

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/001672 A1

(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2014 (03.01.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/02 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01) *C07C 273/10* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051285
- (22) Date de dépôt international :
6 juin 2013 (06.06.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1256003 25 juin 2012 (25.06.2012) FR
- (71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : DARDE, Arthur; 32 boulevard Saint-Mar-
cel, F-75005 Paris (FR). DUBETTIER-GRENIER, Ri-
chard; 19 Avenue du Centenaire, F-94210 La Varenne
Saint Hilaire (FR).
- (74) Mandataire : MERCEY, Fiona; L'Air Liquide S.A, Di-
rection de la Propriété Intellectuelle, 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,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD AND INSTALLATION FOR THE COMBINED PRODUCTION OF AMMONIA SYNTHESIS GAS AND CARBON DIOXIDE

(54) Titre : PROCÉDÉ ET INSTALLATION POUR LA PRODUCTION COMBINÉE DE GAZ DE SYNTHÈSE D'AMMONIAC ET DE DIOXYDE DE CARBONE

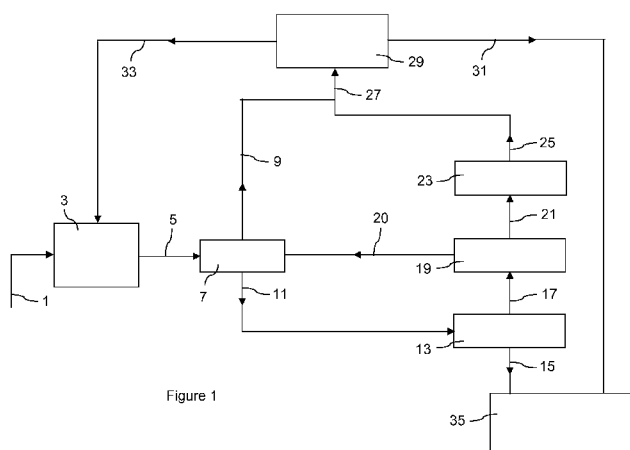


Figure 1

(57) Abstract : In a method for the combined production of ammonia synthesis gas and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons, the cooled mixture from a reverse conversion is separated in an adsorption unit by pressure modulation (or PSA) producing a hydrogen-enriched flow (9) having a purity at least equal to 98% and a residual gas (11), the residual gas is processed to produce carbon dioxide and a gas containing nitrogen and methane (25) and at least a portion of the hydrogen-enriched flow and at least a portion of the gas containing nitrogen and methane are mixed to form an ammonia synthesis gas (27).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/001672 A1

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Dans un procédé pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, le mélange refroidi issu d'une conversion inverse est séparé dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) produisant d'un flux enrichi en hydrogène (9) à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire (11), le gaz résiduaire est traité pour produire du dioxyde de carbone et un gaz contenant de l'azote et du méthane (25) et au moins une partie du flux enrichi en hydrogène et au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane sont mélangés pour former un gaz de synthèse d'ammoniac (27).

Procédé et installation pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone

5 La présente invention concerne un procédé et installation de production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'une source d'hydrocarbures. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un gaz de synthèse obtenu par reformage
10 d'hydrocarbures, et notamment de gaz naturel.

L'invention concerne également un procédé et une installation de production intégrée d'ammoniac et de dioxyde de carbone et un procédé et une installation de production d'urée.

Tous les pourcentages concernant des puretés sont des pourcentages
15 molaires.

Il est connu de WO-A-06/054008 de produire du dioxyde de carbone à partir d'un résiduaire de PSA traitant un gaz issu d'une conversion inverse.

Les principales étapes de la synthèse d'ammoniac sont :

1. reformage à la vapeur de gaz naturel (ou autre combustible
20 carboné).

2. second reformage/ oxydation partielle à l'air, afin d'introduire de l'azote pour la réaction de synthèse d'ammoniac.

3. shift du CO en CO₂ et H₂ sur un catalyseur.

4. extraction du CO₂ par lavage à l'aide d'un solvant (aMDEA ®,
25 procédé Benfield, etc.)

5. méthanation des traces de CO et CO₂ en CH₄ et H₂O sur un catalyseur grâce au fort excès d'hydrogène (CO et CO₂ étant des poisons pour le catalyseur).

