

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété

Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004207 A2

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

Pierre [FR/FR]; 17, rue de Quirole, F-38170 Seyssinet (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051017

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

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2008 (06.06.2008)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0755758 14 juin 2007 (14.06.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **BRIEND,**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CRYOGENIC SEPARATION OF A METHANE-RICH FLOW

(54) Titre : PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION CRYOGENIQUE D'UN DEBIT RICHE EN METHANE

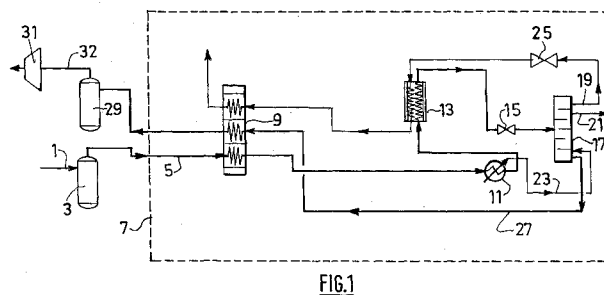


FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the cryogenic separation of a methane-rich feed flow (1) also containing carbon dioxide, nitrogen and oxygen, that comprises sending the flow to an adsorption purification unit (3, 29) for producing a flow lean in terms of carbon dioxide relative to the feed flow, cooling down a portion at least of the carbon dioxide lean flow for producing a cooled flow, sending a portion at least of the cooled flow to a distillation column (17), recovering from the distillation column a flow enriched in methane relative to the feed flow, and recovering from the distillation column a flow enriched in nitrogen and/or oxygen relative to the feed flow. The decarbonation tank is regenerated by a controlled flow of gaseous methane.

(57) Abrégé : Dans un procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation (1) riche en méthane contenant également du dioxyde de carbone, de l'azote et de l'oxygène, on envoie le débit à une unité d'épuration par adsorption (3, 29) pour produire un débit appauvri en dioxyde de carbone par rapport au débit d'alimentation, on refroidit au moins une partie du débit appauvri en dioxyde de carbone pour produire un débit refroidi, on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/004207 A2



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

de distillation (17), on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation. La bouteille de décarbonatation est régénérée par un débit contrôlé de méthane gazeux.

Procédé et appareil de séparation cryogénique d'un débit riche en méthane

5 La présente invention concerne un procédé et un appareil de séparation cryogénique d'un débit riche en méthane.

Afin d'épurer un débit riche en méthane provenant d'une source organique, pour produire un produit épuré, il est nécessaire d'enlever les impuretés, telles que le dioxyde de carbone, l'oxygène et l'azote. Idéalement le produit contient moins
10 de 2% de dioxyde de carbone et moins de 2% pour le contenu total en oxygène en azote.

Tous les pourcentages de composition de ce document sont des pourcentages molaires.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation
15 cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant également du dioxyde de carbone et soit de l'azote soit de l'oxygène soit les deux dans lequel :

i) on envoie le débit à une unité d'épuration par adsorption pour produire un débit appauvri en dioxyde de carbone par rapport au débit d'alimentation

ii) on refroidit au moins une partie du débit appauvri en dioxyde de carbone
20 pour produire un débit refroidi

iii) on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne de distillation

iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et

25 v) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation

vi) caractérisé en ce que l'unité d'épuration est régénérée par au moins une partie du liquide enrichi en méthane vaporisé.

Selon d'autres aspects facultatifs

30 - le méthane vaporisé ayant servi de gaz de régénération constitue un produit et contient de préférence entre 1 et 3 % mol. de dioxyde de carbone

- on refroidit le débit appauvri en dioxyde de carbone en amont de la colonne au moyen d'au moins un fluide soutiré de la colonne .

