

⑤④ Procédé et appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène.

②② Date de dépôt : 21.03.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'AIR LIQUIDE SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société
Anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 22.09.23 Bulletin 23/38.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 22.03.24 Bulletin 24/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MURINO Michele, KONIECZNY Anais
et GIAMETTA Roxane.

⑦③ Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION
DES PROCEDES GEORGES CLAUDE.



Description

Titre de l'invention : Procédé et appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène

- [0001] La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène. En particulier il concerne un procédé de distillation cryogénique d'un tel mélange.
- [0002] Il est parfois nécessaire de changer de technologie pour une séparation d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone.
- [0003] Parmi les technologies de pointe actuelles pour la séparation cryogénique d'un gaz de synthèse comprenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, on peut citer :
- [0004] 1. Lavage au solvant de gaz de synthèse (avec azote ou méthane comme liquide de lavage)
- [0005] 2. Condensation partielle
- [0006] Alors que la première technique convient mieux à une composition de gaz de synthèse riche en H₂, la deuxième fonctionne mieux pour une composition de gaz de synthèse riche en CO.
- [0007] Il est courant dans l'industrie de modifier périodiquement le rapport de gaz de synthèse CO / H₂ pour mieux suivre les besoins des consommateurs.
- [0008] Dans le cas où cela se produit dans le sens d'une augmentation de la concentration de CO dans le gaz de synthèse, associée à une augmentation de la production, l'installation de séparation cryogénique du gaz de synthèse ne pourra plus traiter le nouveau fluide parce que :
- [0009] i) sa capacité sera insuffisante pour traiter l'augmentation de la production
- [0010] ii) le processus de lavage au solvant n'est plus le meilleur schéma de processus disponible.
- [0011] Il sera alors nécessaire de remplacer l'installation par une nouvelle, fonctionnant par exemple avec un procédé de condensation partielle.
- [0012] Dans cette situation, on pourrait être intéressé à conserver le compresseur de cycle CO de l'ancien appareil, car ce type de machine est très coûteux.
- [0013] Cela présente deux défis:
- [0014] i) adapter le nouveau cycle à la capacité existante du compresseur
- [0015] ii) concevoir la colonne de séparation CO / CH₄ pour disposer d'un équipement facile à réguler.
- [0016] L'adaptation du cycle est un défi en raison de
- la capacité du compresseur relativement faible par rapport à la nouvelle taille de l'appareil

- le fait que la production de CO moyenne pression est excédentaire, alors que la production de CO haute pression n'est pas suffisante pour alimenter le rebouilleur de la colonne CO / CH₄.

[0017] Cela conduit traditionnellement à concevoir une colonne CO / CH₄ difficile à réguler et très sensible aux changements de conditions de procédé car:

- l'énergie de rebouillage manquante de la colonne CO / CH₄ est fournie via un flux surchauffé de CO vaporisé impur
- le débit de liquide de cuve soutiré de la colonne d'épuisement (en anglais « stripping column ») et amené à la colonne CO/CH₄ sous forme liquide est faible par rapport au le débit de liquide de cuve vaporisé.

[0018] Par conséquent, de petites instabilités dans la température de la ligne d'échange ou dans le flux de répartition du liquide de cuve soutiré de la colonne d'épuisement ont un impact important sur le profil de température de la colonne.

[0019] Un objet de l'invention est d'apporter une solution aux défis ci-dessus.

[0020] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène dans lequel le mélange est envoyé sous forme liquide en tête d'une colonne d'épuisement, un gaz enrichi en hydrogène est soutiré en tête de la colonne d'épuisement et un liquide de cuve appauvri en hydrogène est soutiré en cuve de la colonne d'épuisement, on vaporise complètement une première partie du liquide de cuve et on envoie la première partie complètement vaporisée à une colonne de séparation, on vaporise le reste du liquide de cuve de la colonne d'épuisement et on envoie le débit vaporisé à la colonne d'épuisement, on soutire un débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone en tête de la colonne de séparation et on soutire un débit liquide enrichi en méthane en cuve de la colonne de séparation.