6. synthèse de l'ammoniac avec deux variantes possibles :

30 a. séchage + lavage à l'azote pour ajuster le ratio H₂/N₂ à 3 et extraction du CH₄, Argon et N₂ excédentaire + boucle de synthèse de l'NH₃ via des réacteurs catalytiques,

b. ou bien : boucle de synthèse de l' NH_3 via des réacteurs catalytiques + traitement de la purge évacuant CH_4 , Argon et excès d' N_2 sur un PSA pour en récupérer l' H_2 .

Lorsque l'on souhaite valoriser le CO_2 extrait dans l'étape 4 (par exemple pour faciliter l'extraction de pétrole ou pour une production chimique comme de l'urée, etc.) ou si l'on souhaite le séquestrer pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, il faut ajouter une étape de compression et séchage du CO_2 extrait à l'étape 4.

L'invention proposée vise à réduire significativement le coût de production de l' NH_3 lorsque le CO_2 doit être comprimé pour être valorisé comme mentionné plus haut.

Il existe donc un besoin pour un procédé économiquement viable de production de gaz de synthèse d'ammoniac et de production de dioxyde de carbone.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins :

- une étape de purification du mélange refroidi issu de la/d'une conversion inverse dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs,

ainsi qu'une étape de traitement dudit résiduaire du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :

- une étape de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO_2 contenu soit comprise entre 25 et 35 bar environ ;

- une étape de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;

- une étape ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation, telle(s) que

- chacune des étapes comprend elle-même :

- une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par
 - une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables, éventuellement par distillation
 - 5
 - et,
 - la ou les étapes sont mises en œuvre à des températures comprises entre la température ambiante et -56°C,
 - une étape d'appauvrissement en CO₂ d'une phase gazeuse issue
 - 10 d'au moins une étape de séparation, par exemple par perméation, pour produire un débit appauvri en CO₂ et un débit enrichi en CO₂
 - une étape de méthanation du débit appauvri en CO₂ pour produire un gaz contenant de l'azote et du méthane et
 - une étape de mélanger au moins une partie du flux enrichi en
 - 15 hydrogène et au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane pour former un gaz de synthèse d'ammoniac.
- Selon d'autres aspects facultatifs :
- le débit appauvri en CO₂ est envoyé à la méthanation à une pression d'au moins 35 bars.
 - 20
 - le débit enrichi en CO₂ provenant de l'étape d'appauvrissement en CO₂ est envoyé à l'unité d'adsorption par modulation de pression.
 - le procédé comprend une étape de conversion inverse à la vapeur de gaz de synthèse pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'il contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante
 - 25 d'hydrogène
 - le procédé comprend une étape de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention de gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau ;
 - 30 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de production d'ammoniac et de dioxyde de carbone tel que décrit ci-dessus dans lequel on traite le gaz de synthèse d'ammoniac dans une unité de traitement pour produire un débit d'ammoniac et un gaz contenant du méthane et de l'azote.

Eventuellement :

- on renvoie le gaz contenant du méthane et de l'azote vers l'étape de reformage.

5 - tout l'azote envoyé à l'unité de traitement est contenu dans l'au moins une partie du flux enrichi en hydrogène et l'au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane mélangés pour former un gaz de synthèse d'ammoniac.

- on fait réagir l'ammoniac avec le dioxyde de carbone pour produire de l'urée.

10 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins :

15 - une unité de purification du mélange refroidi issu d'une conversion inverse dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs,

20 ainsi qu'une unité de traitement dudit résiduaire du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :

- une unité de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 25 et 35 bar environ ;

25 - une unité de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;

- une unité ou s'effectue plusieurs étapes successives de condensation/séparation, telle(s) que

• chacune des étapes comprend elle-même :

30 - une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par

- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables, éventuellement par distillation

- et,
 - la ou les étapes sont mises en œuvre à des températures comprises entre la température ambiante et -56°C ,
 - une unité d'appauvrissement en CO_2 d'une phase gazeuse issue
- 5 d'au moins une étape de séparation, par exemple par perméation, pour produire un débit appauvri en CO_2 et un débit enrichi en CO_2
- une unité de méthanation du débit appauvri en CO_2 pour produire un gaz contenant de l'azote et du méthane et
 - des moyens pour mélanger au moins une partie du flux enrichi en
- 10 hydrogène et au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane pour former un gaz de synthèse d'ammoniac.

L'appareil peut comprendre des moyens pour envoyer le débit enrichi en CO_2 provenant de l'étape d'appauvrissement en CO_2 à l'unité d'adsorption par modulation de pression.