- le fluide soutiré de la colonne est le débit enrichi en azote et/ou en oxygène .
 - le fluide soutiré de la colonne est le débit enrichi en méthane ;
 - le débit enrichi en méthane est soutiré sous forme liquide ;
 - 5 - le liquide enrichi en méthane se vaporise par échange de chaleur avec le débit appauvri en dioxyde de carbone ;
 - le contenu en dioxyde de carbone du liquide vaporisé ayant servi à la régénération est maintenu substantiellement constant, en particulier en y mélangeant une partie de liquide enrichi en méthane vaporisé pris en amont de
 - 10 l'unité d'épuration ;
 - le maintien en froid est assuré au moins partiellement par vaporisation d'un débit d'azote liquide provenant d'une source extérieure ;
 - l'azote liquide se vaporise par échange de chaleur avec le débit appauvri en dioxyde de carbone ;
 - 15 - l'azote liquide se vaporise dans un condenseur de tête de la colonne ;
 - le maintien en froid est assuré au moins partiellement par un cycle frigorigène ;
 - on produit le débit enrichi en méthane sous forme gazeuse et/ou liquide ;
 - on chauffe un rebouilleur de cuve de la colonne, éventuellement avec au
 - 20 moins une partie du débit à séparer ;
 - le débit soutiré de la colonne enrichi en méthane contient au moins 98, voire 99% méthane ;
 - le débit d'alimentation contient entre 75 et 95% de méthane ;
 - le débit d'alimentation contient entre 3 et 25% en total d'azote et/ou
 - 25 d'oxygène.
- Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un appareil de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant également du dioxyde de carbone et soit de l'azote soit de l'oxygène soit les deux comprenant :
- i) une unité d'épuration par adsorption et des moyens pour y envoyer le
 - 30 débit d'alimentation pour produire un débit appauvri en dioxyde de carbone par rapport au débit d'alimentation
 - ii) des moyens de refroidissement d'au moins une partie du débit appauvri en dioxyde de carbone pour produire un débit refroidi

- iii) une colonne de distillation et des moyens pour envoyer au moins une partie du débit refroidi à la colonne de distillation
- iv) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit enrichi en méthane par rapport au débit d'alimentation et
- 5 v) des moyens pour soutirer de la colonne de distillation un débit enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation.

L'invention sera décrite en plus de détail en se référant aux figures dont les figures 1 et 6 représentant schématiquement un appareil selon l'invention, la figure 2 est un graphique représentation un échange de chaleur ayant lieu dans un échangeur de l'appareil selon l'invention, les figures 3 et 4 illustrent des cycles de production de frigories exploitables pour la production du froid nécessaire au procédé selon l'invention et la figure 5 représente schématiquement un aspect d'un appareil selon l'invention.

Dans la Figure 1, un gaz d'alimentation 1 à température ambiante et moyenne pression (5 à 15 bars), ayant été épuré dans une unité de perméation ou d'adsorption, contient >75% de méthane, <2% de dioxyde de carbone et <25% au total d'oxygène et d'azote. De ces 25%, environ 20% sont constitués par de l'azote et le reste d'oxygène. Le contenu en oxygène et en azote dépasse largement celui souhaité pour le produit.

20 Le gaz 1 est envoyé à une unité d'adsorption constitué par deux bouteilles d'adsorbants 3, 29 pour produire un débit appauvri en CO₂ 5. Ce débit 5 est envoyé à une boîte froide 7 contenant des échangeurs de chaleur 9, 13 et une colonne 17. Le débit 5, contenant entre 75 et 95% de méthane et de 3 à 25% au total d'azote et d'oxygène, se refroidit et se liquéfie partiellement dans l'échangeur de chaleur 9, selon le graphique que l'on voit à la figure 2.

L'échangeur 9 est un échangeur à plaques brasées en aluminium ou en acier inoxydable.

Le débit refroidi 5, qui est diphasique, assure le rebouillage d'un rebouilleur de cuve 11 de la colonne 17 et la chaleur produite 23 est transférée à la cuve de la colonne. Ensuite le débit 5 se liquéfie dans l'échangeur de chaleur 13, est détendu d'environ la moitié de sa pression dans une vanne 15 et envoyé à un point intermédiaire de la colonne 17.

Dans cette colonne 17, qui contient des garnissages structurés, la distillation du débit 5 liquéfié est effectuée pour produire en cuve un débit liquide

27 riche en méthane contenant moins de 2% au total d'azote et d'oxygène et un débit gazeux 19 en tête de colonne enrichi en azote et /ou en oxygène et contenant moins de 5% de méthane.

Le refroidissement du condenseur de tête 67 (Figures 3 et 4) de la colonne
5 17 est assuré de diverses façons, pour enlever de la chaleur 21 de la colonne.

Par exemple, le condenseur 67 peut être refroidi par biberonnage d'azote liquide provenant d'une source extérieure.

Le froid peut autrement être fourni par une machine de production de froid, telle qu'une moteur Stirling, une machine Gifford-McMahon, un tube à pulse...