[0021] Selon d'autres aspects facultatifs :

- le débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone est comprimé dans un compresseur ayant au moins deux étages.
- un débit enrichi en monoxyde de carbone soutiré à un niveau intermédiaire du compresseur est envoyé réchauffer un rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et/ou un rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement.
- le débit enrichi en monoxyde de carbone se condense dans un rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et/ou un rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement, est détendu et est envoyé à la tête de la colonne de séparation.
- une partie du débit soutiré à un niveau intermédiaire du compresseur est refroidie et condensée et envoyée en tête de la colonne de séparation sans avoir réchauffé un rebouilleur de cuve.
- le mélange ou un débit d'alimentation dont est séparé le mélange se refroidit

dans un échangeur de chaleur et la première partie du liquide de cuve se vaporise complètement dans l'échangeur de chaleur en amont de la colonne de séparation.

- le mélange ou un débit d'alimentation dont est séparé le mélange se refroidit dans un échangeur de chaleur et la partie du débit envoyée en tête de la colonne de séparation sans avoir réchauffé un rebouilleur de cuve se condense en amont de la colonne de séparation dans l'échangeur de chaleur.
- la première partie du liquide de cuve se vaporise par échange de chaleur avec au moins un débit enrichi en monoxyde de carbone soutiré à un niveau intermédiaire du compresseur pour sousrefroidir l'au moins un débit enrichi en monoxyde de carbone, voire pour condenser l'au moins un débit enrichi en monoxyde de carbone.
- le mélange est produit par au moins une étape de condensation partielle
- le débit d'alimentation est séparé par au moins une étape de condensation partielle pour former le mélange sous forme liquide
- le débit liquide enrichi en méthane se vaporise dans l'échangeur de chaleur.

[0022] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène comprenant une colonne d'épuisement, une colonne de séparation, des moyens pour envoyer le mélange sous forme liquide en tête de la colonne d'épuisement, des moyens pour soutirer un gaz enrichi en hydrogène en tête de la colonne d'épuisement et des moyens pour soutirer un liquide de cuve appauvri en hydrogène en cuve de la colonne d'épuisement, des moyens pour vaporiser complètement une première partie du liquide de cuve pour envoyer le débit gazeux formé à une colonne de séparation, des moyens pour vaporiser le reste du liquide de cuve et de le renvoyer à la colonne d'épuisement des moyens pour soutirer un débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone en tête de la colonne et des moyens pour soutirer un débit liquide enrichi en méthane en cuve de la colonne.

[0023] Selon d'autres aspects facultatifs, l'appareil comprend

- un compresseur ayant au moins deux étages et des moyens pour y envoyer le débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone pour s'y comprimer.
- des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone à un niveau intermédiaire du compresseur reliés à un rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et/ou à un rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur.
- un échangeur de chaleur, des moyens pour envoyer le mélange ou un débit d'alimentation dont est séparé le mélange se refroidir dans l'échangeur de chaleur, l'échangeur constituant les moyens pour vaporiser complètement le

liquide de cuve.

