



(11)

EP 4 249 837 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
**27.09.2023 Bulletin 2023/39**

(21) Numéro de dépôt: **23156991.4**

(22) Date de dépôt: **16.02.2023**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**F25J 3/02 (2006.01)**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**F25J 3/0223; F25J 3/0233; F25J 3/0252;**  
**F25J 3/0261; F25J 3/0295;** F25J 2200/40;  
F25J 2200/70; F25J 2200/76; F25J 2205/04;  
F25J 2205/30; F25J 2270/04; F25J 2270/24;  
F25J 2290/80

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL  
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:  
**BA**

Etats de validation désignés:  
**KH MA MD TN**

(30) Priorité: 21.03.2022 FR 2202467

(71) Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET  
L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES  
CLAUDE  
75007 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **MURINO, Michele**  
**94503 CHAMPIGNY SUR MARNE (FR)**
- **KONIECZNY, Anais**  
**94503 CHAMPIGNY SUR MARNE (FR)**
- **GIAMETTA, Roxane**  
**94503 CHAMPIGNY SUR MARNE (FR)**

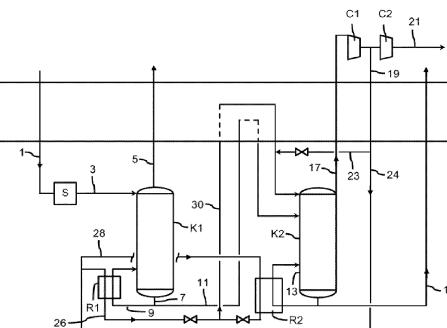
(74) Mandataire: Air Liquide  
L'Air Liquide S.A.  
Direction de la Propriété Intellectuelle  
75, Quai d'Orsay  
75321 Paris Cedex 07 (FR)

(54) **PROCÉDÉ DE REMPLACEMENT D'UN PREMIER APPAREIL DE SÉPARATION D'UN MÉLANGE DE MONOXYDE DE CARBONE, DE MÉTHANE ET D'HYDROGÈNE**

(57) Dans 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 (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 est 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) 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.

[FIG.1]



**Description**

**[0001]** La présente invention est relative à un procédé de remplacement d'un premier appareil de séparation d'un mélange de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène. En particulier elle concerne un procédé de remplacement d'un appareil de séparation par 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 : 1. Lavage au solvant de gaz de synthèse (avec azote ou méthane comme liquide de lavage)

## 2. Condensation partielle

**[0004]** Alors que la première technique convient mieux à une composition de gaz de synthèse riche en H<sub>2</sub>, la deuxième fonctionne mieux pour une composition de gaz de synthèse riche en CO.

**[0005]** Il est courant dans l'industrie de modifier périodiquement le rapport de gaz de synthèse CO / H<sub>2</sub> pour mieux suivre les besoins des consommateurs.

**[0006]** 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 :

- i) sa capacité sera insuffisante pour traiter l'augmentation de la production
- ii) le processus de lavage au solvant n'est plus le meilleur schéma de processus disponible.

**[0007]** Il sera alors nécessaire de remplacer l'installation par une nouvelle, fonctionnant par exemple avec un procédé de condensation partielle.

**[0008]** 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.

**[0009]** Cela présente deux défis:

- i) adapter le nouveau cycle à la capacité existante du compresseur
- ii) concevoir la colonne de séparation CO / CH<sub>4</sub> pour disposer d'un équipement facile à réguler.

**[0010]** 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 re-

bouilleur de la colonne CO / CH<sub>4</sub>.

**[0011]** Cela conduit traditionnellement à concevoir une colonne CO / CH<sub>4</sub> difficile à réguler et très sensible aux changements de conditions de procédé car:

- l'énergie de rebouillage manquante de la colonne CO / CH<sub>4</sub> 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/CH<sub>4</sub> sous forme liquide est faible par rapport au débit de liquide de cuve vaporisé.

**[0012]** 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.

**[0013]** Un objet de l'invention est d'apporter une solution aux défis ci-dessus.

**[0014]** Selon un 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. Selon d'autres aspects facultatifs :

- le deuxième appareil comprend un rebouilleur de cuve de la colonne de séparation et des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone du compresseur reliés au rebouilleur de cuve de la colonne de séparation pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur de cuve de la colonne de séparation.
- le deuxième appareil comprend un rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement et des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone du compresseur reliés au rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement.

**[0015]** 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/CH<sub>4</sub> avant de l'envoyer à la colonne CO/CH<sub>4</sub> 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.

**[0016]** 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. Une optimisation supplémentaire est de chauffer la colonne avec du monoxyde de carbone à la moyenne pression, ce qui augmenter 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.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure.

**[0020]** [FIG. 1] représente un procédé selon l'invention.

**[0021]** L'appareil utilisé comprend une colonne d'épuisement K1 et une colonne de séparation CO/CH<sub>4</sub> 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.

**[0022]** 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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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. 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.

**[0025]** 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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.

**[0028]** 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

- 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) 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.
- Procédé selon la revendication 1 dans lequel le deuxième appareil comprend un rebouilleur de cuve (R2) de la colonne de séparation (K2) et des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone (24, 26) du compresseur reliés au rebouilleur de cuve de la colonne de séparation pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur de cuve de la colonne de séparation.

- Procédé selon la revendication 1 dans lequel le deuxième appareil comprend un rebouilleur de cuve (R1) de la colonne d'épuisement (K1) et des moyens pour sortir un débit enrichi en monoxyde de carbone (24, 26) du compresseur reliés au rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement pour y amener du gaz comprimé pour chauffer le rebouilleur de cuve de la colonne d'épuisement.

10

15

20

25

30

35

40

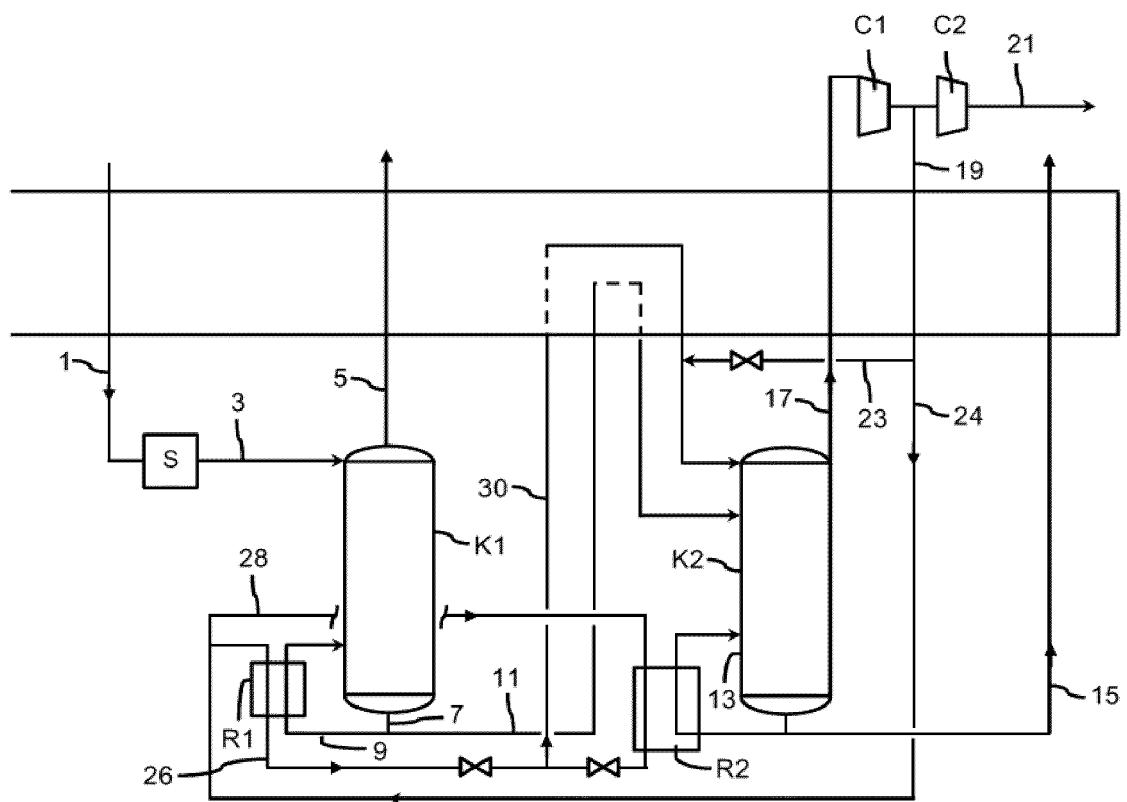
45

50

55

4

[FIG.1]





## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 23 15 6991

5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
10	<p><b>A</b> US 6 266 976 B1 (SCHARPF ERIC WILLIAM [US]) 31 juillet 2001 (2001-07-31) * colonne 8, lignes 37-59; figures 1-3 *</p> <p>-----</p>	1-3	INV. F25J3/02
15	<p><b>A</b> EP 2 562 502 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 27 février 2013 (2013-02-27) * alinéa [0013]; figure 1 *</p> <p>-----</p>	1-3	
20	<p><b>A</b> 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 * figure 4 *</p> <p>-----</p>	1-3	
25	<p><b>A</b> US 2018/058757 A1 (SHAH MINISH M [US] ET AL) 1 mars 2018 (2018-03-01) * alinéa [0038] *</p> <p>-----</p>	1-3	
30	<p><b>A</b> FR 2 881 417 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 4 août 2006 (2006-08-04) * page 6, ligne 30 - page 7, ligne 10 *</p> <p>-----</p>	1-3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) F25J
35	<p><b>A</b> US 2008/308769 A1 (MARTY PASCAL [FR] ET AL) 18 décembre 2008 (2008-12-18) * alinéa [0100] *</p> <p>-----</p>	1-3	
40			
45			
50	<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>		
55	<p>1</p> <p>Lieu de la recherche</p> <p><b>Munich</b></p> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>	<p>Date d'achèvement de la recherche</p> <p><b>8 août 2023</b></p>	<p>Examinateur</p> <p><b>Göritz, Dirk</b></p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 23 15 6991

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-08-2023

10	Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
	<b>US 6266976</b>	<b>B1</b>	<b>31-07-2001</b>	<b>AT 260866 T</b> <b>EP 1167294 A2</b> <b>US 6266976 B1</b>	<b>15-03-2004</b> <b>02-01-2002</b> <b>31-07-2001</b>
15	<b>EP 2562502</b>	<b>A1</b>	<b>27-02-2013</b>	<b>CN 104011488 A</b> <b>EP 2562502 A1</b> <b>WO 2012175635 A2</b>	<b>27-08-2014</b> <b>27-02-2013</b> <b>27-12-2012</b>
20	<b>US 2018058757</b>	<b>A1</b>	<b>01-03-2018</b>	<b>BR 112019003766 A2</b> <b>CA 3034863 A1</b> <b>CN 109790019 A</b> <b>EP 3504156 A1</b> <b>ES 2910823 T3</b> <b>KR 20190040272 A</b> <b>US 2018058757 A1</b> <b>WO 2018039313 A1</b>	<b>21-05-2019</b> <b>01-03-2018</b> <b>21-05-2019</b> <b>03-07-2019</b> <b>13-05-2022</b> <b>17-04-2019</b> <b>01-03-2018</b> <b>01-03-2018</b>
25	<b>FR 2881417</b>	<b>A1</b>	<b>04-08-2006</b>	<b>CN 101111453 A</b> <b>EP 1846324 A1</b> <b>FR 2881417 A1</b> <b>JP 2008528423 A</b> <b>KR 20070100962 A</b> <b>US 2008272340 A1</b> <b>WO 2006082332 A1</b>	<b>23-01-2008</b> <b>24-10-2007</b> <b>04-08-2006</b> <b>31-07-2008</b> <b>15-10-2007</b> <b>06-11-2008</b> <b>10-08-2006</b>
30	<b>US 2008308769</b>	<b>A1</b>	<b>18-12-2008</b>	<b>CN 101189183 A</b> <b>EP 1890961 A2</b> <b>HU E033751 T2</b> <b>JP 5038300 B2</b> <b>JP 2008542188 A</b> <b>KR 20080033233 A</b> <b>PL 1890961 T3</b> <b>US 2008308769 A1</b> <b>WO 2007000545 A2</b>	<b>28-05-2008</b> <b>27-02-2008</b> <b>28-12-2017</b> <b>03-10-2012</b> <b>27-11-2008</b> <b>16-04-2008</b> <b>31-07-2017</b> <b>18-12-2008</b> <b>04-01-2007</b>
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82