

(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
24 mai 2018 (24.05.2018)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091831 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/053139

(22) Date de dépôt international :
16 novembre 2017 (16.11.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1661177 18 novembre 2016 (18.11.2016) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-

CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR] ; 75, Quai
d'Orsay, 75007 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : **BILLY, Jean** ; 33, Parc de la Lande, 94420 LE
PLESSIS-TREVISE (FR). **GAERTNER, Axelle** ; 45 rue
Victor Hugo, 93100 MONTREUIL (FR). **HERNANDEZ,
Antoine** ; 29 Bis Avenue des Resedas, 77340 PONTAULT
COMBAULT (FR). **TSEVERY, Jean-Marc** ; 134, rue des
Grands Champs, 77127 LIEUSAIN (FR). **VICTOR, Ma-
rie-Pascal** ; 8, rue Boucry, 75018 PARIS (FR).

(74) Mandataire : **MERCEY, Fiona** ; L'AIR LIQUIDE S.A.,
Département de la Propriété Intellectuelle, 75 Quai d'Orsay,
75321 PARIS Cedex 07 (FR).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR CRYOGENIC SEPARATION OF A GASEOUS MIXTURE BY METHANE
SCRUBBING

(54) Titre : PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE SÉPARATION CRYOGÉNIQUE D'UN MÉLANGE GAZEUX PAR LAVAGE AU
MÉTHANE

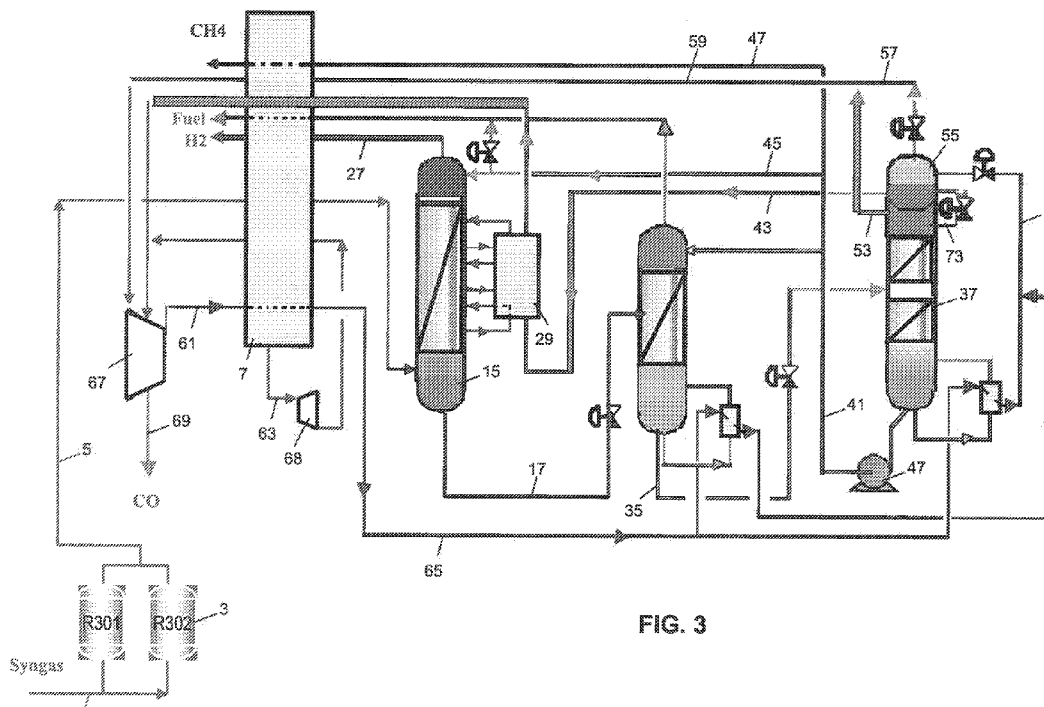


FIG. 3

(57) Abstract: In a process for the combined production of a) a hydrogen-enriched gas and a carbon monoxide-enriched gas and/or b) a mixture of hydrogen and carbon monoxide by cryogenic distillation and scrubbing, a still liquor (17) is extracted from a scrubbing column and sent to a stripping column (31), a still liquor (35) is extracted from the stripping column and sent to a separating column (37) for carbon monoxide and methane and a cooling fluid is used at a pressure greater than that of the head of the separating column (37) for cooling at least one fluid extracted at an intermediate level from the scrubbing column.

(57) Abrégé : Dans un procédé pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène et un gaz enrichi en monoxyde de carbone et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone par distillation et lavage cryogéniques, on soutire un liquide de cuve (17)

[Suite sur la page suivante]



WO 2018/091831 A1

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

d'une colonne de lavage et on l'envoie à une colonne de stripage (31), on soutire un liquide de cuve (35) de la colonne de stripage et on l'envoie à une colonne de séparation (37) de monoxyde de carbone et de méthane et on utilise un fluide de refroidissement à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation pour refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage.

**Procédé et installation de séparation cryogénique
d'un mélange gazeux par lavage au méthane**

5 La présente invention est relative à un procédé et une installation pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène et un gaz enrichi en monoxyde de carbone et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone et éventuellement de méthane par distillation et lavage cryogéniques. En particulier elle concerne un procédé et à un appareil de séparation cryogénique d'un mélange gazeux par lavage au méthane.

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

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

✓ **purification du gaz de synthèse**. On retrouve :

- 15
- une unité de lavage à un solvant liquide pour éliminer la plus grande partie des gaz acides contenus dans le gaz de synthèse,
 - une unité d'épuration sur lit d'adsorbants,
 - une unité de séparation par voie cryogénique dite boîte froide pour la production de CO ou bien de mélange H₂/CO dit oxogas où les teneurs en CH₄ et N₂ sont faibles. Le
- 20 procédé le plus souvent utilisé est le lavage au méthane.