- [0024] De préférence, au moins un étage du compresseur autre que le dernier étage est constitué par un compresseur provenant d'un appareil préexistant.
- [0025] Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu un procédé de remplacement d'un premier appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène utilisant une colonne de lavage au méthane, une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane et un compresseur de monoxyde de carbone relié à la colonne de séparation conçu pour comprimer un débit D jusqu'à une pression P, P étant la pression de production du produit de l'appareil, le premier appareil étant remplacé par un deuxième appareil tel que décrit ci-dessus comprenant un système de séparation par condensation partielle et une, éventuellement la, colonne de séparation ainsi que le compresseur, le compresseur étant relié à la colonne de séparation pour comprimer un gaz enrichi en monoxyde de carbone ayant un débit D jusqu'à la pression P, étant relié à un autre compresseur qui comprime une première partie du débit D jusqu'à une pression P', supérieure à P et à un cycle de CO où circule une deuxième partie du débit D.
- [0026] Selon l'invention, il est mieux de vaporiser tout le liquide de cuve soutiré de la colonne d'épuisement (CO impur) destiné à la colonne CO/CH₄ avant de l'envoyer à la colonne CO/CH₄ entièrement sous forme gazeuse. Ceci élimine les problèmes dus aux instabilités et permet également de réduire le surchauffage du monoxyde de carbone, ce qui améliore l'efficacité exégétique du procédé.
- [0027] Le reflux liquide insuffisant est complété en augmentant le débit de CO de cycle liquéfié dans la ligne d'échange contre le CO impur vaporisé mentionné auparavant.
- [0028] Une optimisation supplémentaire est de chauffer la colonne avec du monoxyde de carbone à la moyenne pression, ce qui augmente l'énergie de rebouillage et ainsi de réduire encore le surchauffage du liquide de cuve vaporisé provenant de la colonne d'épuisement. Ceci aura pour avantage de réduire la sensibilité de la colonne aux instabilités de la ligne d'échange thermique.
- [0029] Ainsi il devient possible d'exploiter le compresseur de cycle existant qui aurait sinon, comme déjà mentionné, une production de monoxyde de carbone moyenne pression excédentaire et une production de monoxyde de carbone haute pression insuffisante.
- [0030] L'invention s'applique à tout cas où un compresseur de cycle CO a une production de monoxyde de carbone moyenne pression excédentaire et/ou une production de monoxyde de carbone haute pression insuffisante pour le procédé dans lequel il doit être incorporé.
- [0031] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure.
- [0032] [Fig.1] représente un procédé selon l'invention.
- [0033] L'appareil utilisé comprend une colonne d'épuisement K1 et une colonne de sé-

paration CO/CH₄ K2 ainsi qu'un système de séparation S en amont de la colonne de l'épuisement. Ce système S opère à une température cryogénique et permet de séparer un débit 1 contenant du monoxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène et éventuellement de l'azote par condensation partielle et/ou distillation et/ou lavage afin de produire au moins un mélange 3 sous forme liquide contenant du monoxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène. Le système S emploie par exemple produit par au moins une étape de condensation partielle pour produire le mélange. Le mélange peut être le liquide produit par au moins une étape de condensation partielle, par exemple. Le mélange est envoyé en tête d'une colonne d'épuisement qui en élimine au moins partiellement l'hydrogène qui forme le gaz de tête 5 de la colonne. Le gaz 5 se réchauffe dans un échangeur de chaleur par contact indirect E, par exemple un échangeur à plaques et à ailettes, où se refroidit le débit 1 pour l'amener à une température cryogénique.

- [0034] Une partie du liquide de cuve 7 de la colonne K1 est vaporisé dans un rebouilleur R1 et envoyé en cuve de la colonne K1. Tout le reste du liquide 11 est détendu dans une vanne V3, vaporisé dans l'échangeur E et envoyé à une température intermédiaire de l'échangeur E alimenter la colonne de séparation K2 à un niveau intermédiaire de celle-ci, se trouvant entièrement sous forme gazeuse.
- [0035] La colonne de séparation K2 séparer le gaz formé en vaporisant le liquide 11 pour former un gaz de tête 17 enrichi en monoxyde de carbone et un liquide riche en méthane. Une partie 13 du liquide de cuve est vaporisée dans un rebouilleur R2 et le reste du liquide 15 est réchauffé dans l'échangeur E pour former un produit ou du carburant pour un procédé annexe.
- [0036] Le gaz enrichi en monoxyde de carbone 17 est réchauffé dans l'échangeur de chaleur E dans un compresseur comprenant au moins deux étages C1, C2. Une partie 19 du gaz comprimé par exemple uniquement dans le premier étage et se trouvant à une pression intermédiaire du compresseur est refroidie dans l'échangeur de chaleur E. Une partie 24 du gaz est soutirée de l'échangeur à une température intermédiaire de celui-ci et sert à réchauffer le rebouilleur R1 et/ou le rebouilleur R2. Ici les deux rebouilleurs sont chauffés par deux débits 26, 28 formés en séparant en deux la partie 24 pour chauffer les rebouilleurs R1, R2 en série. Les liquides formés sont détendus dans les vannes V1, V2 respectivement, puis mélangés pour former un débit 30 qui est sousrefroidi dans l'échangeur E pour former un liquide qui alimente la tête de la colonne de séparation K2.
- [0037] Optionnellement une partie 23 du gaz 19 se refroidit jusqu'au bout froid de l'échangeur E, s'y condensant, s'y sous refroidit, est détendue dans une vanne V4 et est envoyée également en tête de la colonne de séparation K2.
- [0038] La colonne K2 ne comprend pas de condenseur de tête. Le produit principal du

