la première colonne est supérieure à $n\%/minute$, et
 - a. au moins une partie du fluide enrichi en argon, est envoyée à une colonne de déazotation avec un débit augmenté par rapport à celui pendant la deuxième marche et/ou
 - b. au moins une partie du fluide enrichi en argon est envoyée sous forme liquide ou gazeuse en tête de la deuxième colonne ou mélangé avec un gaz enrichi en azote soutiré de la deuxième colonne et/ou
 - c. au moins une partie du fluide enrichi en argon est stockée sous forme liquide dans une capacité annexe à la troisième colonne et/ou
 - d. au moins une partie du fluide enrichi en argon est mise à l'air sous forme gazeuse et/ou
 - e. au moins une partie du fluide enrichi en argon est purgée sous forme liquide.
- au moins une des étapes a) à e) après, de préférence seulement après, avoir réduit les débits du premier et du deuxième liquides d'au moins $(n+y)\%$ par minute et d'au moins $(n+y')\%$ respectivement pendant que la réduction du débit d'air gazeux envoyé à la première colonne est d'au moins $n\%$ par minute, n étant égal ou supérieur à 1.
- le fluide enrichi en argon contient au moins 97% mol d'argon.
- en passant de la deuxième marche à la première marche, le deuxième débit d'air gazeux rentrant dans la première colonne étant égal à $m\%$ du premier débit d'air rentrant dans la première colonne, m étant supérieur à 100, le débit du premier liquide a une valeur de $M\%$ de V pendant la deuxième marche et a une valeur de V minimale pendant la période entre la deuxième et la première marches, M étant de préférence supérieur à m .
- en passant de la deuxième marche à la première marche, le deuxième débit

d'air gazeux rentrant dans la première colonne étant égal à $m\%$ du premier débit d'air rentrant dans la première colonne, m étant supérieur à 100, le débit du premier liquide a une valeur de $M\%$ de V pendant la deuxième marche et a une valeur de V minimale pendant la période entre la deuxième et la première marches, M étant de préférence supérieur à m

- [0021] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures où :
- [0022] [Fig.1] montre la double colonne d'un appareil opérant selon le procédé de l'invention
- [0023] [Fig.2] montre l'effet de différentes valeurs des constantes de temps α et β sur la dynamique du débit D en kmol/h de liquide de reflux avec le temps T en heures, ici lors d'un changement de marche de 75% à 100% (à $t = 1$ heure) du régime de fonctionnement du compresseur principal et de 100% à 75% à $t = 3$ heures.
- [0024] [Fig.3] montre les profils de concentration C par section de garnissage PS dans la colonne basse pression avant (gauche) et pendant (droite) un changement de marche rapide.
- [0025] [Fig.4] composée des figures 4A, 4B et 4C montrent la disposition des capacités de liquide pour le stockage d'argon pendant le changement de marche rapide.
- [0026] [Fig.5] composée des figures 5A et 5B, montre l'évolution des débits d'air moyenne pression, de production d'argon brut et de liquide riche lors d'un changement de marche rapide entre 100% et 75% de régime de fonctionnement du compresseur d'air principal
- [0027] [Fig.6] montre l'évolution temporelle de la teneur d'oxygène (ligne solide en ordonnées) dans le ventre argon de la deuxième colonne et de la teneur d'azote (ligne solide, en ordonnées à droite) en tête de la troisième colonne pour les deux scénarios (selon l'art antérieur et avec stratégie de régulation selon l'invention). Le temps est en abscisses.
- [0028] [Fig.1] montre la double colonne d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique. L'air gazeux A est envoyé en cuve d'une première colonne K1.
- [0029] Le liquide riche LR est un liquide enrichi en oxygène par rapport à l'air A soutiré en général en cuve de la première colonne K1 d'une double colonne de séparation d'air. La double colonne comprend une première colonne K1 opérant à une première pression appelée colonne moyenne pression et une deuxième colonne K2 opérant à la deuxième pression, inférieure à la première colonne appelée colonne basse pression. La première colonne K1 est alimentée par de l'air A, un liquide enrichi en oxygène 2 et un liquide enrichi en azote 12 sont envoyés de la première colonne à la deuxième colonne. Un débit d'air liquéfié est également envoyé à la deuxième colonne, ce débit pouvant être soutiré de la première colonne (débit 4) comme illustré ici ou pouvant être envoyé directement à la deuxième colonne sans passer par la première colonne K1. La

cuve de la deuxième colonne K2 est réchauffée par un gaz de la première colonne. L'appareil comprend également une troisième colonne 1 illustrée dans les figures 4A, 4B, 4C. On envoie de l'air gazeux refroidi et épuré A à la première colonne K1, on envoie un premier liquide enrichi en oxygène 2 de la cuve de la première colonne à la deuxième colonne, éventuellement on envoie un deuxième liquide 4 d'un niveau intermédiaire de la première colonne à la deuxième colonne on envoie au moins un liquide 12 (troisième et/ou quatrième liquide) enrichi en azote de la tête de la première colonne à la deuxième colonne, on soutire un fluide enrichi en oxygène 7 de la deuxième colonne, on envoie un gaz enrichi en argon 5 de la deuxième colonne K2 à la troisième colonne 1 pour s'y séparer et on soutire un fluide enrichi en argon en haut de la troisième colonne 1.