10 Alternativement les frigories pour le condenseur 67 peuvent être fournies par un cycle azote, tel qu'illustré dans la Figure 3. L'azote 66 est envoyé au condenseur 67 où il se vaporise pour former le gaz 67. Le gaz 67 est mélangé avec le gaz de tête 66 du séparateur de phases 65 et ensuite avec le débit 71. Le débit 45 ainsi formé est envoyé à un mélangeur, refroidi dans les échangeurs 61,
15 53 et ensuite comprimé dans le compresseur 44 alimenté en énergie 43. Le débit comprimé 47 est refroidi dans un échangeur 49 pour former le débit 51, chauffé dans l'échangeur 53 pour former le gaz 55 et détendu dans une turbine 55. Le débit 55 est divisé en deux, une partie 59 étant envoyée à la turbine 69 pour former le débit 71 et le reste 57 étant envoyé à l'échangeur 61. Le débit 57 se
20 détend dans la vanne 63 et est envoyé au séparateur de phases 65. Le débit liquide du séparateur 65 est envoyé au condenseur 67.

Une autre possibilité (fig.4) est d'utiliser un cycle Brayton avec de l'hélium comme fluide de cycle. Un gaz 81, réchauffé dans le condenseur 67 est envoyé à un échangeur 83, comprimé dans un compresseur 85, alimenté par de l'énergie 87
25 pour former le débit 89. Ce débit est envoyé à l'échangeur 91 et ensuite à l'échangeur 83. Puis il est détendu dans une turbine 93 avant d'être envoyé au condenseur 67.

Dans le cas où le méthane est produit uniquement sous forme gazeuse, le méthane liquide 27 contenant <2% d'azote+oxygène et >98% de méthane se
30 vaporise par échange de chaleur dans l'échangeur 9.

Le résiduaire enrichi en azote et/ou en oxygène 19 réchauffe le mélange à séparer dans l'échangeur 13, se réchauffe dans l'échangeur 9 et est envoyé à l'air. Il contient moins de 5% de méthane.

Comme montré en détail dans la Figure 5, le méthane vaporisé à l'échangeur 9 est envoyé à l'autre bouteille d'adsorbants 29 afin de la régénérer et le gaz de régénération 32 ainsi produit sert de produit du procédé, étant enrichi en dioxyde de carbone par rapport au débit 27 pour contenir entre 1 et 3 % mol. de dioxyde de carbone, par exemple.

Le contenu en dioxyde de carbone du produit 32 est analysé par un analyseur AIC 105 et le contenu est maintenu substantiellement constant au moyen d'une vanne 103 commandée par l'AIC qui ouvre une conduite de contournement 101 permettant de mélanger du gaz 101 plus riche en méthane au débit 32, au besoin. Comme l'opération des adsorbants est cyclique, cette disposition est nécessaire pour éviter une variation de pureté cyclique du produit 32.

Optionnellement, le produit 32 est comprimé dans un ou plusieurs compresseurs 31 jusqu'à une haute pression (20 à 30 bars), voire une très haute pression (200 à 350 bars), comme illustré à la Figure 1.

Ce produit contient un peu plus que >96% méthane, < 2% d'azote+oxygène et < 2% de CO₂.

Dans la Figure 6, un procédé selon l'invention est illustré qui permet de produire le méthane sous forme liquide. Un gaz d'alimentation 1 ayant été épuré dans une unité de perméation contient 76,5% de méthane, 1,6% de dioxyde de carbone et 22% au total d'oxygène et d'azote. Le contenu en oxygène et en azote dépasse largement celui souhaité pour le produit.

Le gaz 1 est envoyé à une unité d'adsorption constitué par deux bouteilles d'adsorbants 3, 29 pour produire un débit appauvri en CO₂ 5. Ce débit 5 est envoyé à une boîte froide 7 contenant des échangeurs de chaleur 9,13 et une colonne 17. Le débit 5, contenant entre 75 et 95% de méthane et de 3 à 25% au total d'azote et d'oxygène, se refroidit et se liquéfie partiellement dans l'échangeur de chaleur 9, selon le graphique que l'on voit à la figure 2.

Le débit refroidi 5, qui est diphasique, assure le rebouillage d'un rebouilleur de cuve 11 de la colonne 17 et la chaleur produite 23 est transférée à la cuve de la colonne. Ensuite le débit 5 se liquéfie dans l'échangeur de chaleur 13, est détendu dans une vanne 15 et envoyé à un point intermédiaire de la colonne 17.

Dans cette colonne 17, qui contient des garnissages structurés, la distillation du débit 5 liquéfié est effectuée pour produire en cuve un débit liquide

27 riche en méthane contenant moins de 2% au total d'azote+oxygène et un débit gazeux 19 en tête de colonne enrichi en azote+oxygène et contenant moins de 5% de méthane.

Le refroidissement du condenseur de tête 203 (Figures 3 et 4) de la colonne
5 17 est assuré par envoi d'azote liquide de biberonnage 201 provenant d'une source extérieure.