procédé est le gaz enrichi en CO 21 comprimé dans le dernier étage C2 du compresseur.

- [0039] En cas de restructuration d'un appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane, un compresseur C1 d'un procédé existant peut être incorporé dans ce nouveau procédé. Le fait que le compresseur existant soit dimensionné pour produire un débit plus grand que le débit 21 ne pose aucun problème puisque l'étage C1 doit justement comprimer les débits 19, 21, alors que l'étage 21 ne comprime que le débit 21.
- [0040] Les frigories du procédé sont fournies par une turbine (non-illustrée) qui détend du CO du cycle cryogénique et / ou par un apport de liquide froid provenant d'une source extérieure.
- [0041] Ainsi on peut remplacer un premier appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène utilisant une colonne de lavage au méthane ou une colonne de lavage au monoxyde de carbone, une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane et un compresseur de monoxyde de carbone relié à la colonne de séparation conçu pour comprimer un débit D jusqu'à une pression P, P étant la pression de production du produit de l'appareil. Le premier appareil est remplacé par un deuxième appareil tel que décrit ci-dessus et illustré dans la figure comprenant un système de séparation par condensation partielle et une, éventuellement la préexistante, colonne de séparation ainsi que le compresseur préexistant, le compresseur étant relié à la colonne de séparation pour comprimer un gaz enrichi en monoxyde de carbone ayant un débit D jusqu'à la pression P, étant relié à un autre compresseur qui comprime une première partie du débit D jusqu'à une pression P', supérieure à P et à un cycle de CO où circule une deuxième partie du débit D.

Revendications

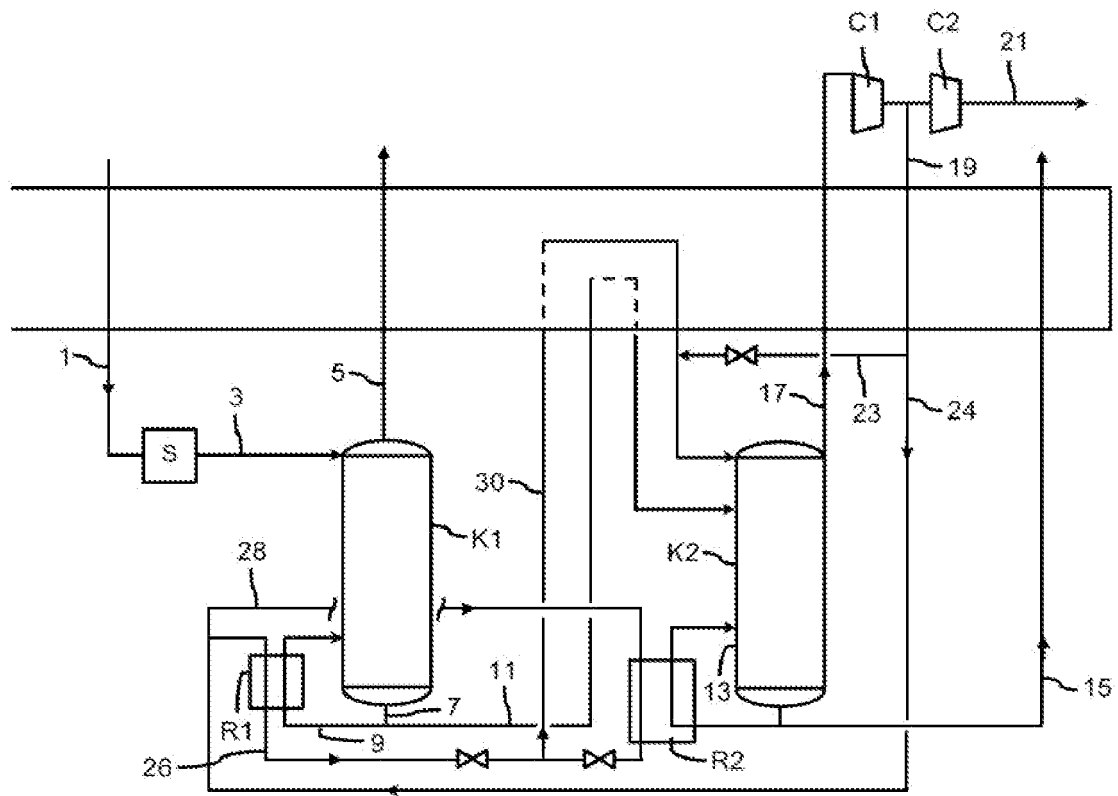
[Revendication 1]