- [0030] Un débit gazeux enrichi en azote 8 sort en tête de la deuxième colonne K2. Une partie 10 du liquide riche de la cuve de la colonne K1 est envoyé à un condenseur de tête 3 de la troisième colonne 1 pour le refroidir.
- [0031] L'appareil de séparation fonctionne selon au moins deux marches différentes dont une première marche où l'air gazeux A envoyé à la première colonne K1 a un premier débit substantiellement constant et une deuxième marche où l'air gazeux A envoyé à la première colonne a un deuxième débit, substantiellement constant, supérieur au premier débit.
- [0032] Le procédé de régulation selon l'invention vise à régler les périodes où l'appareil passe de la première marche à la deuxième et/ou de la deuxième marche à la première.
- [0033] En passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux A envoyé à la première colonne augmente et atteint une augmentation au moins $n\%$ par minute. Quand cette augmentation d'au moins $n\%$ par minute est atteinte, on augmente le débit du premier liquide 2 arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et on augmente le débit du deuxième liquide 4 arrivant dans la deuxième colonne K2 d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins 1% par minute.
- [0034] L'augmentation du premier liquide 2 est réalisée en augmentant le débit de liquide soutiré de la première colonne K1. Ceci peut également être le cas pour le deuxième liquide 4, dans les variantes où il est soutiré de la première colonne. Autrement le deuxième liquide, l'air liquéfié, arrive directement à la deuxième colonne sans passer par la première colonne. L'absence de capacité de liquide de reflux est à remarquer.
- [0035] En passant de la deuxième marche à la première marche, le débit d'air gazeux A envoyé à la première colonne réduit et atteint une réduction d'au moins $n\%$ par minute. Quand ce taux est atteint, on réduit le débit du premier liquide 2 arrivant dans la deuxième colonne K2 d'au moins $(n+y)\%$ par minute, où y est non nul et on réduit

le débit du deuxième liquide 4 arrivant dans la deuxième colonne K2 d'au moins $(n+y')\%$ par minute, où y' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle la réduction du débit d'air A est d'au moins $n\%$ par minute.

[0036] La valeur n est égal ou supérieur à 1 pour les deux cas.

[0037] De préférence, en passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux A envoyé à la première colonne K1 augmente d'au moins $n\%$ par minute, on réduit le débit d'un troisième liquide 12 pris en haut de la première arrivant dans la deuxième colonne envoyé depuis la première colonne vers la deuxième colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, où w est non nul et éventuellement on réduit le débit d'un quatrième liquide 14 envoyé arrivant dans la deuxième colonne K2 depuis la première colonne K1 d'au moins $(n+w')\%$ par minute, où w' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute.

[0038] Cette réduction peut être effectuée en réduisant le débit de liquide 12 et/ou 14 soutiré en haut de la première colonne. Dans ce cas, on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide 12, 14 soutiré de la première colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, respectivement d'au moins $(n+w')\%$ par minute.

[0039] Sinon ou aussi une partie du liquide 12 ou 14 peut être pris comme produit final 6, ainsi réduisant le débit envoyé à la deuxième colonne K2.

[0040] Soit on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide envoyé à la deuxième colonne, en augmentant le débit d'une partie du troisième et/ou quatrième liquide produit comme produit final entre la deuxième et la première marches, par rapport à ce débit pendant la deuxième marche soit on sort une partie du troisième et/ou quatrième liquide comme produit final entre la deuxième et la première marches, alors que l'on n'en produit pas pendant la deuxième marche.

[0041] De préférence, en passant de la deuxième marche à la première marche, le débit d'air gazeux A envoyé à la première colonne K1 réduit d'au moins $n\%$ par minute, on augmente le débit du troisième liquide 12 envoyé dans la deuxième colonne depuis la première colonne d'au moins $(n+z)\%$ par minute, où z est non nul et éventuellement on augmente le débit du quatrième liquide 14 envoyé dans la deuxième colonne envoyé depuis la première colonne d'au moins $(n+z')\%$ par minute, où z' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle la réduction du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute.

[0042] De préférence, le débit d'air A augmente ou réduit pendant un temps t entre les première et deuxième marches, au moins égal à un quart d'heure.

[0043] On réduit le débit du premier liquide 2 arrivant à la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et/ou on réduit le débit du deuxième liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul,

pendant au moins le premier quart du temps t et au plus les trois quarts du temps t.

[0044] On augmente le débit du premier liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et/ou on augmente le débit du deuxième liquide arrivant vers la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins le premier quart du temps t et au plus les trois quarts du temps t.

[0045] Le compensateur avance-retard ('lead-lag') modifie une signal d'entrée de l'air gazeux A alimentant la première colonne suivant la fonction de transfert suivante:

[0046] [Math.1]

$$G(s) = K \cdot (\beta s + 1) / (\alpha s + 1) \quad (1)$$

[0047] où β est la constante de temps d'avance, α est la constante de temps de retard et K est le gain en régime stationnaire. Ce modèle utilise les équations suivantes pour une implémentation dans le domaine du temps:

[0048] [Math.2]

$$dx/dt = 1/\alpha \cdot (K \cdot u(t) - x(t)) \quad (2)$$

[0049] [Math.3]

$$y(t) = \beta / \alpha \cdot (K u(t)) + (1 - \beta / \alpha) \cdot x(t) \quad (3)$$

[0050] où u correspond au signal d'entrée du modèle, x est l'état du modèle (signal après le retard mais avant l'avance), y est le signal de sortie, t est le temps; u_0 représente les conditions initiales du modèle avec

[0051] [Math.4]

$$y(0) = x(0) = u_0$$

[0052] Afin de gérer la différence d'inventaire d'argon entre les deuxième et première marches dans la colonne d'argon, différentes solutions peuvent être utilisées. Lors de la descente en charge, quand la modification du débit d'air atteint n% au moins, la quantité d'argon naturellement déstockée par la colonne argon peut être envoyé à une colonne de déazotation. Ceci peut être une mesure uniquement utilisée entre les deux marches. Plus habituellement, la colonne de déazotation sera alimentée par au moins une partie du fluide enrichi en argon 15, 21 pendant les première et deuxième marches, mais le débit de fluide 15, 21 sera augmenté en passant de la deuxième marche vers la première marche, pour évacuer le surplus de fluide. Il faut évidemment rester dans les

limites de capacité de la colonne de déazotation donc cette solution peut être associée à ou remplacée par au moins une autre solution.