Le résiduaire enrichi en azote et/ou en oxygène 19 est détendu dans une vanne 25, mélangé avec le débit d'azote liquide de biberonnage vaporisé 204. Le débit mélangé 207 est mélangé dans un mélangeur, refroidit le mélange à séparer
10 dans l'échangeur 13, se réchauffe dans l'échangeur 9 et est envoyé à l'air. Il contient moins de 5% de méthane.

Le méthane liquide 27 est produit comme produit final.

Pour tenir en froid l'échangeur 9, un autre débit d'azote de biberonnage 211 est envoyé à l'échangeur 9 où il se vaporise pour former le débit 213. Ce débit
15 d'azote 213 sert ensuite à régénérer la bouteille d'adsorbants 215 avant d'être rejeté à l'atmosphère comme débit 217.

Alternativement, comme pour la Figure 1, l'azote 211 peut être remplacé par une partie du produit 27.

Il sera compris que n'importe laquelle source de froid indiquée pour la
20 Figure 1 peut être utilisée pour le procédé de la Figure 6.

REVENDICATIONS

1. Procédé de séparation cryogénique d'un débit d'alimentation riche en méthane contenant également du dioxyde de carbone et soit de l'azote soit de l'oxygène soit les deux dans lequel :
- 5
- i) on envoie le débit à une unité d'épuration par adsorption (3, 29) pour produire un débit appauvri en dioxyde de carbone par rapport au débit d'alimentation
- 10
- ii) on refroidit au moins une partie du débit appauvri en dioxyde de carbone pour produire un débit refroidi
- iii) on envoie au moins une partie du débit refroidi à une colonne de distillation (17)
- 15
- iv) on soutire de la colonne de distillation un débit enrichi en méthane (27) par rapport au débit d'alimentation et
- v) on soutire de la colonne de distillation un débit (19) enrichi en azote et/ou oxygène par rapport au débit d'alimentation et caractérisé en ce que
- 20
- vi) l'unité d'épuration (3, 29) est régénérée par au moins une partie du liquide enrichi en méthane vaporisé.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on refroidit le débit appauvri en dioxyde de carbone en amont de la colonne (17) au moyen d'au moins un fluide soutiré de la colonne.
- 25
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le fluide soutiré de la colonne (17) est le débit enrichi en azote et/ou en oxygène (19).
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel le fluide soutiré de la colonne (17) est le débit enrichi en méthane (27).
- 30
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le débit enrichi en méthane (27) est soutiré sous forme liquide.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel le liquide enrichi en méthane (27) se vaporise par échange de chaleur avec le débit (5) appauvri en dioxyde de carbone.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le contenu en dioxyde de carbone du liquide vaporisé ayant servi à la régénération est maintenu substantiellement constant, en particulier en y mélangeant une partie de liquide enrichi en méthane vaporisé (101) pris en amont de l'unité d'épuration.
- 10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le maintien en froid est assuré au moins partiellement par vaporisation d'un débit d'azote liquide (201, 211) provenant d'une source extérieure.
- 15 9. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'azote liquide se vaporise par échange de chaleur avec le débit appauvri en dioxyde de carbone.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 dans lequel l'azote liquide se vaporise dans un condenseur de tête (67) de la colonne (17).
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le maintien en froid est assuré au moins partiellement par un cycle frigorigène.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on produit le
- 25 débit enrichi en méthane (27) sous forme gazeuse et/ou liquide.
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on chauffe un rebouilleur de cuve (11) de la colonne (17), éventuellement avec au moins une partie du débit à séparer.
- 30 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit soutiré de la colonne enrichi en méthane (27) contient au moins 98, voire 99% méthane.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit d'alimentation (1) contient entre 75 et 95% de méthane.
16. Procédé selon la revendication 17 dans lequel le débit d'alimentation (1)
5 contient entre 3 et 25% en total d'azote et/ou d'oxygène.

