

(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  
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/089859 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C07C 7/09**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/050112

(22) Date de dépôt international : 17 mars 2004 (17.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0304192 4 avril 2003 (04.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75321 PARIS CEDEX 07 (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DELCORSO, Fabrice [FR/FR]; 2 Parc de la Diane, F-78350 JOUY-EN-JOSAS (FR).

(74) Mandataire : CONAN, Philippe; L'AIR LIQUIDE SA, 75 Quai d'Orsay, F-75321 PARIS CEDEX 07 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR REMOVAL OF A SOLVENT CONTAINED IN ACETYLENE AND UNIT FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Titre : PROCEDE D'ELIMINATION D'UN SOLVANT CONTENU DANS L'ACETYLENE. INSTALLATION POUR LA MISE EN OEUVRE DU PROCEDE

(57) Abstract: The invention relates to a method for purification of acetylene stored under pressure in a container in solution in a solvent or in a solvent mixture, characterised in comprising at least one step (a) of depressurization of the acetylene on removal from the container to provide a flow of gaseous acetylene, comprising a non-zero quantity of liquid impurities and at least one step (b) for separation of said liquid impurities from said flow produced in step (a). The invention further relates to a plant for carrying out said method.

(57) Abrégé : Procédé d'épuration d'acétylène stocké sous pression dans un contenant en solution dans un solvant ou un mélange de solvant, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape (a) de détente de l'acétylène en sortie du contenant, pour produire un flux d'acétylène gazeux comprenant une quantité non nulle d'impuretés liquides, et au moins une étape (b) de séparation desdites impuretés liquides dudit flux produit à l'étape (a). Installation pour la mise en oeuvre du procédé.

**WO 2004/089859 A2**

**Procédé d'élimination d'un solvant contenu dans l'acétylène. Installation pour la mise en œuvre du procédé.**

L'invention a pour objet un procédé de purification d'acétylène.

5 L'acétylène est industriellement stocké sous pression dans des contenants à l'état de soluté dans un solvant ou dans un mélange de solvants tel que l'acétone ou le diméthylformamide (DMF), fixé par une matière poreuse. A 15°C, la pression dans le contenant est comprise entre environ  $15.10^5$  Pa et  $20.10^5$  Pa.

10 Lorsqu'il est stocké en solution dans un solvant, l'acétylène contient en sortie de contenant, en plus des impuretés classiques, l'oxygène, l'azote, l'eau ou la phosphine, une quantité non négligeable de solvant en une teneur dépendant essentiellement de la pression et de la température de stockage.

15 Lorsqu'il s'agit d'acétone, l'acétylène en contient généralement entre 1% v/v et 10% v/v.

Parfois, le solvant est entraîné sous forme liquide avec l'acétylène ce qui gêne l'utilisateur dans l'application dans laquelle il le met en œuvre.

20 Une des solutions proposées aujourd'hui, consiste à mettre à la disposition de l'utilisateur, de l'acétylène conditionné sans solvant. Cependant, à contenant équivalent, la quantité d'acétylène stockée est beaucoup plus faible ce qui augmente son prix. En effet, il ne peut être stocké à l'état gazeux qu'à une pression inférieure ou égale à  $2,5.10^5$  Pa.

25 Une autre solution consiste à produire l'acétylène sur le site de l'utilisateur pour éviter ce stockage en solvant. Cette solution n'est pas toujours industriellement possible car le procédé par craquage d'hydrocarbures, implique de gros investissements qui ne peuvent être rentabilisés que par une forte consommation d'acétylène par l'utilisateur. Il en est de même, quant au procédé par hydrolyse du carbure de calcium.

C'est pourquoi la demanderesse a cherché à développer une méthode simple qui permette d'améliorer la qualité de l'acétylène délivré à l'utilisateur final tout en diminuant la concentration en solvant résiduel.

30 C'est pourquoi selon un premier aspect, l'invention a pour objet un procédé d'épuration d'acétylène stocké sous pression dans un contenant en solution dans un solvant, caractérisé en ce qu'il comprend :

Au moins une étape (a) de détente de l'acétylène en sortie du contenant, pour produire un flux d'acétylène gazeux comprenant une quantité non nulle d'impuretés liquides,

Au moins une étape (b) de séparation des gouttelettes d'impuretés liquides du flux de gaz détendu issu de l'étape (a), et

5 Au moins une étape (c) d'épuration dudit flux de gaz issu de l'étape (b) par adsorption sur un support solide des impuretés liquides résiduelles.