- [0053] Par exemple, au moins une partie du fluide enrichi en argon 15, 21 peut être renvoyée sous forme liquide ou gazeuse en tête de la deuxième colonne K2.
- [0054] Sinon au moins une partie du fluide enrichi en argon 15, 21 peut être renvoyée dans l'azote résiduaire 8 soutiré en tête de la deuxième colonne K2. Ceci permet de récupérer des frigories, mais pas des molécules), Le débit mélangé à l'azote résiduaire peut être inexistant pendant la deuxième marche ou peut être augmenté par rapport au débit mélangé à l'azote résiduaire pendant la deuxième marche.
- [0055] Sinon au moins une partie du fluide enrichi en argon 15, 21 peut être stockée sous forme liquide dans une capacité annexe à la colonne de mixture argon 1 (récupération des frigories et des molécules d'argon).
- [0056] Sinon au moins une partie du fluide enrichi en argon 15, 21 être mise à l'air sous forme gazeuse ou purgée sous forme liquide. Le débit purgé ou mis à l'air peut être inexistant pendant la deuxième marche ou peut être augmenté par rapport au débit purgé ou mis à l'air pendant la deuxième marche.
- [0057] L'envoi de fluide enrichi en argon 15,21 selon au moins une des solutions décrites ici peut intervenir après, de préférence seulement après, avoir réduit le débit du premier et du deuxième liquides d'au moins $(n+y)\%$ par minute et d'au moins $(n+y')\%$ respectivement pendant que la réduction du débit d'air gazeux envoyé à la première colonne est d'au moins $n\%$ par minute, n étant égal ou supérieur à 1.
- [0058] Le fluide enrichi en argon 15,21 soutiré de la troisième colonne contient au moins 97% mol d'argon.
- [0059] [Fig.2] présente différentes manières de modifier le débit D de reflux selon la composition du liquide.
- [0060] L'effet du avance retard (lead-lag) est utilisé sur la dynamique du débit de liquide riche (ou premier liquide) 2 sortant de la cuve de la colonne moyenne pression K1 lors d'un changement de marche (de la première marche vers la deuxième, ici entre 75% à 100% puis de la deuxième marche vers la première donc ici à 75% à nouveau) du régime de fonctionnement du compresseur principal, pour différents valeurs des constantes de temps α et β . Il est à noter qu'en fonction des valeurs de β un dépassement (en anglais 'overshoot') peut être obtenu à la fin des rampes de montée ou descente du débit de liquide riche 2.
- [0061] Cet effet est aussi appliqué pour le deuxième liquide 4.
- [0062] Par contre pour les troisième liquide 12 et éventuellement le quatrième liquide 14, lors d'un changement de marche (de la première marche vers la deuxième, ici entre 75% à 100% puis de la deuxième marche vers la première donc ici à 75% à nouveau), l'effet appliqué est une 'réponse inverse' (yRR) du compensateur « avance-retard » en

appliquant:

[0063] [Math.5]

$$y_{RR} = 2 \cdot u(t) - y(t) \quad (4)$$

[0064] où y_{RR} correspond à une réponse inversée par rapport à celle obtenue avec un lead-lag

[0065] avec la formulation de (1), (2), (3). Dans la [Fig.2] ce type de réponse correspond à la courbe à grosses hachures, le dépassement ayant lieu au début de la rampe de montée ou descente entre les première et deuxième marches.

[0066] [Fig.1] montre l'effet de différentes valeurs des constantes de temps α et β sur la dynamique du débit de liquide riche lors d'un changement de marche de 75% à 100% (à $t = 1$ heure) du régime de fonctionnement du compresseur principal et de 100% à 75% à $t = 3$ heures.

[0067] La courbe pour $\alpha = \beta = 1$ correspond au signal non modifié. Un exemple de 'réponse inverse (RR)' est aussi montré (courbe à plus grosses hachures)

[0068] Lors de la diminution du régime de fonctionnement du compresseur d'air principal, la teneur d'argon augmente tout le long de la colonne d'argon, ce qui entraîne une baisse de la teneur d'oxygène dans la colonne d'argon mais aussi au niveau du soutirage vapeur de la colonne basse pression vers la colonne d'argon ('douche d'argon', [Fig.3]). Le terme 'douche argon' indique que globalement la teneur d'argon dans les tronçons en dessous du point de soutirage vers la colonne argon dans la colonne basse pression augmente pendant la descente de marche. Sur la [Fig.3] on voit qu'à droite pendant le changement de marche vers le 30^e section de garnissage, la teneur en argon augmente. L'envoi d'un supplément d'argon liquide dans l'unité en aval (la colonne de déazotation), la mise à l'air d'argon gazeux pur ou le stockage de l'argon liquide dans une capacité externe contribue à garder le profil de teneurs dans la colonne et évite de réduire la teneur d'O₂ au niveau du ventre argon dans la colonne basse pression. Le volume d'argon à évacuer correspond au différentiel d'inventaire argon dans la colonne d'argon lors d'une baisse de régime.

[0069] [Fig.3] montre les profils de concentration dans la colonne basse pression K2 avant (gauche) et pendant (droite) un changement de marche rapide: 'ventre argon' V, 'douche d'argon' au niveau du soutirage vapeur 5 (ORG) de la colonne basse pression vers la colonne d'argon 1.

[0070] Pour ne pas perdre l'argon, on peut judicieusement le stocker sous forme liquide soit dans une capacité connectée en haut de la colonne d'argon, ou dans une capacité connectée à un niveau intermédiaire (là où la teneur en argon est supérieure à 97%) ([Fig.4]). Le renvoi de l'argon liquide dans le procédé pourra se faire soit au même

niveau que le piquage (avec l'aide d'une pompe), soit à un niveau inférieur (par gravité avec un stockage en charge).

[0071] [Fig.4] montre la disposition des capacités liquides pour le stockage d'argon pendant le changement de marche rapide:

- a. capacité au niveau de la tête de la colonne d'argon,
- b. capacité à un niveau intermédiaire,
- c. capacité avec recirculation via une pompe.

[0072] Dans la figure 4A, la colonne de séparation d'argon 1 a un condenseur de tête 5 dans une enceinte 3. L'enceinte 3 est alimentée par un débit de liquide riche (non illustré) qui s'y vaporise pour former un gaz 7. Un liquide 9 est soutiré en cuve de la colonne de séparation d'argon 1. Une capacité annexe 11 est alimentée par un liquide 21 provenant de la tête de la colonne et stocke ce liquide. Le liquide de la capacité 11 peut être envoyé à la colonne par la conduite 23 ou sinon peut être mélangé au débit d'alimentation 15 d'une colonne d'argon pur 13 à travers la conduite 17. La colonne 13 est surmontée d'un condenseur 23.

[0073] Un débit 9 est envoyé de la colonne 1 vers la double colonne.