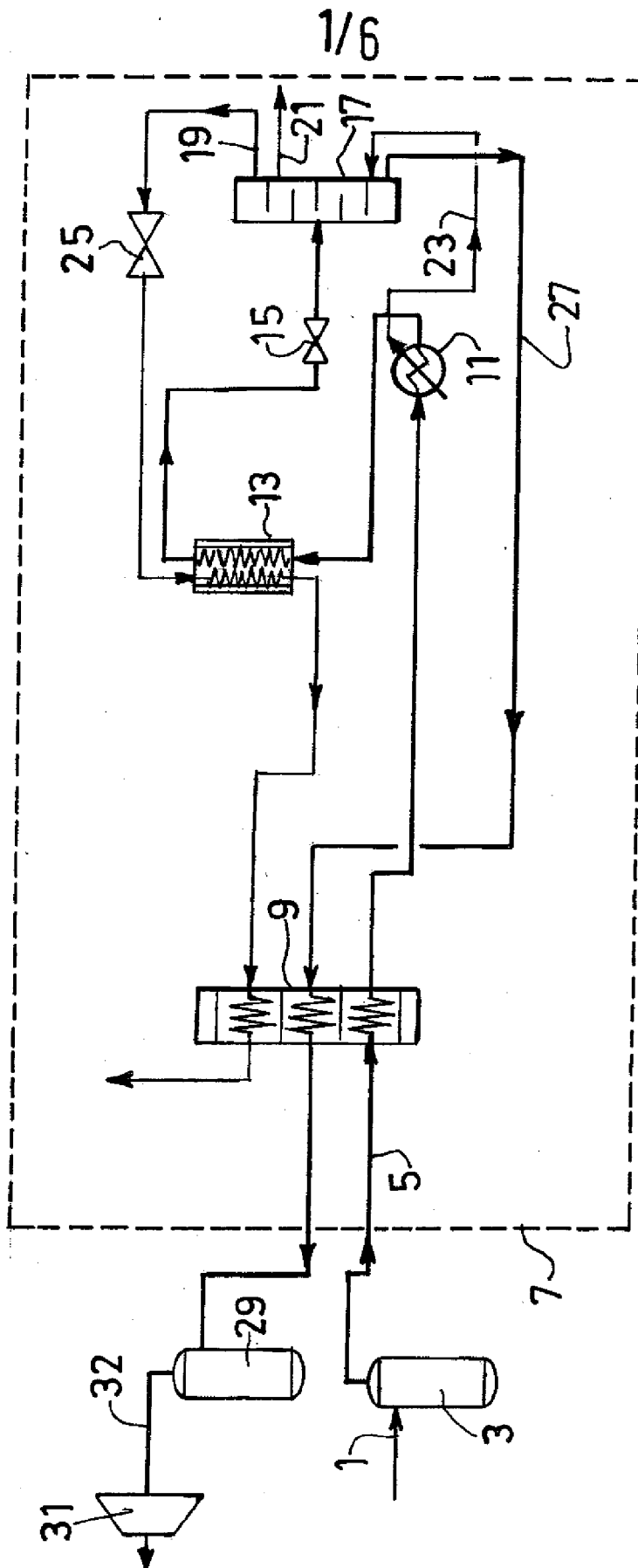
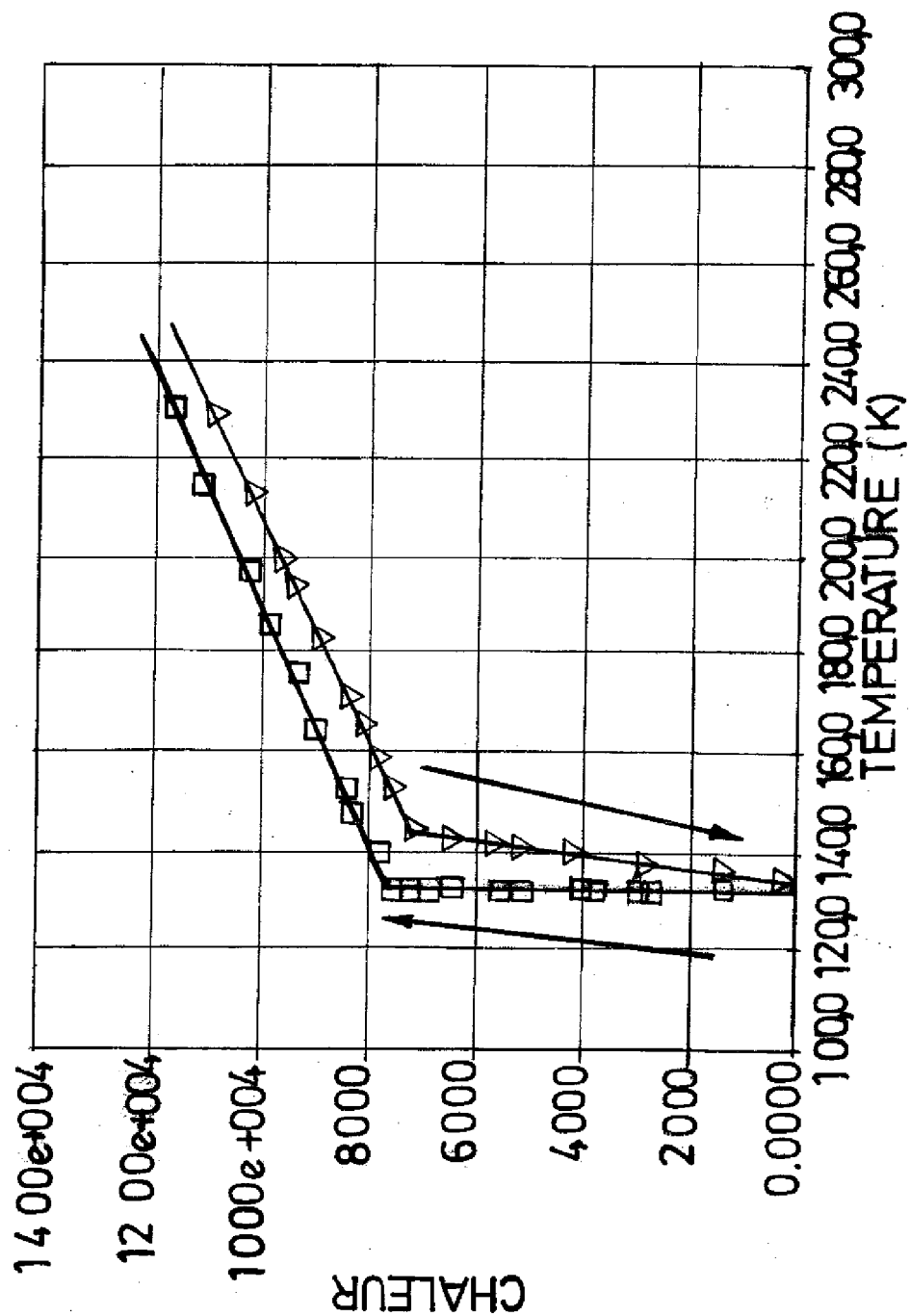