Dans l'état de l'art, l'énergie de séparation est apportée par un compresseur de cycle CO avec un seul niveau de cycle basse pression (2,6 bar abs) pour le refroidissement de la colonne de lavage au méthane ainsi que pour le refroidissement de la tête de la colonne de distillation. Le niveau de pression est défini par la température de -182°C qui est la

25 température la plus froide acceptable pour le refroidissement de la colonne de lavage au méthane pour éviter de solidifier le CH₄. Par souci de simplifier le compresseur de CO, on utilise également ce niveau de température de -182°C pour refroidir la tête de la colonne de distillation CO/CH₄. Ceci conduit à avoir un cycle haute pression de 28 bars abs pour pouvoir condenser le CO au niveau du rebouilleur de cuve de la colonne CO/CH₄.

30 Ainsi, dans EP1479989, le fluide qui a servi à refroidir les fluides intermédiaires de la colonne de lavage est mélangé avec le gaz de tête de la colonne de distillation CO/CH₄ avant d'être envoyé à l'entrée du compresseur de cycle produisant le CO produit. Ceci est possible

parce que le fluide servant au refroidissement est à la même pression que la colonne de distillation.

Or la pression du fluide de refroidissement ne peut être inférieure à 2,6 bars abs, sinon le méthane circulant dans la colonne de lavage risque de solidifier. Ainsi la colonne CO/CH₄ doit fonctionner à au moins 2,6 bars et la pression maximale du cycle CO est au moins à 28 bars abs.

Similairement, dans FR2353819, le fluide qui a servi à refroidir les fluides intermédiaire est détendu avant d'être envoyé dans la colonne CO/CH₄, de sorte qu'il se mélange avec le gaz de la colonne CO/CH₄ avant d'être envoyé à l'entrée du compresseur de cycle.

Dans certains cas, le débit du compresseur CO est faible, ce qui conduit à utiliser un compresseur à technologie à piston au lieu de centrifuge.

Cependant la disponibilité d'un compresseur à piston est plus faible que pour un compresseur centrifuge, ce qui peut conduire à installer deux compresseurs à pistons d'une capacité 100% chacun pour pouvoir continuer à opérer y compris pendant les périodes de maintenance requises des compresseurs à piston.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène et un gaz enrichi en monoxyde de carbone et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone et éventuellement de méthane par distillation et lavage cryogéniques dans lequel :

- i) on refroidit un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane et éventuellement de l'azote dans un échangeur de chaleur,
- ii) on envoie le mélange refroidi à une colonne de lavage,
- iii) on introduit un liquide riche en méthane dans la colonne de lavage comme liquide de lavage,
- iv) on soutire un gaz enrichi en hydrogène comme gaz de tête de la colonne de lavage,
- v) on soutire un liquide de cuve de la colonne de lavage et on l'envoie à une colonne de stripage,
- vi) on soutire un liquide de cuve de la colonne de stripage et on l'envoie à une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane,
- vii) au moins une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation constitue le liquide de l'étape iii), et

viii) on utilise un fluide riche en monoxyde de carbone comme fluide de refroidissement pour refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage caractérisé en ce que le fluide qui sert à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation de préférence d'au moins 0,5 bars, voire d'au moins 0,9 bars et en ce que le fluide ayant servi à refroidir l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est envoyé à un niveau intermédiaire d'un compresseur centrifuge pour y être comprimé.

Selon d'autres objets facultatifs de l'invention :

10 - le fluide qui sert à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est soutiré à partir de la tête de la colonne de séparation ou d'une capacité située en tête de la colonne de séparation et/ou on comprime un gaz enrichi en monoxyde de carbone provenant de la colonne de séparation pour former du monoxyde de carbone à une pression plus élevée et on détend au moins une partie du monoxyde de carbone à pression plus élevée pour former le fluide de refroidissement.

15 - on détend du liquide de la capacité située en tête de la colonne de séparation et on l'envoie à la colonne de séparation.

20 - la différence de pression entre le fluide qui sert à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage et celle de la tête de la colonne de séparation est au moins 0,5 bars, voire au moins 0,9 bars.

- on récupère une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation comme produit riche en méthane sous forme liquide ou sous forme gazeuse, après l'avoir vaporisé dans l'échangeur de chaleur.

25 - on produit de la colonne de séparation un fluide enrichi en monoxyde de carbone et on le mélange avec le fluide enrichi en hydrogène pour constituer un produit.

- un gaz enrichi en monoxyde de carbone chauffe la cuve de la colonne de stripage et/ou la cuve de la colonne de séparation et est envoyé à la capacité de tête après détente dans une vanne.

- on opère la colonne de séparation à 1,6 bars.

30 - au moins une partie du liquide riche en monoxyde de carbone de la capacité située en tête de la colonne de séparation est détendu et envoyé en tête de la colonne de séparation pour être vaporisé au contact de la vapeur montante à l'intérieur de la colonne et est ensuite mélangé avec une partie du gaz de tête de la colonne de séparation.

- le fluide ayant servi à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage n'est pas envoyé se séparer dans la colonne de séparation.

- on utilise un cycle de monoxyde de carbone pour réchauffer les cuves de la colonne de stripage et de la colonne de séparation et pour refroidir la tête de la colonne de séparation, le compresseur centrifuge servant à comprimer le gaz de cycle.

- la pression maximale de cycle du cycle de monoxyde de carbone est inférieure à 28 bars.