[0074] Dans la [Fig.4] B, la capacité est alimentée à partir d'un niveau plus bas de la colonne 1.

[0075] Dans la figure 4C, à la différence de la figure 4A, le liquide de cuve 23 de la capacité 11 est pressurisé par une pompe P qui renvoie le liquide de cuve en haut de la colonne 1.

[0076] [Fig.4] montre l'évolution des débits d'air moyenne pression, de production d'argon brut ('argon mixture') et de liquide riche lors d'un changement de marche rapide entre 100% et 75% de régime de fonctionnement du compresseur d'air principal. On compare deux scénarios :

- La figure 4A un scénario 'base' dit pseudo-statique, où le changement de marche est fait d'un régime stationnaire à 100% du régime de fonctionnement du compresseur jusqu'à 75% à raison de 1.6%/min. Les diminutions du débit de production d'argon et du débit de liquide riche 2 suivent de façon proportionnelle la diminution du débit d'air moyenne pression A qui alimente la première colonne K1.
- La figure 4B un scénario qui implémente les deux stratégies de régulation décrites précédemment: un avance-retard sur les débits liquides envoyés vers la deuxième colonne K2 (débit de liquide riche RL 2, air liquide 4.), ainsi qu'une augmentation puis une diminution (réponse inverse) (débit d'azote impur 12, débit d'azote pur 14, débit de production d'argon (Ar) soutiré de la colonne d'argon).

[0077] [Fig.5] montre la comparaison de l'évolution des débits d'air moyenne pression (Air

MP A), débit de production d'argon brut (Ar 15, 21) et débit de liquide riche (LR 2) lors d'un changement de marche rapide pour un scénario sans utiliser l'invention (figure 5A désigné « art antérieur » alors qu'un document dans le domaine public représentant cette figure n'est pas connu au déposant) et un scénario qui utilise la stratégie de régulation selon l'invention (figure 5B). On peut remarquer l'avance retard (Lead-lag on RL) du liquide riche 2 et la mise à l'air (Ar vent) de l'argon 15, 21, lors du passage de la deuxième marche à la première marche. Le débit d'air réduit de 1,6%/min (donc n vaut 1,6).

- [0078] En passant de la deuxième marche à la première marche, le deuxième débit d'air gazeux A rentrant dans la première colonne K1 est égal à m% du premier débit d'air rentrant dans la première colonne, m étant supérieur à 100.
- [0079] Ici le deuxième débit passe d'au-dessus de 220 000 Nm³/h à 145 000 Nm³/h environ. Le débit du premier liquide 2 a une valeur de M% de V pendant la deuxième marche et a une valeur de V minimale pendant la période entre la deuxième et la première marches, alors que pendant la deuxième marche, M étant de préférence supérieur à m. Ici le premier liquide 2 a une valeur de V minimale (en dessous de 80 000 Nm³/h) pendant la période entre la deuxième et la première marches, alors que pendant la deuxième marche, le débit de premier liquide était de presque 160 000 Nm³/h. Ainsi le débit du premier liquide réduit proportionnellement plus que l'air pour atteindre une valeur minimale V juste avant le début de la première marche.
- [0080] [Fig.6] montre l'effet de l'implémentation de la stratégie de régulation décrite
- [0081] précédemment sur deux indicateurs clés de la stabilité de l'ASU, et particulièrement les colonnes de distillation: la teneur d'oxygène F, G dans le ventre argon V dans la colonne basse pression et la teneur d'azote D, E en tête de la colonne d'argon. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un modèle de simulation dynamique.
- [0082] [Fig.6] montre que dans le scénario de base, lors de la baisse de charge dans l'ASU, la teneur d'O₂ dans le ventre d'argon V chute d'approximativement 3% et la teneur d'N₂ en tête de colonne d'argon atteint jusqu'à 14%, ce qui aura pour conséquence de trop refroidir le côté condensation du condenseur de tête de la colonne d'argon arrêtant ainsi son fonctionnement (la température de condensation du mélange 86% Ar, 14% N₂ baisse à une valeur en dessous de la température d'évaporation du liquide riche côté vaporisation).
- [0083] En revanche, l'implémentation de l'avance-retard (ou « lead-lag ») sur les débits liquides envoyés de la première colonne vers la deuxième colonne (le débit de liquide riche 2 soutiré en cuve, le débit d'air liquide 4 pris à un niveau intermédiaire ou dans l'air d'alimentation), ainsi que la mise à l'air du différentiel d'inventaire d'argon permettent de maintenir la teneur d'oxygène dans le ventre à $92.3 \pm 0.6\%$. De plus elles permettent de réduire la teneur d'azote en tête de la colonne d'argon à approxima-

tivement $1 \times 10^{-3} \%$, ce qui garantit que le condenseur de la troisième colonne, et donc la distillation dans la colonne, continuent d'opérer pendant le changement de marche.

[0084] [Fig.6] montre l'évolution temporelle de la teneur d'oxygène (ligne solide en ordonnées) dans le ventre argon de la deuxième colonne et de la teneur d'azote (ligne solide, en ordonnées) en tête de la troisième colonne pour les deux scénarios (base et avec stratégie de régulation selon l'invention). Le temps est en abscisses.

[0085] Sans la régulation de l'invention, le niveau d'azote (point C) en haut de la troisième colonne augmente jusqu'à environ 14% mol avant 2 heures, provoquant l'arrêt du condenseur de tête de la troisième colonne. Au niveau du ventre argon dans la deuxième colonne, la teneur en oxygène chute jusqu'à presque 89% mol (point B).

[0086] Avec la régulation selon l'invention, la teneur en oxygène reste à $92.3 \pm 0.6\%$ mol (point A). La teneur en azote ne dépasse pas 6% (pic à 6 heures sur la [Fig.6]).