Procédé de remplacement d'un premier appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène utilisant une colonne de lavage au méthane, une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane et un compresseur de monoxyde de carbone (C1) relié à la colonne de séparation conçu pour comprimer un débit D jusqu'à une pression P, P étant la pression de production du produit de l'appareil, le premier appareil étant remplacé par un deuxième appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène comprenant une colonne d'épuisement (K1), une colonne de séparation (K2), des moyens pour envoyer le mélange (3) sous forme liquide en tête de la colonne d'épuisement, des moyens pour soutirer un gaz enrichi en hydrogène (5) en tête de la colonne d'épuisement et des moyens pour soutirer un liquide de cuve (7) appauvri en hydrogène en cuve de la colonne d'épuisement, des moyens pour vaporiser complètement une première partie (11) du liquide de cuve pour envoyer le débit gazeux formé à une colonne de séparation, des moyens (R1) pour vaporiser le reste (9) du liquide de cuve et de le renvoyer à la colonne d'épuisement, des moyens pour soutirer un débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone (17) en tête de la colonne et des moyens pour soutirer un débit liquide enrichi en méthane (15) en cuve de la colonne, un compresseur (C1, C2) ayant au moins deux étages qui est le compresseur du premier appareil et des moyens pour y envoyer le débit gazeux enrichi en monoxyde de carbone (23) pour s'y comprimer, le compresseur étant relié à la colonne de séparation pour comprimer un gaz enrichi en monoxyde de carbone ayant un débit D jusqu'à la pression P et étant relié à un autre compresseur (C2) qui comprime une première partie du débit D jusqu'à une pression P', supérieure à P et à un cycle de CO où circule une deuxième partie du débit D.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1 dans lequel le deuxième appareil comprend un rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et/ou un rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement et des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone à un niveau intermédiaire du compresseur reliés au rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et/ou au rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur.

[Fig. 1]



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

US 6 266 976 B1 (SCHARPF ERIC WILLIAM
[US]) 31 juillet 2001 (2001-07-31)

EP 2 562 502 A1 (AIR LIQUIDE [FR])
27 février 2013 (2013-02-27)

BERNINGER R: "FORTSCHRITTE BEI DER
H₂/CO-TIEFTEMPERATURZERLEGUNG",
BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT,
LINDE AG. WIESBADEN, DE,
vol. 62, 1 janvier 1988 (1988-01-01),
pages 18-23, XP001181523,
ISSN: 0942-332X

BUFFIÈRE M J P: "Procédé par lavage au
méthane",
REVUE DE L'ASSOCIATION FRANCAISE DES
TECHNICIENS DU PÂ TROLE,,
no. 238, 1 juillet 1976 (1976-07-01),
pages 48-50, XP001350781,

US 4 608 069 A (BECKER HANS [DE] ET AL)
26 août 1986 (1986-08-26)

US 2018/058757 A1 (SHAH MINISH M [US] ET
AL) 1 mars 2018 (2018-03-01)

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