- 15 Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de production d'ammoniac et de dioxyde de carbone tel que décrit ci-dessus comprenant une unité de traitement pour traiter le gaz de synthèse d'ammoniac pour produire un débit d'ammoniac et un gaz contenant du méthane et de l'azote.

L'appareil peut comprendre des moyens pour renvoyer le gaz contenant

20 du méthane et de l'azote vers l'étape de reformage.

L'appareil peut comprendre une unité de conversion inverse à la vapeur de gaz de synthèse pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène.

- 25 L'appareil peut comprendre une unité de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention du gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau.

L'appareil peut comprendre une unité dans laquelle on fait réagir

30 l'ammoniac avec le dioxyde de carbone pour produire de l'urée.

La solution selon l'invention consiste à utiliser les gaz incondensables d'un procédé de production de dioxyde de carbone par séparation à basse température pour alimenter une unité de production de synthèse d'ammoniac.

Sans étape de décarbonatation, mais avec étape de conversion inverse, le résidu du PSA contient une quantité de CO₂ de l'ordre de 45% provenant du reformage et de la conversion inverse (la teneur exacte en CO₂ étant naturellement fonction de la composition du mélange d'hydrocarbures initial). Le procédé permet alors, partant du gaz résiduaire du PSA, dont la pression est typiquement inférieure à 2 bar, de disposer grâce à la compression d'un gaz à une pression totale comprise entre 40 et 80 bar, correspondant à une pression partielle en CO₂ comprise entre 15 et 40 bar, compatible avec la purification cryogénique. Ces pressions permettront d'utiliser les fluides dans la suite du procédé sans être obligé de recourir à des compressions supplémentaires.

Le résiduaire du PSA est donc purifié par condensation partielle et éventuellement par perméation pour produire un débit liquide riche en CO₂. Ce liquide pourra, grâce à des traitements complémentaires appropriés, être utilisé ou séquestré sur site ou à proximité sous forme gazeuse ; il pourra être exporté pour être utilisé ou séquestré sous forme gazeuse ou liquide. Il pourra notamment et de façon particulièrement avantageuse être utilisé dans l'industrie alimentaire, grâce à une purification adaptée.

En l'absence d'utilisation sur site ou à proximité du CO₂ produit, et selon un premier mode de réalisation particulier, tout ou partie du liquide est vaporisé après détente, avec récupération de froid, pour produire du CO₂ sous forme gazeuse sous une pression comprise entre 10 et 35 bar. Le froid récupéré est avantageusement utilisé pour le refroidissement de fluides du procédé en complément des appareils réfrigérants. Le CO₂ pourra ensuite être comprimé pour être transporté par gazoduc sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.

Selon un autre mode de réalisation, mais toujours en l'absence d'utilisation sur site ou à proximité du CO₂ produit, tout ou partie du liquide pourrait être transporté sous cette forme sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.

Le procédé est tout particulièrement avantageux lorsqu'il est mis en œuvre pour optimiser la production de gaz de synthèse d'ammoniac et produire conjointement du dioxyde de carbone.

L'invention va maintenant être décrite en se référant aux dessins et exemples ci-après.

Les dessins illustrent des modes de réalisation particuliers du procédé de l'invention.

Il doit être entendu que l'invention ne se limite pas à ces modes de réalisation. L'homme du métier pourra notamment envisager la combinaison
5 des techniques de traitement et recyclage illustrés dans ces modes de réalisation.

La Figure 1 représente un diagramme fonctionnel illustrant un mode de réalisation de l'invention pour la production de gaz de synthèse d'ammoniac et, respectivement, de dioxyde de carbone, par exemple du dioxyde de carbone à
10 séquestrer.

La charge alimentant le procédé est constituée par un mélange d'hydrocarbures - ici du gaz naturel (GN) - le flux 1 d'hydrocarbures alimente une installation 3 comprenant une unité de désulfuration, un pré-reformeur pour produire un mélange pré-reformé, mélange essentiellement constitué de
15 méthane, d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau, un module de reformage alimenté par le mélange pré-réformé qui produit un gaz de synthèse contenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau et un module de conversion inverse.