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de régulation d'un appareil de séparation d'air par distillation cryogénique dans un appareil comprenant une première colonne (K1) opérant à une première pression et une deuxième colonne (K2) opérant à une deuxième pression inférieure à la première pression, la cuve de la deuxième colonne étant réchauffée par un gaz de la première colonne, ainsi qu'une troisième colonne (1) dans lequel on envoie de l'air gazeux refroidi et épuré (A) à la première colonne, on envoie un premier liquide (2), enrichi en oxygène, de la cuve de la première colonne à la deuxième colonne, on envoie un deuxième liquide (4) qui est de l'air liquéfié ou qui est soutiré d'un niveau intermédiaire de la première colonne à la deuxième colonne, on envoie un troisième liquide (12, 14) enrichi en azote et éventuellement un quatrième liquide enrichi en azote d'une partie supérieure de la première colonne à la deuxième colonne, on soutire un fluide enrichi en oxygène (7) de la deuxième colonne, on envoie un gaz enrichi en argon (5) de la deuxième colonne à la troisième colonne pour s'y séparer et on soutire un fluide enrichi en argon (15, 21) par rapport au gaz enrichi en argon qui alimente la troisième colonne en haut de la troisième colonne caractérisé en ce que l'appareil fonctionne selon deux marches dont une première marche où l'air gazeux envoyé à la première colonne a un premier débit et une deuxième marche où l'air gazeux envoyé à la première colonne a un deuxième débit, supérieur au premier débit

i. Si, de préférence uniquement si, en passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne augmente d'au moins $n\%$ par minute, on augmente le débit du premier liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+x)\%$ par minute, où x est non nul et on augmente le débit du deuxième liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+x')\%$ par minute, où x' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute et éventuellement

ii Si, de préférence uniquement si, en passant de la deuxième marche à la première marche, le débit d'air gazeux envoyé à la première colonne réduit d'au moins $n\%$ par minute, on réduit le débit du premier liquide arrivant dans la deuxième colonne d'au moins $(n+y)\%$ par minute, où y est non nul et on réduit le débit du deuxième liquide arrivant dans la

deuxième colonne d'au moins $(n+y')\%$ par minute, où y' est non nul, pendant au moins une partie d'une période pendant laquelle la réduction du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute,.

n étant égal ou supérieur à 1.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel le premier, deuxième, troisième et éventuellement quatrième liquides (2,4, 12, 14) sont envoyés à la deuxième colonne (K2) sans transiter par une capacité de stockage.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel

- i. si, de préférence uniquement si, en passant de la première marche à la deuxième marche, le débit d'air gazeux (A) envoyé à la première colonne (K1) augmente d'au moins $n\%$ par minute, on réduit le débit du troisième liquide (12, 14) arrivant dans la deuxième colonne (K2) envoyé depuis la première colonne vers la deuxième colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, où w est non nul et éventuellement on réduit le débit du quatrième liquide (12, 14) envoyé arrivant dans la deuxième colonne depuis la première colonne d'au moins $(n+w')\%$ par minute, où w' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle l'augmentation du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute et/ou
- ii. si, de préférence uniquement si, en passant de la deuxième marche à la première marche, le débit d'air gazeux (A) envoyé à la première colonne réduit d'au moins $n\%$ par minute, on augmente le débit du troisième liquide envoyé dans la deuxième colonne depuis la première colonne d'au moins $(n+z)\%$ par minute, où z est non nul et éventuellement on augmente le débit du quatrième liquide envoyé dans la deuxième colonne envoyé depuis la première colonne d'au moins $(n+z')\%$ par minute, où z' est non nul, pendant au moins une partie de la période pendant laquelle la réduction du débit d'air est d'au moins $n\%$ par minute.

[Revendication 4] Procédé selon la revendication 3 dans lequel pour la caractéristique i) on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide (12, 14) envoyé à la deuxième colonne (K2), en augmentant le débit d'une partie du troisième et/ou quatrième liquide produit comme produit final (6) par

rapport à ce débit pendant la deuxième marche ou on sort une partie du troisième et/ou quatrième liquide comme produit final alors que l'on n'en produit pas pendant la deuxième marche.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 3 ou 4 pour la caractéristique i) on réduit le débit du troisième et/ou quatrième liquide (12, 14) soutiré de la première colonne d'au moins $(n+w)\%$ par minute, respectivement d'au moins $(n+w')\%$ par minute.

[Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel pendant, de préférence uniquement pendant, que la réduction du débit d'air gazeux (A) envoyé à la première colonne (K2) est supérieure à $n\%/minute$, et

- a. au moins une partie du fluide enrichi en argon (15, 17, 21), est envoyée à une colonne de déazotation (13) avec un débit augmenté par rapport à celui pendant la deuxième marche et/ou
- b. au moins une partie du fluide enrichi en argon est envoyée sous forme liquide ou gazeuse en tête de la deuxième colonne (K2) ou mélangé avec un gaz enrichi en azote (8) soutiré de la deuxième colonne et/ou
- c. au moins une partie du fluide enrichi en argon (15, 19) est stockée sous forme liquide dans une capacité (11) annexe à la troisième colonne (1) et/ou
- d. au moins une partie du fluide enrichi en argon est mise à l'air sous forme gazeuse et/ou
- e. au moins une partie du fluide enrichi en argon est purgée sous forme liquide.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 6 dans lequel l'envoi de fluide enrichi en argon (15,21) intervient après, de préférence seulement après, avoir réduit les débits du premier et du deuxième liquides (2, 4) d'au moins $(n+y)\%$ par minute et d'au moins $(n+y')\%$ respectivement pendant que la réduction du débit d'air gazeux (A) envoyé à la première colonne est d'au moins $n\%$ par minute, n étant égal ou supérieur à 1.

[Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes où le fluide enrichi en argon (15,21) contient au moins 97% mol d'argon.