Dans le procédé tel que défini ci-dessus, l'acétylène obtenu à l'issue de l'étape (a) doit être à une température suffisante pour empêcher sa liquéfaction et inférieure à la température  $T_{dec}$ , provoquant la décomposition dudit gaz. Cette température dépend en 10 particulier de la pression d'utilisation du gaz.

Le procédé tel que défini ci-dessus, est généralement mis en œuvre pour une pression d'utilisation de l'acétylène gazeux supérieure à la pression atmosphérique (environ  $10^5$  Pa) et généralement inférieure à  $10.10^5$  Pa (10 bars) et plus particulièrement inférieure ou égale à  $5.10^5$  Pa (5 bars).

15 Dans cet intervalle de pression, la température du flux gazeux d'acétylène est maintenue entre -70°C et 15 °C.

Par au moins une étape de séparation, on signifie que le procédé peut comporter une ou plusieurs étapes de séparation.

Comme étape (b) de séparation, il y a exemple une étape de condensation du solvant 20 en refroidissant le flux de gaz issu de l'étape (a) à une température inférieure ou égale à la température de liquéfaction du solvant ou du mélange de solvants.

Comme étape (c) d'épuration, le flux d'acétylène gazeux est plus particulièrement mis à circuler à travers un lit de charbon actif.

Le charbon actif mis en œuvre dans le procédé objet de la présente invention, 25 possède les propriétés suivantes :

Il a une grande dureté pour éviter la formation de poussière ;

Il possède une faible teneur en produits non compatibles avec l'acétylène, comme l'aluminium, le cuivre, le mercure ou l'argent ;

Il adsorbe sélectivement le solvant liquide.

30 Pour obtenir une bonne adsorption, la vitesse de circulation du flux dans le lit de charbon actif est comprise entre 1 cm / s et 1 m / s et de préférence entre 5 cm/s et 50 cm/s.

Selon une variante particulière, l'acétylène en sortie du contenant, est détendue jusqu'à une pression inférieure ou égale à  $2,5 \cdot 10^5$  Pa (2,5 bars) et il est refroidi à une température inférieure ou égale à -15°C.

Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, le solvant 5 condensé lors de l'étape (b), est récupéré pour être réutilisé.

Selon un autre aspect particulier du procédé et de sa variante tels que définis ci-dessus, il comprend une étape de régénération du lit d'adsorbants.

Selon cet aspect particulier, la régénération du lit d'adsorbant est effectuée par exemple, avec un gaz chaud tel que l'azote ou l'acétylène, dans des limites de pression et de 10 température n'induisant pas d'instabilité de l'acétylène qu'il s'agisse de gaz régénérateur ou qu'il s'agisse de la fraction de gaz adsorbée. Lorsque la régénération est réalisée avec de l'acétylène, celui- ci est de préférence de nouveau soumis aux étapes (b) puis (c) du procédé tel que défini précédemment.

Selon un autre aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, celui-ci 15 comprend une étape (d) de contrôle du taux d'oxygène dans le flux d'acétylène préalablement à l'étape (c) de séparation des solvants par adsorption.

L'invention a enfin pour objet une installation de production d'acétylène apte à mettre en œuvre le procédé tel que défini précédemment, comprenant :

un moyen de détente apte à délivrer en sa sortie, de l'acétylène à une pression 20 inférieure à  $10 \cdot 10^5$  Pa (10 bars) et plus particulièrement inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^5$  Pa (5 bars),

un moyen d'échange de frigories apte à délivrer en son aval, un flux de gaz refroidi à une température comprise entre -70°C et 15 °C,

un moyen d'épuration par adsorption sur un lit de particules et plus particulièrement 25 sur un lit de charbon actif, apte à séparer les impuretés liquides résiduelles du flux de gaz refroidi,

une première conduite de liaison adaptée pour que le gaz détendu s'y écoule de la sortie dudit moyen de détente jusqu'à l'entrée dudit moyen d'échange de frigories, et

une seconde conduite de liaison adaptée pour que le gaz refroidi s'y écoule de la 30 sortie dudit moyen d'échange de frigories jusqu'à l'entrée dudit moyen d'épuration par adsorption sur un lit de particules.

Selon notamment la pression interne de gaz dans le réservoir, le moyen de détente sera constitué d'un ou plusieurs détendeurs connectés en série.