FIG.1

2/6

FIG. 2



3/6

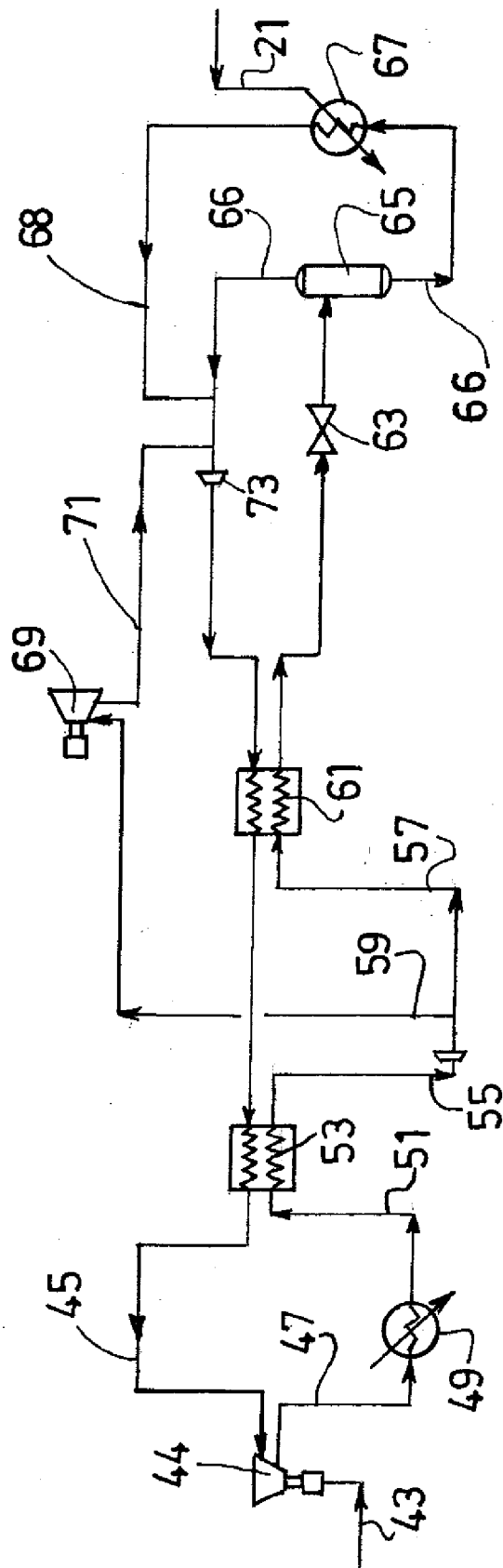


FIG.3

4/6

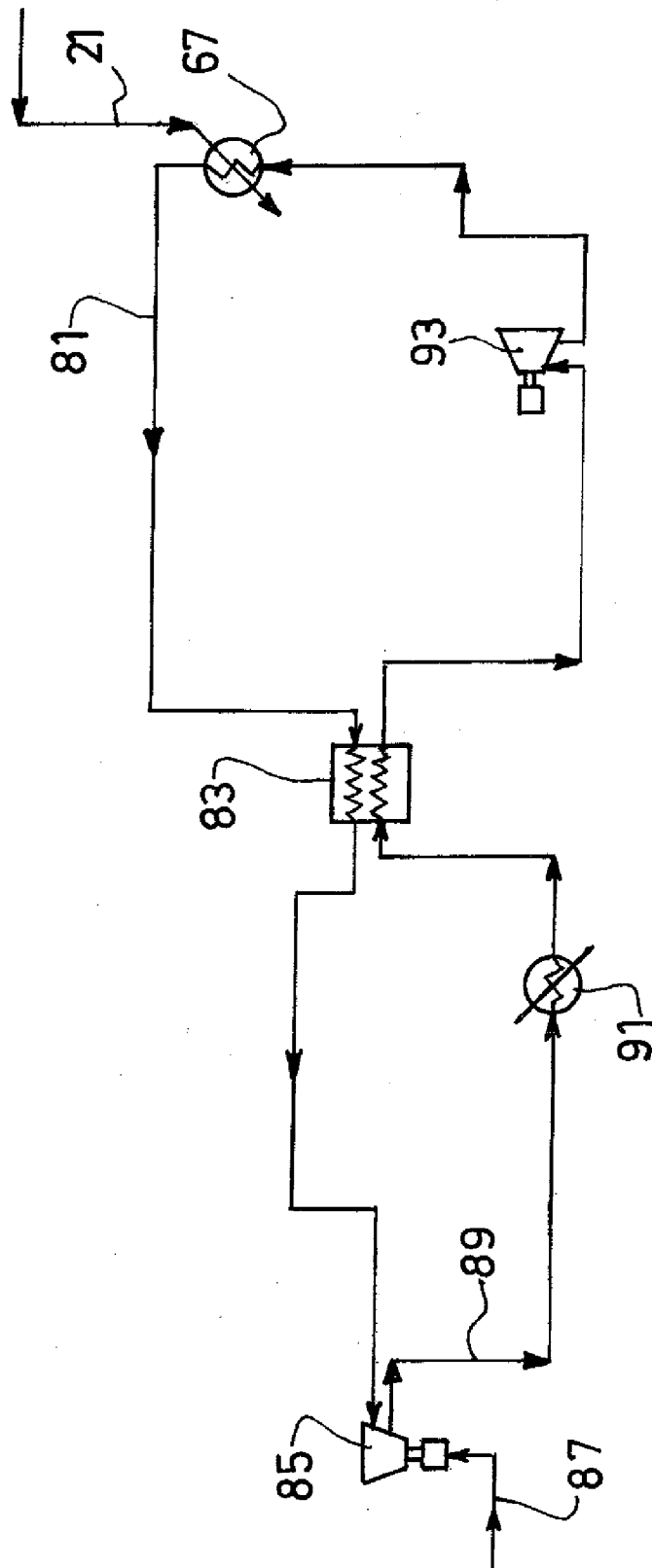
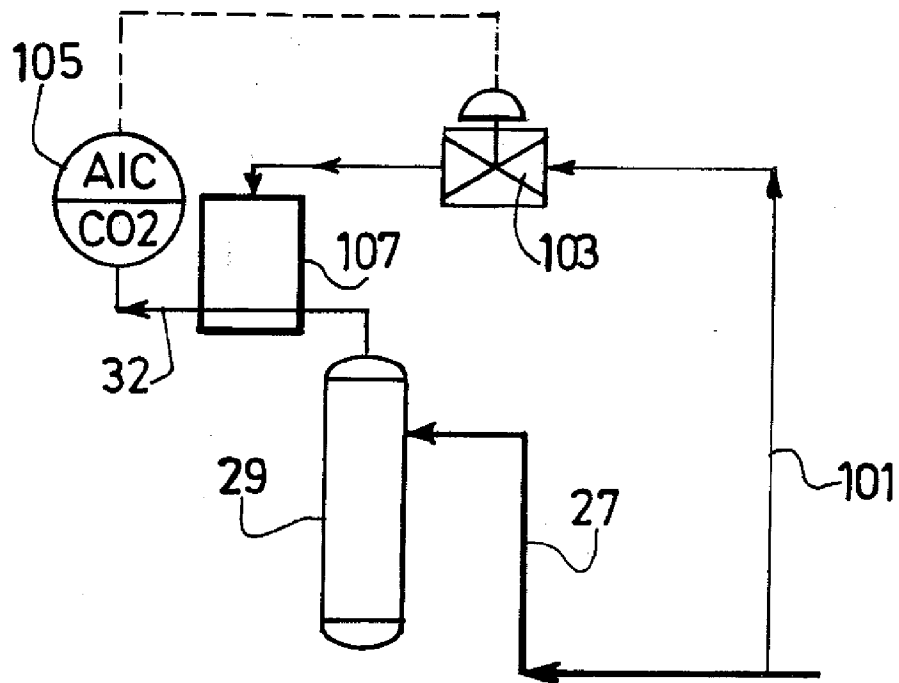


FIG. 4

5/6

FIG.5

6/6

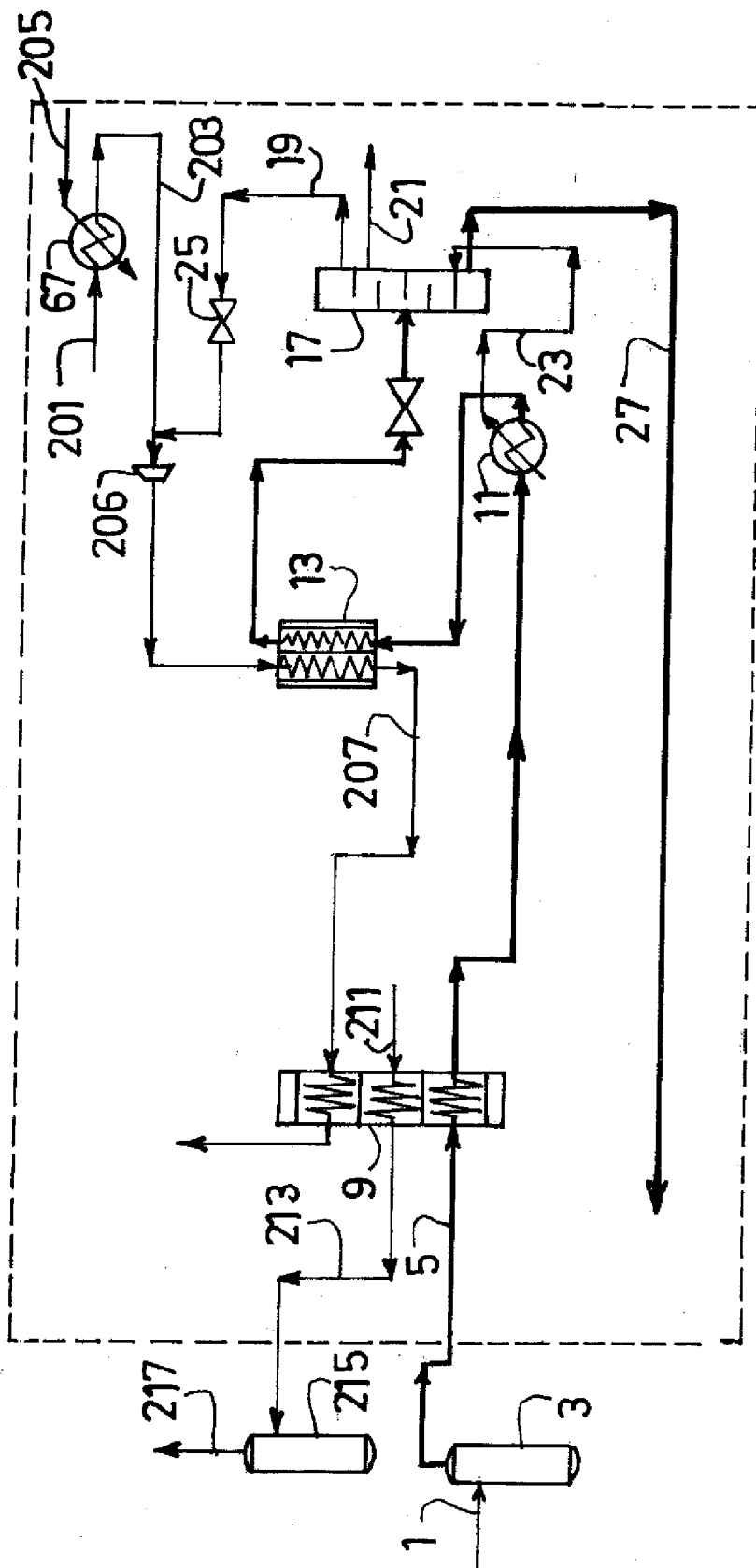


FIG. 6