[Fig. 1]

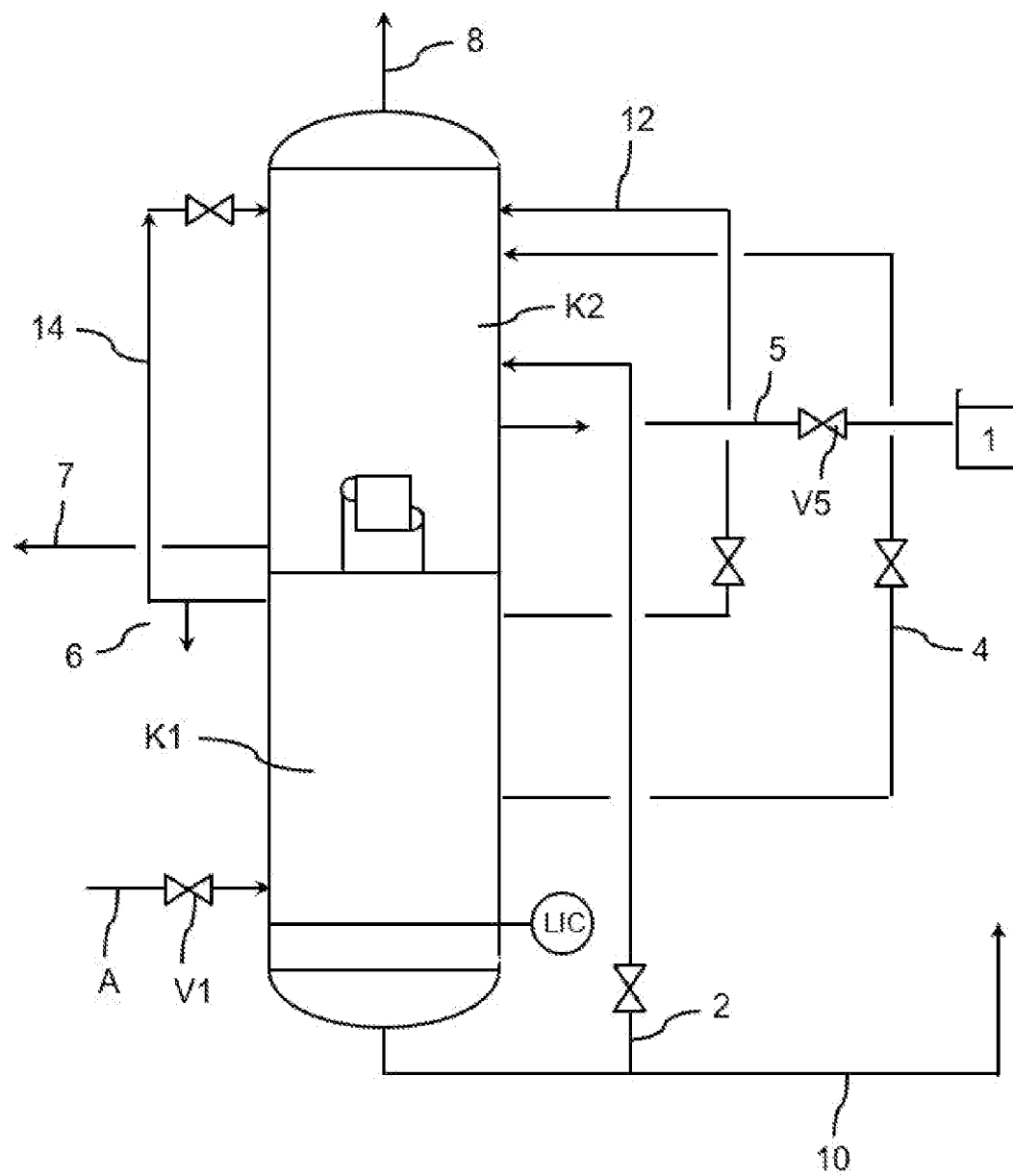


Figure 1

[Fig. 2]

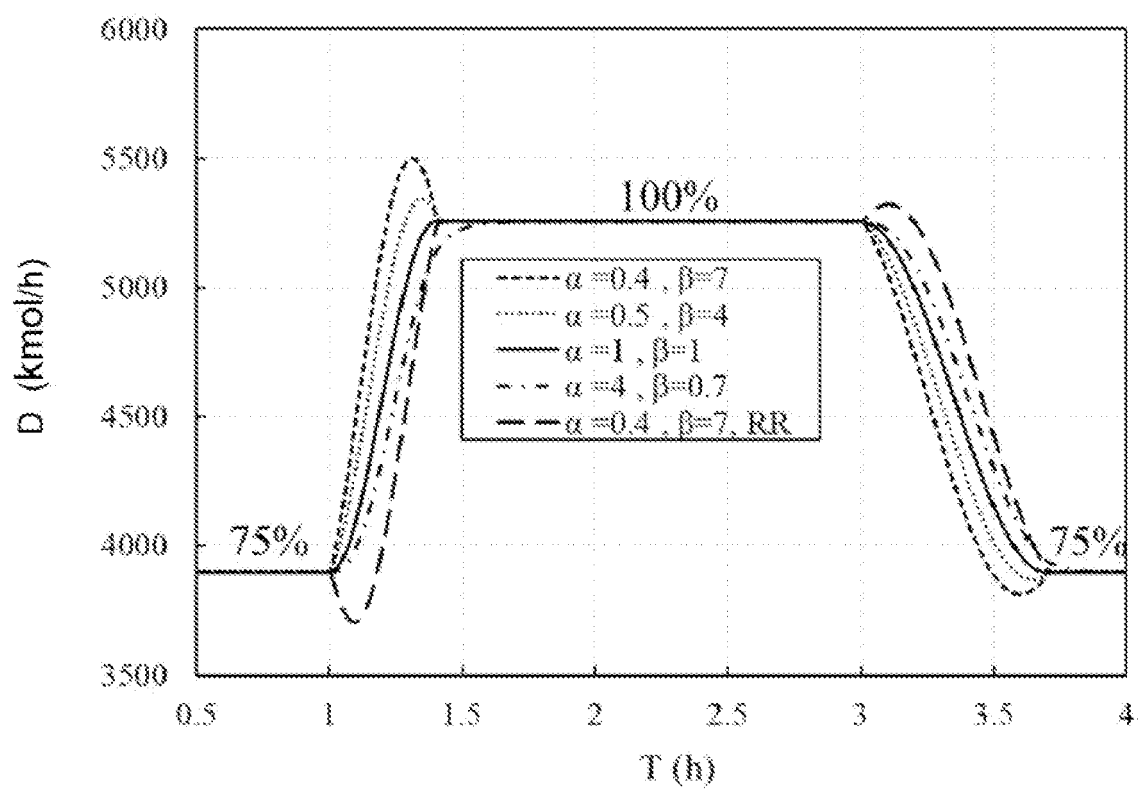


Figure 2

[Fig. 3]