Selon la température du gaz en sortie du réservoir, le moyen d'échange de frigories sera constitué d'un ou plusieurs échangeurs reliés l'un à l'autre en série ou en parallèle, 5 alimentés par un fluide frigorigène ayant une température inférieure au gaz circulant à contre-courant du flux de gaz à refroidir.

Selon un mode particulier de la présente installation, celle-ci comprend un moyen de récupération des gouttelettes de solvant condensé.

10 Comme moyen de récupération des gouttelettes de solvant condensé lors du refroidissement du flux de gaz, il y a par exemple une capacité contenant des anneaux de garnissage, munie d'une purge en sa partie inférieure, pour permettre l'évacuation du condensât.

Selon un mode tout particulier de l'installation telle que définie précédemment, le moyen de récupération des gouttelettes est intégré au moyen d'échange de frigories.

15 Selon notamment le débit de gaz nécessaire à l'utilisateur, le moyen de séparation par adsorption sera constitué d'un ou plusieurs lits de particules.

L'installation telle que définie précédemment, comprend plus particulièrement l'une ou l'autre ou l'ensemble des perfectionnements suivants :

20 L'installation est calorifugée en son ensemble de façon à limiter les transferts d'énergie calorifique avec l'environnement extérieur à l'exception de ladite première conduite de liaison.

Ladite première conduite de liaison est suffisamment longue pour empêcher le refroidissement de l'acétylène en amont du détendeur ;

25 L'installation comprend une troisième conduite non calorifugée adaptée pour que les gaz chauds servant à la régénération du lit d'adsorbant s'y écoulent en sortie dudit lit et ayant une longueur suffisamment grande pour ne pas créer de points chauds dans l'acétylène résiduel.

Le procédé et l'installation objets de la présente invention présentent les avantages suivants :

30 Ils permettent de mettre facilement à la disposition de l'utilisateur, de l'acétylène à très faible teneur en solvants résiduel souvent inférieure à 500 ppm.

Lorsque le procédé comprend le passage sur un lit d'adsorbants, ils permettent d'obtenir le gaz avec une teneur d'impuretés inférieure à 100 ppb.

Ils permettent aussi l'élimination de l'eau contenue dans l'acétylène.

**Revendications**

1. Procédé d'épuration d'acétylène stocké sous pression dans un contenant, en solution dans un solvant, caractérisé en ce qu'il comprend :

5        Au moins une étape (a) de détente de l'acétylène en sortie du contenant, pour produire un flux d'acétylène gazeux comprenant une quantité non nulle d'impuretés liquides,

      Au moins une étape (b) de séparation des gouttelettes d'impuretés liquides du flux de gaz détendu issu de l'étape (a), et

10      Au moins une étape (c) d'épuration dudit flux de gaz issu de l'étape (b) par adsorption sur un support solide des impuretés liquides résiduelles.

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, dans lequel l'étape (b) de séparation, est une étape de condensation du solvant par refroidissement du flux de gaz issu de l'étape (a), à une température inférieure ou égale à la température de liquéfaction du solvant ou du mélange de solvants.

15      3. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel dans l'étape (c), le support solide est un lit de charbon actif.

4. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant condensé lors de l'étape (b), est récupéré.

20      5. Installation de production d'acétylène apte à mettre en œuvre le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, comprenant :

      un moyen de détente apte à délivrer en sa sortie, de l'acétylène à une pression inférieure à  $10.10^5$  Pa (10 bars) et plus particulièrement inférieure ou égale à  $5.10^5$  Pa (5 bars),

25      un moyen d'échange de frigories apte à délivrer en son aval, un flux de gaz refroidi à une température comprise entre -70°C et 15 °C,

      un moyen d'épuration par adsorption sur un lit de particules et plus particulièrement sur un lit de charbon actif, apte à séparer les impuretés liquides résiduelles du flux de gaz refroidi,

30      une première conduite de liaison adaptée pour que le gaz détendu s'y écoule de la sortie dudit moyen de détente jusqu'à l'entrée dudit moyen d'échange de frigories, et

une seconde conduite de liaison adaptée pour que le gaz refroidi s'y écoule de la sortie dudit moyen d'échange de frigories jusqu'à l'entrée dudit moyen d'épuration par adsorption sur un lit de particules.

6. Installation telle que définie à la revendication comprenant en outre un moyen de  
5 récupération des gouttelettes de solvant condensé.