- la pression maximale du cycle de monoxyde de carbone est de 22 bars.

- on envoie un gaz de la tête de la colonne de séparation ou d'une capacité en tête de la colonne de séparation à l'entrée du compresseur.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu une installation pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène et un gaz enrichi en monoxyde de carbone et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone et éventuellement de méthane par distillation et lavage cryogéniques comprenant un compresseur centrifuge, un premier échangeur de chaleur, une colonne de lavage, une colonne de stripage, une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane, une conduite pour envoyer un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane se refroidir dans le premier échangeur de chaleur, une conduite pour envoyer le mélange refroidi du premier changeur de chaleur à la colonne de lavage, une conduite pour introduire un liquide riche en méthane en tête de la colonne de lavage comme premier liquide de lavage, une conduite pour soutirer un gaz enrichi en hydrogène comme gaz de tête de la colonne de lavage, une conduite pour soutirer un liquide de cuve de la colonne de lavage et pour envoyer le liquide de cuve de la colonne de lavage à la colonne de stripage, une conduite pour soutirer un liquide de cuve de la colonne de stripage et l'envoyer à la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane, au moins une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation constituant le liquide enrichi en méthane et une conduite pour soutirer un fluide enrichi en monoxyde de carbone de la tête de la colonne de séparation, une conduite pour envoyer un fluide enrichi en monoxyde de carbone comme fluide de refroidissement pour refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage dans un deuxième échangeur de chaleur caractérisé en ce que le fluide qui sert à refroidir l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour envoyer le fluide ayant servi à refroidir l'au moins un fluide soutiré à un niveau

intermédiaire de la colonne de lavage, à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation, à un niveau intermédiaire du compresseur centrifuge.

5 L'installation comprenant des moyens reliant le compresseur centrifuge avec la colonne de séparation et peut comprendre des moyens pour envoyer au compresseur centrifuge le gaz enrichi en monoxyde de carbone provenant de la colonne de séparation pour pressuriser ce gaz de sorte qu'il puisse servir de produit et de gaz de cycle. Le compresseur peut être relié au deuxième échangeur de chaleur à travers une vanne de détente.

10 L'installation peut comprendre une capacité de monoxyde de carbone liquide en tête colonne.

L'installation peut comprendre des moyens pour récupérer une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation comme produit riche en méthane sous forme liquide.

15 L'installation peut comprendre des moyens pour récupérer une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation comme produit riche en méthane sous forme gazeuse, comprenant des moyens pour envoyer la partie se vaporiser dans l'échangeur de chaleur, éventuellement après avoir été pressurisé.

L'installation peut comprendre des moyens pour détendre du gaz provenant du compresseur centrifuge pour servir de fluide de refroidissement de l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage.

20 L'installation peut comprendre des moyens pour envoyer un fluide de la tête de la colonne de séparation vers le deuxième échangeur de chaleur comme fluide de refroidissement.

25 L'installation peut comprendre des moyens pour envoyer un fluide d'une capacité située en tête de la colonne de séparation vers le deuxième échangeur de chaleur comme fluide de refroidissement.

L'invention propose de réduire la pression requise pour le cycle afin d'augmenter le débit volumique à la sortie du compresseur et ainsi pouvoir utiliser la technologie centrifuge au lieu de piston.

30 Ainsi en opérant la colonne CO/CH₄ à 1,6 bar abs, on a besoin de 22 bar abs de pression de cycle et non plus 28 bar abs.

Par contre on a besoin de maintenir à 2.6 bar abs la pression du CO qui refroidit la colonne de lavage au méthane. On a donc deux circuits de cycle CO, 2,6 bar abs et 1,6 bar abs.

Dans le cas où on a besoin de produire de l'oxogas à une pression plus haute que la pression du gaz de synthèse entrée boîte froide, avoir un cycle CO à 22 bar au lieu de 28 bar abs permet également de réduire l'énergie totale.

L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux Figures 1 à 4, les Figures 1 et 2 représentant le procédé global et les Figures 3 et 4 montrant la séparation cryogénique en particulier.

Selon le procédé de la Figure 1, un débit de gaz de synthèse à 24 bars contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane et éventuellement de l'azote 1 est épuré en eau, dioxyde de carbone, méthanol et autres impuretés dans l'unité de purification 3 et ensuite le débit 5 de gaz de synthèse sec est envoyé à une boîte froide CB qui est une enceinte isolée contenant des colonnes de distillation. Un produit de ce système de colonnes de distillation est un gaz de purge 103. Un autre 27 est de l'hydrogène HRG dont une partie sert à régénérer l'unité de purification. Un débit de monoxyde de carbone 59 à 1,2 bars et un autre débit de monoxyde de carbone 43 à 2,2 bars sont envoyés à des niveaux différents du compresseur 67 où ils sont comprimés. Le débit 43 a servi à refroidir un débit soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage. Un débit de produit 69 sort à un niveau intermédiaire du compresseur 67 à moins que 22 bars. Le reste du gaz est comprimé jusqu'à l'étage finale à une pression de 22 bars et est renvoyé comme débit 61 à la boîte froide CB.

Selon le procédé de la Figure 2, le procédé ne produit pas de monoxyde de carbone mais un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène formé en mélangeant un gaz 101 soutiré de la colonne de lavage de méthane à un niveau intermédiaire contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone et une partie du gaz comprimé dans le dernier étage du compresseur 67 à 22 bars. Une partie 61 du gaz à 22 bars est renvoyée à la boîte froide CB et le reste 62 est comprimé dans un compresseur 167 avec le débit 101 pour former un produit 105 contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à 29 bars.

Selon le procédé de la Figure 3, un débit de gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane et éventuellement de l'azote 1 est épuré en eau, dioxyde de carbone, méthanol et autres impuretés dans l'unité de purification 3 et ensuite le débit 5 de gaz de synthèse sec est envoyé à la boîte froide où il se refroidit dans l'échangeur de chaleur 7, qui est de préférence un échangeur à plaques en aluminium brasé. Le gaz refroidi est envoyé en bas d'une colonne de lavage 15. La colonne de lavage est alimentée en tête avec un liquide riche en méthane 45 comme liquide de lavage. On soutire

un gaz enrichi en hydrogène 27 comme gaz de tête de la colonne de lavage 15 et on soutire un liquide de cuve 17 de la colonne de lavage.

Le liquide de cuve 17 de la colonne de lavage est envoyé au milieu d'une colonne de stripage 31. Au moins un, de préférence plusieurs liquides intermédiaires 28 sont soutirés à des niveaux intermédiaires de la colonne de lavage 51 et envoyés se vaporiser dans l'échangeur de chaleur 29. Un liquide de cuve 35 est soutiré de la colonne de stripage 31 et envoyé à 1,6 bars à une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane 37 à un niveau intermédiaire après refroidissement. Au moins une partie 45 du liquide de cuve 41 de la colonne de séparation 37 constitue le liquide de lavage après pressurisation dans la pompe 46. Un gaz riche en monoxyde de carbone 53 est soutiré en tête de la colonne de séparation 37. La colonne de séparation 37 opère à 1,6 bars et comprend éventuellement une capacité 55 qui sert de stockage de monoxyde de carbone liquide en tête de colonne. Le gaz 53 à 1,6 bars abs est mélangé avec le gaz 57 de la capacité, après avoir détendu le gaz 57 de la capacité depuis la pression de la capacité de 2,6 bars abs à 1,6 bars abs. Le mélange des deux gaz 59 est réchauffé dans l'échangeur 7 et envoyé à l'entrée d'un compresseur 67 de monoxyde de carbone pour fournir le produit riche en monoxyde de carbone 69. Une partie 61 du monoxyde de carbone à 22 bars abs est refroidie dans l'échangeur de chaleur 7 et divisée en deux ; une partie 63 est détendue dans une turbine 68 pour être réchauffée dans l'échangeur 7 et renvoyée au compresseur 57. Le reste 65 à 22 bars abs sert à rebouillir les colonnes 31 et 37 et, le cas échéant, à alimenter la capacité 55. Le gaz riche en monoxyde de carbone 71 qui a servi à chauffer les cuves des colonnes 31 et 37 est détendu de 22 bars abs jusqu'à la pression de la capacité qui est de 2,6 bars pour former un débit diphasique. Du liquide enrichi en monoxyde de carbone s'accumule dans la capacité 55 et est envoyé à travers une vanne de détente en haut de la colonne de séparation à travers une conduite 73 pour détendre le liquide de 2,6 bars à 1,6 bars, la pression de tête de la colonne de séparation 37.

On a donc deux circuits de cycle CO, 2,6 bar abs et 1,6 bar abs.

Du monoxyde de carbone liquide 43 du stockage 55 après détente sert à refroidir des fluides intermédiaires 28 de la colonne de lavage 15 à un point en dessous de l'arrivée du liquide de lavage. Sinon le monoxyde de carbone liquide 43 peut être pris en tête de la colonne CO/CH₄ 37 et envoyé à l'échangeur de chaleur 29 pour refroidir les fluides intermédiaires 28.

Un gaz 33 sort de la tête de la colonne de stripage 31 et un produit riche en méthane 47 est éventuellement soutiré de la colonne CO/CH₄ 37 sous forme liquide et vaporisé dans l'échangeur 7.

Le gaz 33 est mélangé avec une partie du méthane 45, après détente de celle-ci dans une vanne. Le mélange ainsi formé est réchauffé et peut servir de carburant.

Le gaz 43 qui a servi à refroidir les soutirages intermédiaires 28 de la colonne de lavage est envoyé à 2,6 bars à un niveau intermédiaire du compresseur 67.

Le gaz enrichi en monoxyde de carbone 69 sert de produit, éventuellement mélangé avec un autre produit pour former du oxogaz.

La différence de pression entre le fluide 43 qui sert à refroidir au moins un fluide intermédiaire de la colonne de lavage 15 et celle de la tête de la colonne de séparation 37 est au moins 0,5 bars, voire au moins 0,9 bars.

En alternatif, comme illustré dans la Figure 4, une partie 66 du gaz 61 ou 69 comprimé dans le compresseur 67 (pas illustré) peut être détendue dans une vanne V pour servir de fluide de refroidissement d'au moins un fluide 28 soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage 15 dans l'échangeur 29. Même après détente, ce fluide 66 sera à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation 37 d'au moins 0,5 bars, voire d'au moins 0,9 bars.

Le fluide 66 refroidi dans l'échangeur de chaleur 29 est ensuite renvoyé comme gaz 43 vers le compresseur 67 à un niveau intermédiaire de celui-ci. Il est mélangé au gaz 37 provenant de la capacité 55 et au liquide vaporisé provenant de la capacité 55.

Une autre partie 64 du fluide détendu dans la vanne V est envoyée à la capacité 55 ou simplement en tête de la colonne 37 s'il n'y a pas de capacité 55.

Le gaz 53, 59 provenant de la tête de la colonne CO/CH₄ et à plus basse pression que le débit 43 est envoyé à l'entrée du compresseur 67.

Le gaz 39 produit dans la capacité 55 se mélange avec le gaz ayant servi à réchauffer l'échangeur 29 et est renvoyé au compresseur comme le gaz 43.

Dans cette variante, le méthane produit 47 n'a pas été pressurisé dans la pompe 46 avant de se vaporiser dans l'échangeur 7.

Revendications

- 5 1. Procédé pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène et un gaz enrichi en monoxyde de carbone et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone et éventuellement de méthane par distillation et lavage cryogéniques dans lequel :
- 10 i) on refroidit un mélange gazeux (1) contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane et éventuellement de l'azote dans un échangeur de chaleur (7),
- ii) on envoie le mélange refroidi à une colonne de lavage (15),
- iii) on introduit un liquide riche en méthane (45) dans la colonne de lavage comme liquide de lavage,
- 15 iv) on soutire un gaz enrichi en hydrogène comme gaz de tête (27) de la colonne de lavage,
- v) on soutire un liquide de cuve (17) de la colonne de lavage et on l'envoie à une colonne de stripage (31),
- vi) on soutire un liquide de cuve (35) de la colonne de stripage et on l'envoie à une colonne de séparation (37) de monoxyde de carbone et de méthane,
- 20 vii) au moins une partie du liquide de cuve (41,45) de la colonne de séparation constitue le liquide de l'étape iii), et
- viii) on utilise un fluide (43,66) riche en monoxyde de carbone comme fluide de refroidissement pour refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage,
- 25 caractérisé en ce que le fluide qui sert à refroidir l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation de préférence d'au moins 0,5 bars, voire d'au moins 0,9 bars et en ce que le fluide ayant servi à refroidir l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est envoyé à un niveau intermédiaire d'un compresseur centrifuge (67)
- 30 pour y être comprimé.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le fluide (43,66) qui sert à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage est soutiré à partir de la tête de la colonne de séparation (37) ou d'une capacité (55) située en tête de la

colonne de séparation et/ou on comprime un gaz enrichi en monoxyde de carbone provenant de la colonne de séparation pour former du monoxyde de carbone à une pression plus élevée et on détend au moins une partie du monoxyde de carbone à pression plus élevée pour former le fluide de refroidissement (66).

5

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on détend du liquide d'une capacité située en tête de la colonne de séparation (37) et on l'envoie à la colonne de séparation.

10

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la différence de pression entre le fluide qui sert à refroidir au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage et celle de la tête de la colonne de séparation est au moins 0,5 bars, voire au moins 0,9 bars.

15

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on récupère une partie (47) du liquide de cuve de la colonne de séparation comme produit riche en méthane sous forme liquide ou sous forme gazeuse, après l'avoir vaporisé dans l'échangeur de chaleur (7).

20

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on produit de la colonne de séparation un fluide (62) enrichi en monoxyde de carbone et on le mélange avec le fluide enrichi en hydrogène (101) pour constituer un produit (105).

25

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un gaz enrichi en monoxyde de carbone (65) chauffe la cuve de la colonne de stripage (31) et/ou la cuve de la colonne de séparation (37) et est envoyé à une capacité (55) de tête de la colonne de séparation après détente dans une vanne.

30

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie du liquide riche en monoxyde de carbone d'une capacité (55) située en tête de la colonne de séparation (37) est détendu et envoyé en tête de la colonne de séparation pour être vaporisé au contact de la vapeur montante à l'intérieur de la colonne et est ensuite mélangé avec une partie (53) du gaz de tête de la colonne de séparation.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on opère la colonne de séparation (37) à 1,6 bars.

5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on envoie un gaz (53,57) de la tête de la colonne de séparation ou d'une capacité en tête de la colonne de séparation à l'entrée du compresseur (67).

10 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on utilise un cycle de monoxyde de carbone pour réchauffer les cuves de la colonne de stripage (31) et de la colonne de séparation (37) et pour refroidir la tête de la colonne de séparation, le compresseur centrifuge (67) servant à comprimer le gaz de cycle.

15 12. Installation pour la production combinée a) d'un gaz enrichi en hydrogène (27) et un gaz enrichi en monoxyde de carbone (69) et/ou b) un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (105) et éventuellement de méthane par distillation et lavage cryogéniques comprenant un compresseur centrifuge (67), un premier échangeur de chaleur (7), une colonne de lavage (15), une colonne de stripage (31), une colonne de
20 séparation de monoxyde de carbone et de méthane (37), une conduite pour envoyer un mélange gazeux (1) contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane se refroidir dans le premier échangeur de chaleur, une conduite pour envoyer le mélange refroidi du premier changeur de chaleur à la colonne de lavage, une conduite pour introduire un liquide riche en méthane en tête de la colonne de lavage comme premier liquide de lavage, une conduite pour soutirer un gaz enrichi en hydrogène comme gaz de tête de la
25 colonne de lavage, une conduite pour soutirer un liquide de cuve de la colonne de lavage et pour envoyer le liquide de cuve de la colonne de lavage à la colonne de stripage, une conduite pour soutirer un liquide de cuve de la colonne de stripage et l'envoyer à la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane, au moins une partie du liquide de cuve de la colonne de séparation constituant le liquide enrichi en méthane et une conduite pour
30 soutirer un fluide enrichi en monoxyde de carbone de la tête de la colonne de séparation, une conduite pour envoyer un fluide enrichi en monoxyde de carbone (43,66) comme fluide de refroidissement pour refroidir au moins un fluide (28) soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage dans un deuxième échangeur de chaleur (29) caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour envoyer le fluide ayant servi à refroidir l'au moins un fluide

soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage, à une pression supérieure à celle de la tête de la colonne de séparation, à un niveau intermédiaire du compresseur centrifuge.