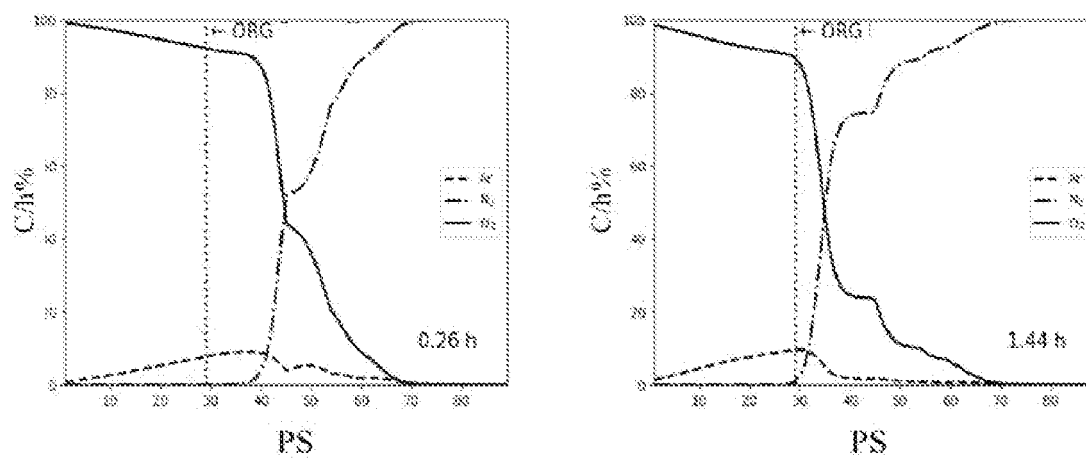


Figure 3

[Fig. 4]

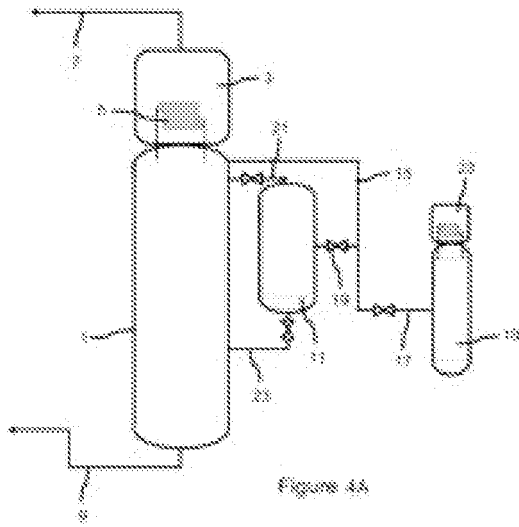


Figure 4A

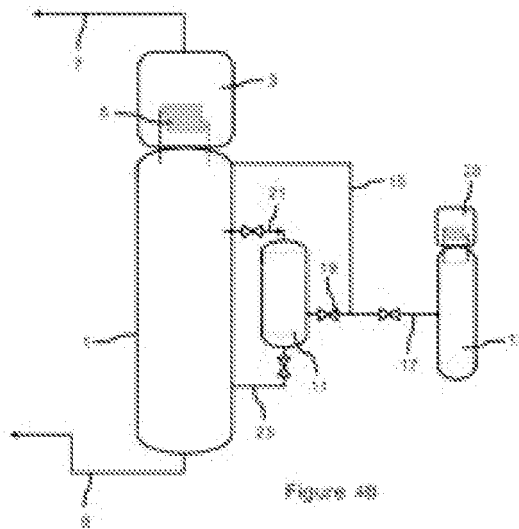


Figure 4B

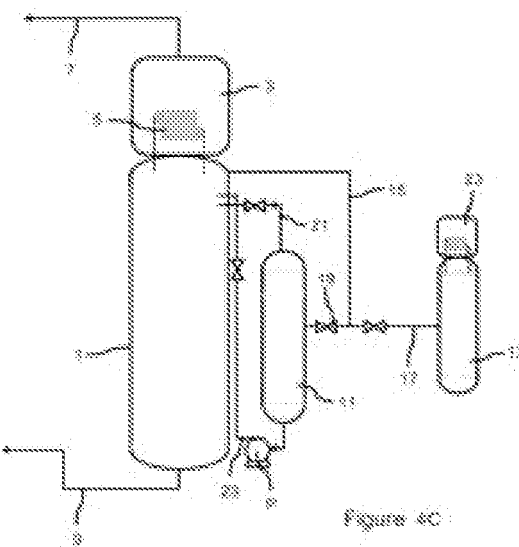


Figure 4C

[Fig. 5]

