

## PROCEDE ET APPAREIL DE SEPARATION D'UN GAZ DE SYNTHESE PAR DISTILLATION CRYOGENIQUE

5 La présente invention est relative à un procédé et à un appareil de séparation d'un gaz de synthèse par distillation cryogénique.

Le gaz de synthèse contient comme composants majeurs l'hydrogène, le méthane et le monoxyde de carbone. Il peut également contenir de l'azote.

10 Il est connu d'utiliser des procédés de type lavage au méthane, décrits dans EP 0 465 366, pour séparer un gaz de synthèse en ses différents constituants. Ce procédé repose notamment sur l'utilisation d'une fraction d'un fluide riche en méthane récupéré en cuve de colonne CO/CH<sub>4</sub> comme fluide de lavage, l'autre fraction de ce fluide étant alors récupérée sous forme de purge de méthane.

15 La première colonne réalise un lavage au méthane afin de récupérer en cuve une fraction riche en CO et en méthane et en tête une fraction riche en hydrogène.

La deuxième colonne ou colonne d'épuisement (dite flash column en anglais) sert à évacuer les quelques pourcents d'hydrogène contenus dans la fraction liquide de la première colonne.

20 Il est également connu d'après le brevet FR 2 807 505 A1 ou FR 2 807 504 A1 de procéder à des refroidissements successifs du gaz dans la colonne de lavage au méthane.

25 En effet, le lavage étant exothermique et plus efficace à basse température, se rapprocher de la température la plus froide possible permet d'améliorer le rendement du lavage au méthane de la première colonne.

Des procédés selon le préambule de la revendication 1 sont connus de WO2013/178901 et EP317851. Selon ces procédés de l'art antérieur, le gaz de tête de la colonne d'épuisement est refroidi au moyen d'un échangeur dédié présent dans la colonne ou d'une colonne auxiliaire associée à la colonne de lavage au méthane.

30 La présente invention permet d'améliorer les performances, en utilisant un matériel existant de colonne de lavage avec refroidissement de gaz intermédiaire.

Parmi les objets de l'invention, il est souhaité :

- Soit améliorer le rendement de récupération de CO dans une unité de séparation de gaz de synthèse,
- Soit optimiser l'investissement à iso-rendement de CO par une disposition particulière de la colonne d'épuisement.

L'idée de l'invention est de refroidir et de condenser au moins partiellement un gaz soutiré en une partie supérieure de la colonne d'épuisement dans un échangeur où se refroidit au moins un gaz intermédiaire de la colonne de lavage au méthane. et d'en renvoyer au moins une partie du gaz au moins partiellement condensé vers la partie supérieure de colonne d'épuisement. La colonne d'épuisement comprend une partie supérieure et une partie inférieure, en dessous de la partie supérieure.

En refroidissant, ce gaz soutiré de la partie supérieure, se condense une portion importante de CO et de méthane. La fraction liquide retombera en reflux de tête de colonne d'épuisement et augmentera par là même le rendement de CO et de méthane. Cela permet de remplacer partiellement le minaret de EP 0 317 851 A2 et de récupérer du rendement pour un coût marginal. (voir ci-après)

Cela permet également de faciliter l'opération. En général, lorsque la colonne d'épuisement est mal-réglée, une quantité non négligeable de CO part en tête de colonne. Ce refroidissement permet donc de faciliter l'opération de l'unité et de pouvoir compenser certaines pertes de rendement de CO en augmentant légèrement le débit du compresseur de cycle.

Différents fluides peuvent être utilisés, selon les colonnes présentes, pour condenser le gaz de tête de la colonne d'épuisement.

Ensuite, dans le cas où l'on combine cette invention avec un minaret de colonne d'épuisement tel que décrit dans le EP 0 317 851- A2, le gaz de tête montant dans le minaret entrera dans la section de lavage à une température plus basse. Le lavage au méthane du minaret sera donc d'autant plus efficace.

On pourra augmenter le rendement de CO d'environ 0,5 à 1% par rapport au cas avec le minaret.

On pourra par exemple refroidir ce gaz de tête de la colonne d'épuisement à contre-courant d'un autre fluide de la boîte froide comme par exemple du CO liquide.

Il est intéressant de noter que dans le cadre de lavage au méthane, suivant le dispositif décrit dans le FR 2 807 505- A1, une capacité de CO liquide est installée en tête de colonne de lavage au méthane afin d'opérer à la température la plus basse possible. Il suffirait donc d'ajouter le gaz provenant de la colonne d'épuisement dans un échangeur servant à réchauffer le CO liquide provenant de la capacité afin d'augmenter le rendement de récupération de CO. Ce gaz de tête de la colonne d'épuisement ne représente qu'une fraction du débit de gaz de synthèse (2-3%), tandis que le gaz traité en temps normal représente environ tout le débit d'hydrogène soit 70% du débit. L'ajout de ce fluide de tête de colonne d'épuisement dans l'échangeur est donc marginal en termes d'investissement et permet d'améliorer le rendement.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un gaz de synthèse comprenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du méthane et éventuellement d'azote par distillation cryogénique dans lequel :

i) le gaz de synthèse est épuré et refroidi jusqu'à une température cryogénique,

ii) le gaz de synthèse refroidi est séparé par un premier moyen pour produire un liquide appauvri en hydrogène , la séparation effectuée par le premier moyen est constituée par une étape de lavage dans une colonne de lavage avec au moins une partie du liquide enrichi en méthane soutiré d'une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane ayant un condenseur de tête, le condenseur étant refroidi par un cycle de monoxyde de carbone, et

iii) le liquide appauvri en hydrogène est introduit dans la partie supérieure d'une colonne d'épuisement qui comprend également une partie inférieure,

iv) un gaz enrichi en hydrogène est soutiré en tête de la colonne d'épuisement,

v) un liquide est soutiré en cuve de la colonne d'épuisement et envoyé à la colonne de séparation, un gaz enrichi en monoxyde de carbone et appauvri en méthane est soutiré en tête de la colonne de séparation, un liquide appauvri en monoxyde de carbone et enrichi en méthane est soutiré en cuve de la colonne de séparation et le gaz enrichi en monoxyde de carbone est réchauffé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse de l'étape i) pour former un produit,

vi) un gaz soutiré dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement est au moins partiellement condensé et renvoyé au moins en partie à la partie supérieure de la colonne d'épuisement caractérisé en ce que le gaz soutiré dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement est au moins partiellement condensé dans un échangeur de chaleur qui sert également à refroidir au moins un gaz soutiré de la colonne de lavage, l'échangeur de chaleur servant également à réchauffer un fluide frigorigène.

Selon d'autres aspects facultatifs :

- le gaz soutiré en partie supérieur de la colonne d'épuisement se condense contre au moins une partie du liquide de cycle de monoxyde de carbone.

- le gaz de synthèse comprend de l'azote et le liquide soutiré de la colonne d'épuisement ou un fluide dérivé de ce liquide est séparé dans une colonne de déazotation, dont le liquide sert à condenser au moins partiellement le gaz de tête de la colonne d'épuisement.

- le gaz soutiré dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement est au moins partiellement condensé par échange de chaleur avec un liquide enrichi en monoxyde de carbone soutiré de la colonne de séparation qui se réchauffe et éventuellement se vaporise au moins partiellement.

- le liquide enrichi en monoxyde de carbone est soutiré d'une section de distillation de la colonne de séparation ou d'une capacité formant la tête de la colonne de séparation.

- le gaz soutiré de la partie supérieure de la colonne d'épuisement est un gaz de tête de la colonne d'épuisement soutiré à un niveau au-dessus de tout moyen de transfert de chaleur et de masse de la colonne d'épuisement.

- le gaz soutiré de partie supérieure de la colonne d'épuisement est soutiré au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne d'épuisement, une partie du liquide enrichi en méthane soutiré de la colonne de séparation étant envoyée à un niveau de la colonne d'épuisement au-dessus du niveau de soutirage du gaz.

- la séparation effectuée par le premier moyen ne comprend pas d'étape de lavage avec un liquide enrichi en méthane.

- le procédé est tenu en froid par un cycle utilisant le gaz enrichi en monoxyde de carbone provenant de la colonne de séparation.

- le liquide appauvri en hydrogène contient entre 1 et 3% mol d'hydrogène.
- le fluide frigorigène est enrichi en monoxyde de carbone
- le fluide frigorigène est un liquide enrichi en monoxyde de carbone, éventuellement provenant de la colonne de séparation, qui se vaporise dans le deuxième échangeur de chaleur
- le deuxième échangeur de chaleur est réchauffé uniquement au moyen du fluide frigorigène.

Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation d'un gaz de synthèse comprenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane et éventuellement de l'azote par distillation cryogénique comprenant un échangeur de chaleur, un premier moyen de séparation qui est une colonne de lavage au méthane, une colonne d'épuisement et éventuellement une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane, des moyens pour épurer le gaz de synthèse, des moyens pour envoyer le gaz épuré se refroidir dans l'échangeur de chaleur jusqu'à une température cryogénique, des moyens pour envoyer le gaz de synthèse refroidi au premier moyen pour produire un liquide appauvri en hydrogène, des moyens pour introduire le liquide appauvri en hydrogène dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement qui comprend également une partie inférieure, des moyens pour soutirer un gaz enrichi en hydrogène en tête de la colonne d'épuisement, des moyens pour soutirer un liquide en cuve de la colonne d'épuisement, un deuxième échangeur de chaleur, des moyens pour y envoyer un gaz soutiré dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement et des moyens pour envoyer au moins une partie du gaz au moins partiellement condensé dans le deuxième échangeur de chaleur vers la partie supérieure de la colonne d'épuisement, des moyens pour envoyer le liquide de cuve de colonne d'épuisement à la colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane, des moyens pour soutirer un gaz enrichi en monoxyde de carbone et appauvri en méthane en tête de la colonne de séparation, des moyens pour soutirer un liquide appauvri en monoxyde de carbone et enrichi en méthane en cuve de la colonne de séparation et des moyens pour envoyer le gaz enrichi en monoxyde de carbone se réchauffer dans l'échangeur de chaleur par échange de chaleur avec le gaz de synthèse pour former un produit caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour envoyer au moins un gaz soutiré de la

colonne de lavage se refroidir dans le deuxième échangeur de chaleur et des moyens pour envoyer au moins un fluide frigorigène se réchauffer dans le deuxième échangeur de chaleur.

L'appareil peut également comprendre :

- 5       - des moyens pour soutirer le gaz en partie supérieure de la colonne d'épuisement et pour l'envoyer se condenser contre au moins une partie du liquide de cycle de monoxyde de carbone.
  - si le gaz de synthèse comprend de l'azote, une colonne de déazotation pour séparer le liquide soutiré de la colonne d'épuisement ou un fluide dérivé de
- 10      ce liquide.
  - des moyens pour envoyer le liquide soutiré de la colonne d'épuisement pour servir à condenser au moins partiellement le gaz de tête de la colonne d'épuisement.
  - des moyens pour permettre un échange de chaleur entre le gaz soutiré
- 15      dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement et un liquide enrichi en monoxyde de carbone soutiré de la colonne de séparation qui se réchauffe et éventuellement se vaporise au moins partiellement.
  - des moyens pour soutirer le liquide enrichi en monoxyde de carbone est d'une section de distillation de la colonne de séparation ou d'une capacité
- 20      formant la tête de la colonne de séparation.
  - des moyens pour soutirer le gaz soutiré de la partie supérieure de la colonne d'épuisement comme gaz de tête de la colonne d'épuisement soutiré à un niveau au-dessus de tout moyen de transfert de chaleur et de masse de la colonne d'épuisement.
- 25      - des moyens pour soutirer le gaz soutiré de partie supérieure de la colonne d'épuisement au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne d'épuisement.
  - des moyens pour envoyer une partie du liquide enrichi en méthane soutiré de la colonne de séparation à un niveau de la colonne d'épuisement au-
- 30      dessus du niveau de soutirage du gaz.

les moyens de maintien en froid du procédé comprennent un cycle utilisant le gaz enrichi en monoxyde de carbone provenant de la colonne de séparation.

- le deuxième échangeur de chaleur est un échangeur de chaleur indirecte.

L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux figures, chacune desquelles représente figurativement un procédé selon l'invention.

5        La Figure 1 montre un procédé utilisant un séparateur de phase 9, une colonne de lavage au méthane 15, une colonne d'épuisement 25 et une colonne de séparation de monoxyde de carbone et de méthane 45, contenant par exemple des garnissages structurés pour les colonnes et capables de fonctionner à des températures cryogéniques.

10        Le gaz de synthèse 1 contenant du monoxyde de carbone, du méthane et du monoxyde de carbone est épuré en eau et/ou en dioxyde de carbone dans l'unité d'épuration 3 avant d'arriver à l'échangeur de chaleur 7 où il se refroidit jusqu'à une température cryogénique et se condense partiellement.

15        Les deux phases sont séparées dans un séparateur de phases 9, pour former un gaz 11 enrichi en hydrogène et un liquide appauvri en hydrogène 13. Le gaz 11 est envoyé en cuve de la colonne de lavage au méthane 15 qui produit un gaz 19 enrichi en hydrogène qui se réchauffe dans l'échangeur. Une partie de ce gaz 19 sert à régénérer l'unité d'épuration 3.

20        Au moins un gaz intermédiaire 21A, 21B, 21C soutiré de la colonne 15 est refroidi dans un échangeur de chaleur 23 par échange de chaleur indirecte avec un fluide du procédé, ici le liquide 51.

25        Le liquide de cuve 17 de la colonne 15 rejoint le liquide 13 du séparateur 9 et le mélange 91 contenant entre 1 et 3% mol d'hydrogène est envoyé en tête d'une colonne d'épuisement 25. Un gaz de tête 27 de la colonne d'épuisement se condense au moins partiellement dans l'échangeur de chaleur 23. Une partie 31 au moins du gaz au moins partiellement condensé est renvoyée en tête de la colonne d'épuisement 25 pour fournir du liquide de reflux. Le reste 29 peut se réchauffer dans l'échangeur de chaleur 7 contre le gaz de synthèse 5.

30        Le gaz frigorigène 27 qui part se faire refroidir dans l'échangeur de chaleur 23 y subira une condensation au moins partielle. En cas de condensations partielle, il y a création de liquide et de gaz. Il est possible qu'une partie du liquide créé passe par une autre conduite 31 ou alors retombe par le tuyau 27 dont provient le gaz frigorigène à refroidir, pour rejoindre la colonne 25. Dans ce deuxième cas, le tuyau 31 n'est pas nécessaire.

Un liquide 33 pris en cuve de la colonne d'épuisement 25 se refroidit dans l'échangeur 7 et est envoyé à la colonne de séparation 45. Une autre partie du même liquide 35 se vaporise dans un rebouilleur de cuve 37 et est renvoyé en cuve de la colonne d'épuisement.

- 5 La colonne de séparation comprend plusieurs sections de séparation par distillation et éventuellement une capacité 99. Elle a un rebouilleur de cuve 73 qui sert à chauffer le liquide de cuve 75, le gaz formé étant renvoyé à la cuve. Le liquide de cuve 77 enrichi en méthane est divisé en deux. Une partie 83 se vaporise dans l'échangeur 7 pour former du carburant. Le reste 85 est
- 10 pressurisée par une pompe 87 et est envoyé en tête de la colonne de lavage 15.

- Le gaz de tête de la colonne 43 enrichi en monoxyde de carbone est envoyé à un compresseur de produit 57 qui produit un gaz enrichi en monoxyde de carbone 57. Une partie du gaz enrichi en monoxyde de carbone 61 est refroidie et se divise en deux. Une partie 65 est détendue dans une turbine 67 pour fournir
- 15 du froid. Le gaz détendu 89 est renvoyé à l'entrée du compresseur 57. Le reste du gaz 69 poursuit son refroidissement dans l'échangeur 7 et sert à réchauffer les rebouilleurs 73 et 37 (débits 93 et 73). Le gaz ayant servi pour le rebouillage est ainsi partiellement condensé et alimente comme débit 97 la capacité 99 en tête de la colonne de séparation 45. Le gaz 41 de la capacité 99 alimente le
- 20 compresseur 57. Le liquide 47 de la capacité 99 est envoyé à un séparateur de phases 49, le liquide 51 du séparateur sert de fluide frigorigène dans l'échangeur de chaleur 23 pour refroidir les gaz intermédiaires 21A,21B,21C ainsi que le gaz de tête 27 de la colonne d'épuisement. Le liquide 51 est ainsi vaporisé et renvoyé au séparateur de phases 49 dont le gaz 53 alimente le compresseur 57.

- 25 Un liquide soutiré de la section de séparation de la colonne de séparation peut remplacer le liquide 47 ou un autre liquide du procédé.

- Selon une variante du procédé, illustrée à la Figure 2, la colonne d'épuisement comprenant une section de lavage au méthane, une partie du liquide 85 pressurisé par la pompe 87 étant envoyée en tête de la colonne
- 30 d'épuisement 25 et une autre partie étant envoyé comme pour la Figure 1 en tête de la colonne de lavage 15.

Dans ce cas, le gaz 27 soutiré de la colonne d'épuisement 25 est pris au moins un plateau théorique en dessous de la tête de la colonne.

Le gaz au moins partiellement condensé dans l'échangeur 23 retourne à la colonne d'épuisement à côté du point de soutirage et le gaz montant dans la partie supérieure de la colonne d'épuisement (section de lavage 25A) devient plus enrichi en hydrogène, permettant de réduire le nombre de plateaux  
5 théoriques requis.

Comme montre la Figure 3, l'invention s'applique également au cas où le procédé n'utilise pas de colonne de lavage au méthane. Ici la première séparation est effectuée simplement par condensation partielle dans le séparateur 9. Le gaz 11 est réchauffé et le liquide appauvri en hydrogène 13 est envoyé à la colonne  
10 d'épuisement 25. Celle-ci peut comprendre une section de lavage au méthane, comme pour la Figure 2, ou pas selon les besoins.

Ici la section de lavage au méthane 25A est présente et donc le gaz 27 soutiré en colonne d'épuisement est pris à un niveau intermédiaire comme pour la Figure 2.

15 Ainsi tout le méthane pressurisé est envoyé en tête de colonne d'épuisement 25.

En l'absence d'une colonne de lavage 15, l'échangeur de chaleur 23 est simplifié et permet un échange de chaleur entre deux seuls fluides, le gaz à refroidir 27 et le liquide à réchauffer 51.

20 Si la section 25A est absente, le gaz 27 est pris en tête de colonne 25.