5 13. Installation selon la revendication 12 dans lequel le compresseur est relié à la colonne de séparation (37) et comprenant des moyens pour envoyer au compresseur centrifuge (67) le gaz enrichi en monoxyde de carbone (17,37,59) provenant de la colonne de séparation pour pressuriser ce gaz de sorte qu'il puisse servir de produit et de gaz de cycle.

10 14. Installation selon la revendication 12 ou 13 comprenant des moyens (V) pour détendre du gaz provenant du compresseur centrifuge (67) pour servir de fluide de refroidissement de l'au moins un fluide soutiré à un niveau intermédiaire de la colonne de lavage (15).

15 15. Installation selon la revendication 12 ou 13 comprenant des moyens pour envoyer un fluide de la tête de la colonne de séparation (37) vers le deuxième échangeur de chaleur comme fluide de refroidissement.

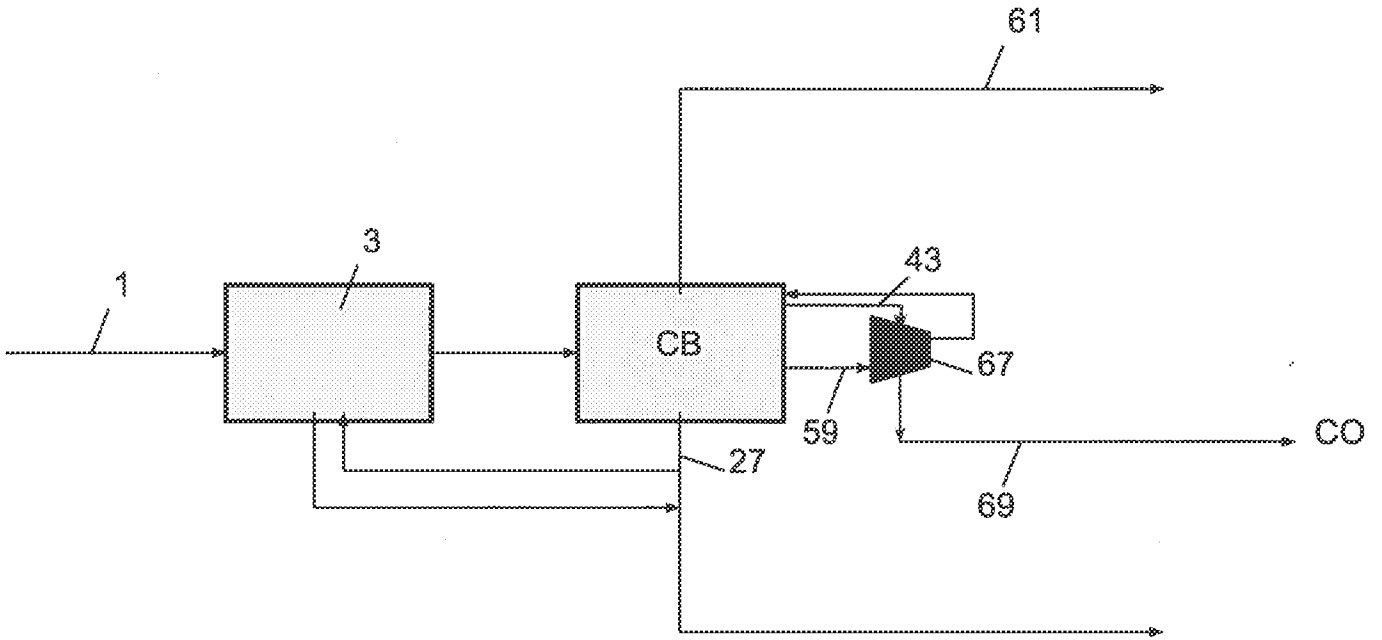


FIG. 1

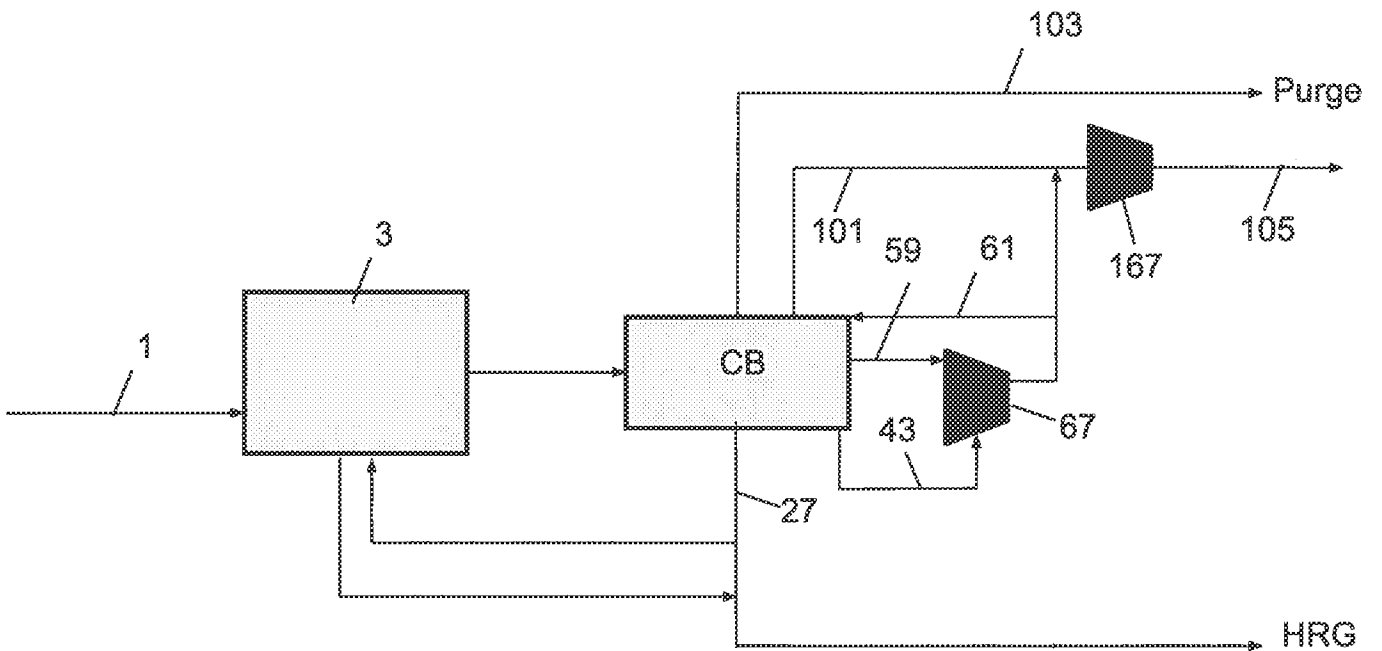


FIG. 2

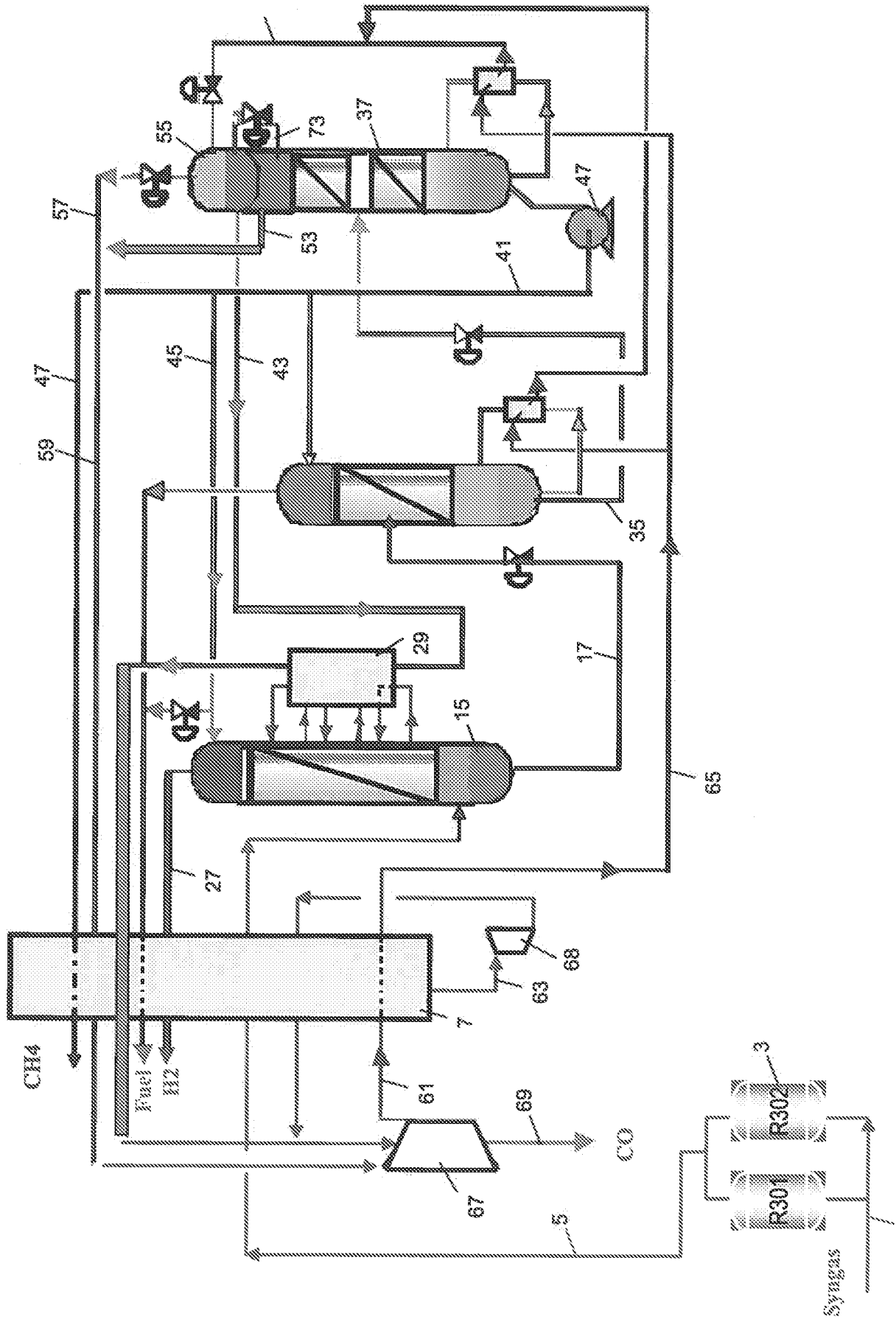


FIG. 3

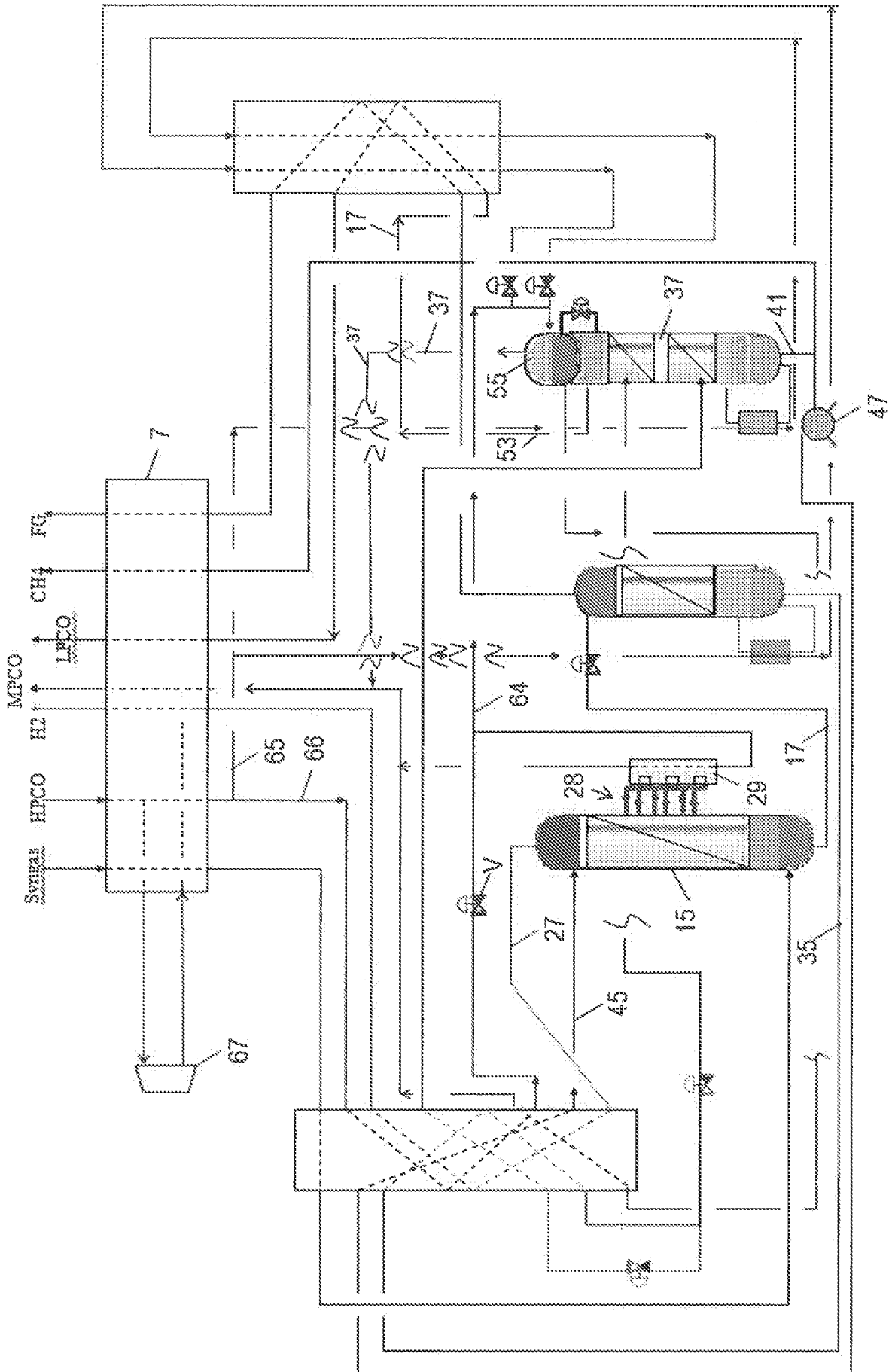


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F25J3/02
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F25J
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 353 819 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 30 December 1977 (1977-12-30) figure 4 page 1, line 1 - line 5 page 1, line 25 - line 29 page 2, line 14 - line 34 page 3, line 17 - line 38 page 26, line 1 - page 29, line 11 -----	1-15
A	EP 1 479 989 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 24 November 2004 (2004-11-24) figure 1 paragraph [0001] paragraph [0007] paragraph [0013] - paragraph [0034] -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2018

Date of mailing of the international search report

13/02/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karspeck, Sabine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053139

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Patent family member(s)	Publication date
FR 2353819	A1	30-12-1977	DE	2725253 A1	08-12-1977
			FR	2353819 A1	30-12-1977
			GB	1579553 A	19-11-1980
			JP	S5313602 A	07-02-1978

EP 1479989	A1	24-11-2004	AT	504791 T	15-04-2011
			CN	1791780 A	21-06-2006
			EP	1479989 A1	24-11-2004
			ES	2364242 T3	29-08-2011
			JP	2007504433 A	01-03-2007
			PT	1479989 E	08-07-2011
			US	2006254311 A1	16-11-2006
			WO	2004102094 A1	25-11-2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053139

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F25J3/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) F25J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 353 819 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 30 décembre 1977 (1977-12-30) figure 4 page 1, ligne 1 - ligne 5 page 1, ligne 25 - ligne 29 page 2, ligne 14 - ligne 34 page 3, ligne 17 - ligne 38 page 26, ligne 1 - page 29, ligne 11 -----	1-15
A	EP 1 479 989 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 24 novembre 2004 (2004-11-24) figure 1 alinéa [0001] alinéa [0007] alinéa [0013] - alinéa [0034] -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 janvier 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/02/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Karspeck, Sabine

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053139

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2353819	A1	30-12-1977	DE 2725253 A1	08-12-1977
			FR 2353819 A1	30-12-1977
			GB 1579553 A	19-11-1980
			JP S5313602 A	07-02-1978

EP 1479989	A1	24-11-2004	AT 504791 T	15-04-2011
			CN 1791780 A	21-06-2006
			EP 1479989 A1	24-11-2004
			ES 2364242 T3	29-08-2011
			JP 2007504433 A	01-03-2007
			PT 1479989 E	08-07-2011
			US 2006254311 A1	16-11-2006
			WO 2004102094 A1	25-11-2004