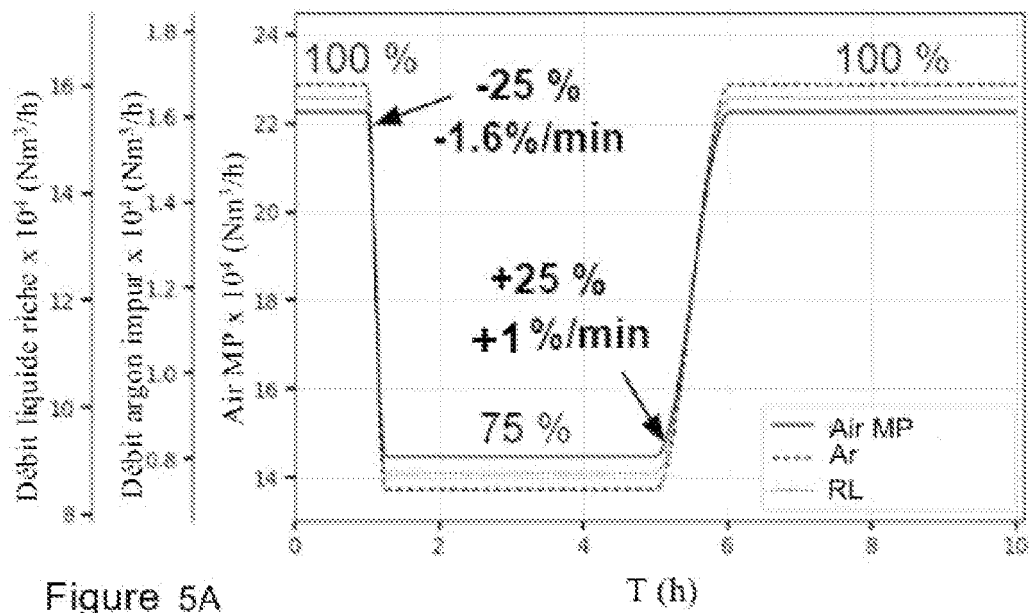


Figure 5A

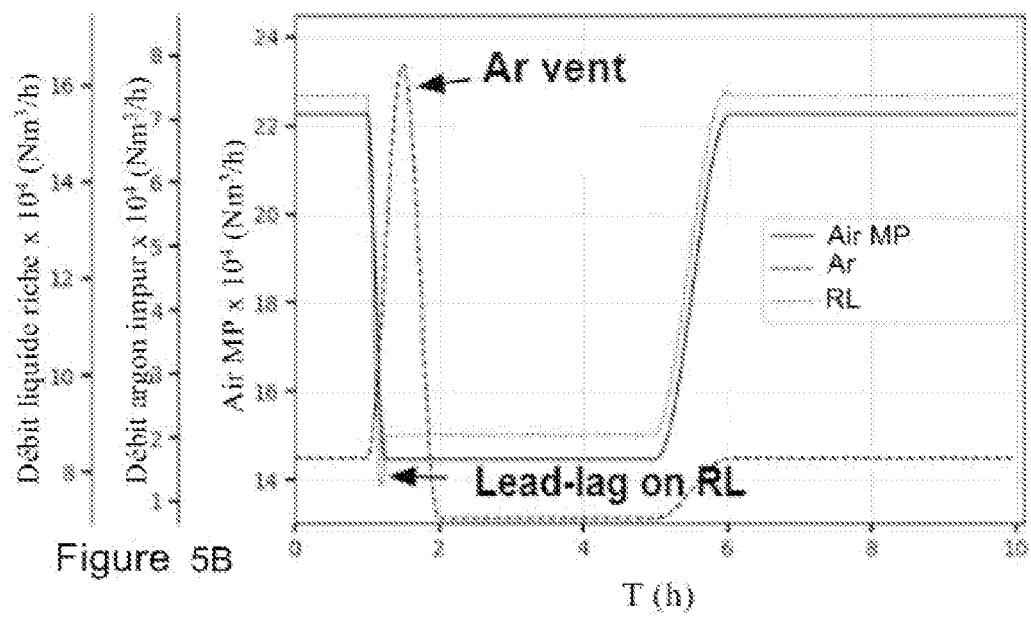


Figure 5B

[Fig. 6]

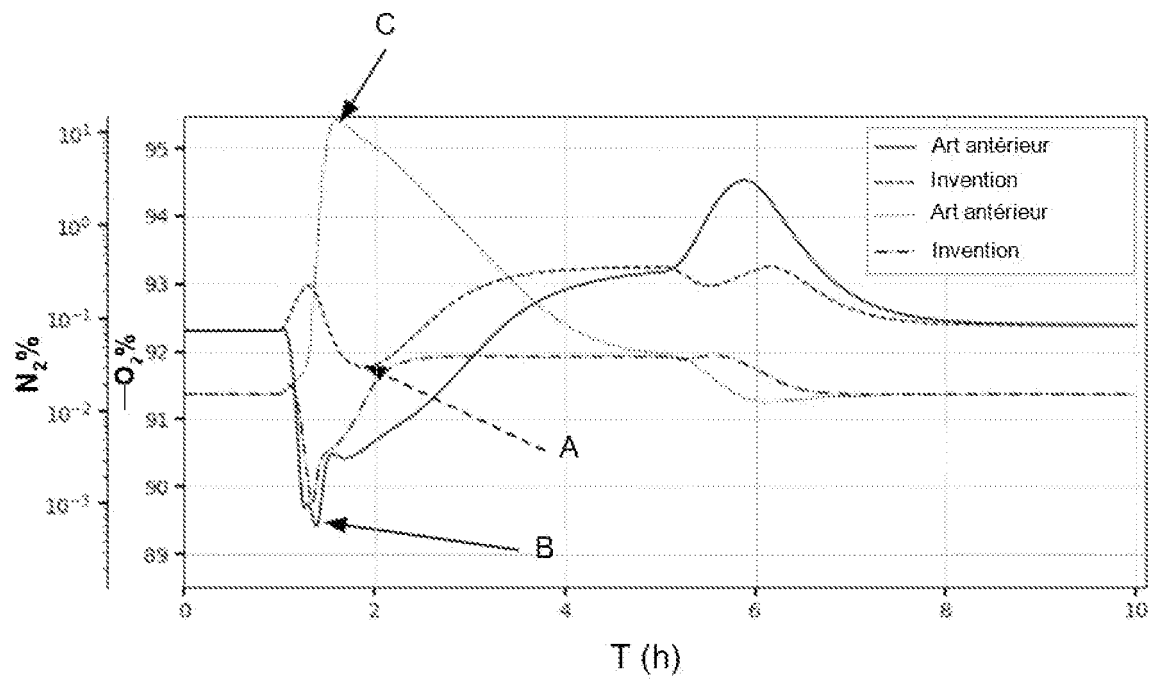


Figure 6

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

JP 2000 180049 A (NIPPON OXYGEN CO LTD)
30 juin 2000 (2000-06-30)

KENDER ROBERT ET AL: "Improving the load flexibility of industrial air separation units using a pressure-driven digital twin",
AICHE JOURNAL,
vol. 68, no. 7,
1 juillet 2022 (2022-07-01), XP055940111,
US
ISSN: 0001-1541, DOI: 10.1002/aic.17692

US 2010/211221 A1 (RAUCH JEAN-FRANCOIS
[FR] ET AL) 19 août 2010 (2010-08-19)

US 5 983 668 A (ESPIE DAVID MILLER [US])
16 novembre 1999 (1999-11-16)

US 2020/041204 A1 (BRIGLIA ALAIN [CN] ET
AL) 6 février 2020 (2020-02-06)

US 2022/026145 A1 (SCHWENK DIRK [DE] ET
AL) 27 janvier 2022 (2022-01-27)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT