



(11) **EP 1 446 620 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
14.12.2016 Bulletin 2016/50

(51) Int Cl.:
F25J 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02803043.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/003450

(22) Date de dépôt: **10.10.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/042615 (22.05.2003 Gazette 2003/21)

(54) **PROCEDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'HELIUM**
VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HELIUMERZEUGUNG
METHOD AND INSTALLATION FOR HELIUM PRODUCTION

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

(30) Priorité: **12.11.2001 FR 0114589**

(43) Date de publication de la demande:
18.08.2004 Bulletin 2004/34

(73) Titulaire: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour**
l'Etude
et l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **PELLE, Martine**
F-77330 Ozoir-la-Ferriere (FR)
• **SCHMITT, Nathalie**
F-94350 Villiers sur Marne (FR)

(74) Mandataire: **Mercey, Fiona Susan et al**
L'Air Liquide SA
Direction de la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
US-A- 1 664 412 US-A- 3 021 682
US-A- 3 719 053 US-A- 4 701 200

EP 1 446 620 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention est relative en premier lieu à un procédé de production d'hélium pur.

[0002] L'invention s'applique par exemple à la production d'hélium à partir d'un gaz résiduatre de liquéfacteur de gaz naturel, ce gaz résiduaire contenant, outre l'hélium, du méthane et de l'azote.

[0003] Les pressions dont il est question ici sont des pressions absolues.

[0004] Un procédé de ce type est décrit dans le US-A-4 701 200, où l'hélium impur est ensuite purifié par adsorption sélective PSA (Pressure Swing Adsorption ou adsorption à modulation de pression).

[0005] Lorsque l'hélium doit être purifié par voie cryogénique et/ou liquéfié, il existe un besoin de liquide cryogénique. L'invention a pour but de satisfaire ce besoin de façon particulièrement efficace.

[0006] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé selon la revendication 1.

[0007] Ce procédé peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le cycle frigorifique est un cycle à azote ;
- on enrichit en l'un desdits composants la phase liquide obtenue par la seconde condensation partielle, et on récupère le fluide résultant en tant que second produit ;
- ledit second produit est au moins partiellement liquide ;
- on réalise la condensation partielle du gaz de tête de la colonne par échange de chaleur avec du liquide de cuve de la colonne, préalablement détendu ;
- on ajoute au mélange d'alimentation une fraction du gaz résultant de la vaporisation dudit liquide de cuve détendu ; et
- la pression de distillation est sensiblement égale à la pression de production de l'hélium impur.

[0008] L'invention a également pour objet une unité selon la revendication 8.

[0009] Un exemple de mise en oeuvre de l'invention va maintenant être décrit en regard du dessin annexé, dont la

[0010] Figure unique représente schématiquement une installation de production d'hélium conforme à l'invention.

[0011] L'installation représentée au dessin comprend une unité A de production d'hélium impure, et une unité B de purification de l'hélium impur. Cette unité B comporte une partie cryogénique, qui peut être un appareil de purification cryogénique de l'hélium et éventuellement un appareil de liquéfaction de l'hélium pur.

[0012] L'unité A comprend essentiellement un compresseur d'alimentation 1 à deux étages, une ligne d'échange thermique 2, une colonne de distillation 3 munie d'un condenseur de tête 4, un échangeur de chaleur 5, deux séparateurs de phases 6 et 7, et un cycle frigo-

rifique fermé 8 à azote.

[0013] L'unité A produit de l'hélium impur sous 25 bars (conduite 9), de l'azote gazeux sous 7 bars (conduite 10), de l'azote liquide sous 8 bars (conduite 11), un premier résiduaire W1 riche en méthane (conduite 12), un second résiduaire W2 riche en méthane (conduite 13), et un résiduaire W3 riche en azote (conduite 14). L'ensemble des parties froides de cette unité A est contenu dans une même boîte froide 15 convenablement isolée thermiquement.

[0014] En fonctionnement, un mélange d'alimentation basse pression sous 3,9 bars, amené par une conduite 16, est comprimé à 8 bars par le premier étage du compresseur 1, puis il est comprimé à 26 bars, c'est-à-dire légèrement au-dessus de la pression de production de l'hélium impur, en même temps qu'un mélange d'alimentation haute pression, amené par une conduite 17.

[0015] Le mélange comprimé est refroidi et partiellement condensé dans la ligne d'échange 2 et est introduit en cuve de la colonne 3. Le liquide de cuve de cette colonne est détendu dans une vanne de détente 18 à environ 4 bars et introduit dans la calandre 19 du condenseur 4 pour réfrigérer celui-ci.

[0016] Cette réfrigération provoque dans le condenseur 4 la condensation partielle du gaz de tête de la colonne. La fraction non condensée est un gaz intermédiaire contenant environ 25% d'hélium et 75% d'azote, et des traces de méthane.

[0017] Ce gaz intermédiaire est refroidi et partiellement condensé dans l'échangeur 5, puis séparé en deux phases dans le séparateur 6.

[0018] La vapeur issue de ce séparateur contient environ 70% d'hélium. Après réchauffement en 5 et en 2, cette vapeur constitue l'hélium impur de production de l'unité A, récupéré, après réchauffement en 5 puis en 2, via la conduite 9. Ce gaz sera ensuite traité dans l'unité B de purification, et éventuellement de liquéfaction, d'hélium.

[0019] Le gaz riche en méthane qui résulte de la vaporisation dans la calandre 19, contenant encore de l'hélium, est réchauffé en 2. Une partie majoritaire de ce gaz est recyclé via une conduite 20 à l'aspiration du premier étage du compresseur 1, et le reste est évacué via la conduite 12 en tant que résiduaire W1 riche en méthane.

[0020] Un débit du liquide contenu dans la calandre 19 est soutiré par une pompe 21, vaporisé et réchauffé dans la ligne d'échange 2 puis constitue l'autre résiduaire W2 riche en méthane, lequel est évacué via la conduite 13.

[0021] Bien entendu, les deux flux riches en méthane peuvent être valorisés, notamment pour leur pouvoir calorifique.

[0022] La phase liquide du séparateur 6 contient environ 99% d'azote. Après détente à 8 bars dans une vanne de détente 22, ce liquide est introduit dans le séparateur 7. La phase liquide constitue une production d'azote liquide de l'unité A, véhiculée via la conduite 11, tandis que la phase gazeuse constitue un résiduaire W3 riche en azote, à environ 95% d'azote, qui est évacué via la

conduite 14.

[0023] Comme représenté, une partie de l'azote liquide est vaporisé dans l'échangeur 5 pour réfrigérer celui-ci, puis, après réchauffement en 2, forme le flux d'azote gazeux de production récupéré via la conduite 10.

[0024] Le cycle frigorifique à azote 8 est un cycle fermé à débit variable indépendant du reste de l'installation. Il comprend un compresseur de cycle 23 et un ensemble turbine 24-surpresseur 25 couplés l'un à l'autre.

[0025] L'azote de cycle, comprimé en 23 à 15 bars et surpressé en 25 à 23 bars, est refroidi dans la ligne d'échange 2 jusqu'à un niveau de température intermédiaire et détendu en 24 à 1,6 bar. L'azote ainsi refroidi sert à réfrigérer l'échangeur 5, puis poursuit son réchauffement en 2 et retourne à l'aspiration du compresseur 23.

[0026] Le débit d'azote de cycle est réglé en fonction du débit d'azote liquide produit. Cet azote liquide est au moins en partie envoyé via la conduite 11 à l'unité B de purification/liquéfaction, et éventuellement partiellement sorti de l'installation via une conduite de production 26 piquée sur la conduite 11.

[0027] L'unité B, alimentée en hélium impur par la conduite 9 et en azote liquide par la conduite 11, produit de l'hélium pur, éventuellement liquide, via une conduite 27, et un gaz résiduaire W4 via une conduite 28.

[0028] Ainsi, la production d'azote liquide est intégrée à l'unité A et notamment dans la boîte froide 15 de celle-ci.

Revendications

1. Procédé de production d'hélium pur, dans lequel :

- on met en oeuvre un procédé de production d'hélium impur à partir d'un mélange gazeux d'alimentation contenant de l'hélium, de l'azote et du méthane, dans une unité (A) du type dans laquelle :

- on amène le mélange d'alimentation à une pression de distillation,
- on refroidit le mélange d'alimentation sous cette pression de distillation, et on l'introduit en cuve d'une colonne de distillation (3),
- on condense partiellement (en 4) le gaz de tête de la colonne,
- on refroidit (en 5) la phase gazeuse résultante de façon à la condenser partiellement ; et
- on récupère en tant qu'hélium impur produit la phase gazeuse qui résulte de cette seconde condensation partielle,
- on produit en outre au moins de l'azote sous forme d'un produit liquide en mettant en oeuvre un cycle frigorifique fermé à débit variable (8) dont le débit est fonction du débit dudit produit liquide ; et

- on envoie l'hélium impur et ledit produit liquide à une unité (B) de purification, et éventuellement de liquéfaction, d'hélium comportant une partie cryogénique.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le cycle frigorifique (8) est un cycle à azote.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** enrichit en azote (en 7) la phase liquide obtenue par la seconde condensation partielle, et **en ce qu'on** récupère le fluide résultant en tant que second produit.
4. Procédé suivant la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit second produit est au moins partiellement liquide.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'on** réalise la condensation partielle du gaz de tête de la colonne (3) par échange de chaleur avec du liquide de cuve de la colonne préalablement détendu.
6. Procédé suivant la revendication 5, **caractérisé en ce qu'on** ajoute au mélange d'alimentation une fraction du gaz résultant de la vaporisation dudit liquide de cuve détendu.
7. Procédé suivant la revendication 6, **caractérisé en ce que** la pression de distillation est égale à la pression de production de l'hélium impur.
8. Installation de production d'hélium pur, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 - une unité (A) de production d'hélium impur à partir d'un mélange gazeux d'alimentation contenant de l'hélium, de l'azote et du méthane du type comprenant :
 - des moyens (1) pour amener le mélange d'alimentation à une pression de distillation,
 - une ligne d'échange thermique (2) pour refroidir le mélange d'alimentation sous cette pression de distillation,
 - une colonne de distillation (3) dont la cuve est reliée au bout froid de la ligne d'échange thermique et qui est munie d'un condenseur de tête (4),
 - un échangeur de chaleur (5) adapté pour refroidir et condenser partiellement la phase vapeur issue des passages de condensation du condenseur de tête (4),
 - un séparateur de phases (6) relié au bout froid de l'échangeur de chaleur (5),
 - des moyens de récupération de la phase vapeur issue du séparateur (6), en tant

- qu'hélium impur produit,
 - un cycle frigorifique fermé à débit variable (8) pour la production d'un débit variable d'un produit liquide, qui est de l'azote liquide ; et
 - une unité (B) de purification, et éventuellement de liquéfaction, d'hélium comportant une partie cryogénique, cette unité (B) étant alimentée par l'hélium impur produit par l'unité (A) et par ledit produit liquide.
9. Installation suivant la revendication 8, **caractérisée en ce que** le cycle frigorifique (8) est un cycle à azote.
10. Unité suivant l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre des moyens (7) d'enrichissement en l'un desdits composants de la phase liquide issue du séparateur de phases (6), et des moyens (10, 11) pour récupérer le fluide résultant en tant que second produit.
11. Unité suivant l'une quelconque des revendications 8, 9 ou 10, **caractérisée en ce que** la colonne (3) comporte des moyens (18) de détente de son liquide de cuve et d'envoi du liquide détendu dans des passages de vaporisation du condenseur de tête (4).
12. Unité suivant la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend une conduite (20) de recyclage de gaz, contenu dans la calandre (19) du condenseur de tête (4), dans le mélange gazeux d'alimentation.
- Patentansprüche**
1. Verfahren zur Herstellung von reinem Helium, wobei:
 - man ein Verfahren zur Herstellung von unreinem Helium aus einem Einsatzgasgemisch anwendet, das Helium, Stickstoff und Methan in einer Einheit (A) enthält, in der Art, dass:
 - man das Einsatzgemisch auf einen Destillationsdruck bringt,
 - man das Einsatzgemisch unter diesem Destillationsdruck abkühlt und man es in den Behälter einer Destillationskolonne (3) einführt,
 - man (in 4) das Kopfgas der Kolonne teilweise kondensiert,
 - man (in 5) die resultierende Gasphase abkühlt, um sie teilweise zu kondensieren; und
 - man die Gasphase, die aus dieser zweiten Teilkondensation resultiert, als hergestelltes unreines Helium auffängt,
- man darüber hinaus zumindest Stickstoff in Form eines flüssigen Produkts herstellt, indem man einen geschlossenen Kühlkreislauf mit variablem Durchsatz (8) anwendet, dessen Durchsatz vom Durchsatz des flüssigen Produkts abhängt; und
 - man das unreine Helium und das flüssige Produkt zu einer Einheit (B) zum Reinigen und eventuell zum Verflüssigen von Helium schickt, die einen Kryogenabschnitt umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kühlkreislauf (8) ein Stickstoffkreislauf ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die flüssige Phase, die man durch die zweite Teilkondensation erhält, (in 7) mit Stickstoff anreichert, und dadurch, dass man das Fluid auffängt, das als zweites Produkt resultiert.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Produkt zumindest teilweise flüssig ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Teilkondensation des Kopfgases der Kolonne (3) durch Wärmetausch mit der zuvor entspannten Behälterflüssigkeit der Kolonne durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dem Einsatzgemisch eine Fraktion des Gases beimengt, das aus der Verdampfung der entspannten Behälterflüssigkeit resultiert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Destillationsdruck gleich dem Druck für die Herstellung des unreinen Heliums ist.
8. Anlage zur Herstellung von reinem Helium, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Folgendes umfasst:
 - eine Einheit (A) zur Herstellung von unreinem Helium aus einem Einsatzgasgemisch, das Helium, Stickstoff und Methan enthält, in der Art, dass sie Folgendes umfasst:
 - Mittel (1), um das Einsatzgemisch auf einen Destillationsdruck zu bringen,
 - eine Wärmetauscheinheit (2) zum Abkühlen des Einsatzgemisches unter diesem Destillationsdruck,
 - eine Destillationskolonne (3), deren Behälter mit dem kalten Ende der Wärmetauscheinheit verbunden ist und mit einem Kopfkondensator (4) versehen ist,

- einen Wärmetauscher (5), der ausgeführt ist, um die Dampfphase aus den Kondensationsdurchgängen des Kopfkondensators (4) abzukühlen und teilweise zu kondensieren, 5
- einen Phasentrenner (6), der mit dem kalten Ende des Wärmetauschers (5) verbunden ist, 10
- Mittel zum Auffangen der Dampfphase aus dem Trenner (6), als hergestelltes unreines Helium, 15
- einen geschlossenen Kühlkreislauf mit variablem Durchsatz (8) zum Erzeugen eines variablen Durchsatzes eines flüssigen Produkts, das flüssiger Stickstoff ist; und 20
- eine Einheit (B) zum Reinigen und eventuell zum Verflüssigen von Helium, die einen Kryogenabschnitt umfasst, wobei diese Einheit (B) mit dem durch die Einheit (A) hergestellten unreinen Helium und mit dem flüssigen Produkt versorgt wird.
9. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kühlkreislauf (8) ein Stickstoffkreislauf ist. 25
10. Einheit nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie darüber hinaus Mittel (7) zum Anreichern mit einer der Komponenten der flüssigen Phase aus dem Phasentrenner (6) umfasst, sowie Mittel (10, 11) zum Auffangen des Fluids, das als zweites Produkt resultiert. 30
11. Einheit nach einem der Ansprüche 8, 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kolonne (3) Mittel (18) zum Entspannen ihrer Behälterflüssigkeit und zum Schicken der in den Kondensationsdurchläufen des Kopfkondensators (4) entspannten Flüssigkeit umfasst. 35
12. Einheit nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Leitung (20) zur Rückführung von Gas, das im Mantel (19) des Kopfkondensators (4) enthalten ist, in das Einsatzgasgemisch umfasst. 40
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the refrigerating cycle (8) is a nitrogen cycle. 45
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the liquid phase obtained by the second partial condensation is enriched with nitrogen (in 7), and **in that** the resulting fluid is recovered as a second product. 50
4. Method according to claim 3, **characterised in that** said second product is at least partially liquid. 55
5. Method according to any of claims 1 to 4, **characterised in that** the partial condensation of the column head gas (3) is carried out by heat exchange with the column tank liquid, expanded beforehand.
6. Method according to claim 5, **characterised in that** a fraction of the gas resulting from the vaporisation of said expanded tank liquid is added to the feed mixture.
7. Method according to claim 6, **characterised in that** the distillation pressure is equal to the production pressure of impure helium.
8. Installation for producing pure helium, **characterised in that** it comprises:

Claims

1. Method for producing pure helium, wherein:

- a method for producing pure helium from a gas feed mixture containing helium, nitrogen and methane is implemented, in a unit (A) of the type wherein:

- the feed mixture is brought to a distillation pressure, 55
- the feed mixture is cooled under this dis-

tillation pressure, and it is introduced into the tank of a distillation column (3),

- the column head gas is condensed partially (in 4),

- the resulting gas phase is cooled (in 5) in such a way as to condense it partially; and

- the gas phase that results from this second partial condensation is recovered as an impure helium product,

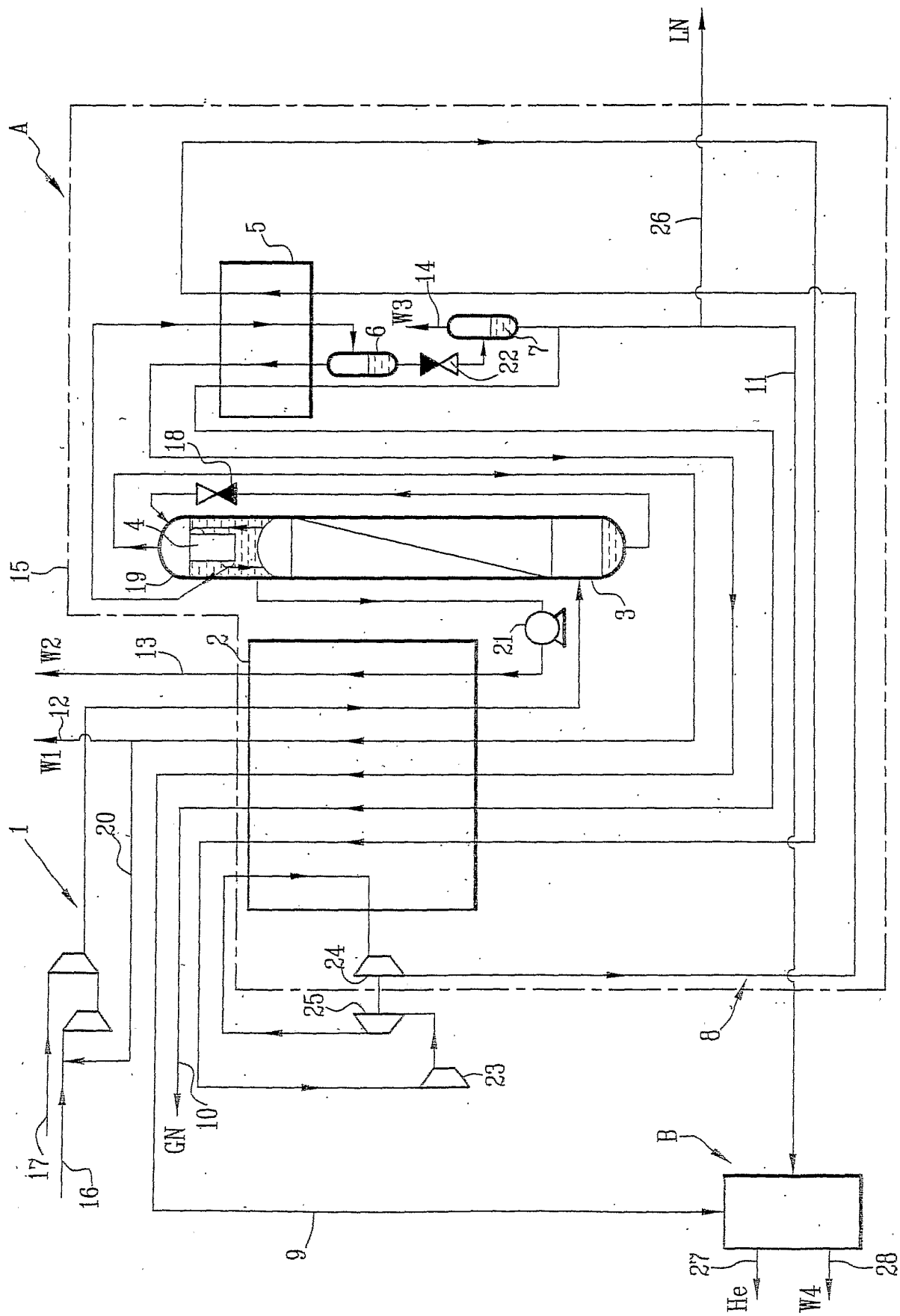
- at least nitrogen is furthermore produced in the form of a liquid product by implementing a closed refrigerating cycle with variable flow rate (8) of which the flow rate is according to the flow rate of said liquid product; and

- the impure helium and said liquid product are sent to a unit (B) for purifying, and possibly for liquefying, of helium comprising a cryogenic portion.

- a unit (A) for producing impure helium, from a gas feed mixture containing helium, nitrogen and methane of the type comprising:

- means (1) for bringing the feed mixture to a distillation pressure,
- a heat exchange line (2) for cooling the feed mixture under this distillation pressure,
- a distillation column (3) of which the tank is connected to the cold end of the heat ex-

- change line and which is provided with a head condenser (4),
- a heat exchanger (5) adapted to cool and partially condense the vapour phase coming from the condensation passages of the head condenser (4),
 - a phase separator (6) connected to the cold end of the heat exchanger (5),
 - means for recovering the vapour phase coming from the separator (6), as an impure helium product,
 - a closed refrigerating cycle with variable flow rate (8) for the production of a variable flow rate of a liquid product, which is liquid nitrogen; and
 - a unit (B) for purifying, and possible for liquefying, helium comprising a cryogenic portion, with this unit (B) being fed by the impure helium produced by the unit (A) and by said liquid product.
9. Installation according to claim 8, **characterised in that** the refrigerating cycle (8) is a nitrogen cycle.
10. Unit according to any of claims 8 or 9, **characterised in that** it further comprises means (7) of enriching with one of said components the liquid phase coming from the phase separator (6), and means (10, 11) for recovering the resulting fluid as a second product.
11. Unit according to any of claims 8, 9 or 10, **characterised in that** the column (3) comprises means (18) of expanding its tank liquid and of sending the expanded liquid in the vaporisation passages of the head condenser (4).
12. Unit according to claim 11, **characterised in that** it comprises a duct (20) for gas recycling, contained in the grille (19) of the head condenser (4), in the gas feed mixture.



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4701200 A [0004]