20 Le gaz de synthèse est refroidi puis le gaz refroidi est traité dans ce module de conversion inverse, où le CO est converti en H₂ et en CO₂. Le mélange gazeux 5 sortant de l'installation 3 est refroidi et alors traité dans une unité de purification d'hydrogène 7 de type adsorption par modulation de pression ou PSA, pour l'obtention d'un flux gazeux enrichi en hydrogène 9 à
25 une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire 11 -dit résiduaire du PSA- contenant le dioxyde de carbone, du méthane, de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce résiduaire du PSA 11 est disponible à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs, il contient sensiblement tout le CO₂ coproduit lors des étapes de reformage et de conversion inverse.
30 Typiquement, dans le cas de la Figure 1 où le mélange d'hydrocarbures 1 alimentant le procédé est du gaz naturel, la composition moyenne du résiduaire du PSA 11 est proche de : CO₂ : 45% - CO : 12% - H₂ : 23% - CH₄ : 17% - H₂O : 1% - N₂ : 2%. En tenant compte des variations de composition liées au

cycle de l'unité PSA, la teneur en CO₂ est comprise entre 42 et 48%, la teneur en H₂ varie quant à elle entre 20 et 26%, les teneurs des autres constituants restant à peu près constantes.

Le résiduaire de PSA 11 est ensuite épuré dans une unité de purification
5 13. Le résiduaire du PSA 11 est d'abord comprimé dans un module de compression de l'unité de purification, pour l'obtention d'un résiduaire du PSA comprimé. Il est comprimé à 60 bar environ, ce qui assure une pression partielle de CO₂ de l'ordre de 27 bar. Ensuite il est débarrassé de ses impuretés lourdes dans un module d'adsorption de l'unité de purification, par une
10 succession d'adsorptions régénérables par exemple, on obtient ainsi un résiduaire comprimé purifié qui est ensuite séché dans un module de séchage de l'unité de purification pour l'obtention d'un résiduaire comprimé, débarrassé des impuretés lourdes et séché.

Ce résiduaire est ensuite refroidi pour être séparé par liquéfaction dans
15 un module de séparation faisant partie de l'unité de purification, qui permet d'obtenir un liquide 15 contenant essentiellement du CO₂ liquide et un mélange gazeux 17 contenant une fraction de CO₂ non condensée ainsi que les composés plus légers dits incondensables.

Le refroidissement du résiduaire 11 est réalisé par circulation à contre-
20 courant des fluides froids issus de la purification cryogénique et/ou par échange de chaleur avec un groupe frigorifique extérieur associé. Le liquide 15 contient essentiellement du CO₂, cependant afin d'obtenir du CO₂ pur, le liquide 15 résulte d'une distillation dans le but de le débarrasser des impuretés légères entraînées dans la phase liquide. Pour cela,, le résiduaire peut être détendu à
25 23 bar avant d'alimenter la colonne de distillation .

La phase gazeuse 17 obtenue à l'issue de la séparation contient les impuretés légères de la charge 1 et se trouve à au moins 40 bars abs ; réchauffée à température ambiante dans les échangeurs de chaleur, elle constitue la purge des incondensables, disponible sous une pression de 58 bar.
30 La composition de la purge est de l'ordre de : CO₂ : 21% - CO : 18% - H₂ : 36% - CH₄ : 24% - N₂ : 1%.

La purge des incondensables 17 est alors traitée dans le module d'adsorption ou de perméation d'une unité d'appauvrissement en CO₂ 19 pour

réduire son contenu en dioxyde de carbone. Un gaz produit 21 a une teneur réduite en dioxyde de carbone.. L'autre gaz produit 20, enrichi en CO₂ et riche en hydrogène, est envoyé à l'unité PSA 7 pour en améliorer le rendement, sans être mélangé en amont avec le débit 5.

5 En effet, le rendement de l'unité PSA 7 est très faible à cause de la forte teneur en N₂, une façon de l'améliorer est d'introduire le gaz 20 (éventuellement étant un perméat), certainement plus riche en H₂ que l'alimentation du PSA, au bon moment du cycle, pour améliorer le rendement du PSA. L'unité PSA diffère des PSA H₂ habituels qui doivent arrêter CO/CO₂ et
10 N₂. L'unité 7 arrêter le CO et le CO₂, mais peut laisser passer l'azote, ce qui permet de ne pas avoir à se pénaliser sur le rendement H₂ de l'unité PSA 7.

Le gaz 21 est ensuite traité par méthanation dans une unité de méthanation 23 pour transformer les restes de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone en méthane, formant un gaz 25.

15 Le gaz 25 est mélangé avec l'hydrogène pur 9 pour former un gaz de synthèse d'ammoniac 27. Le gaz de synthèse d'ammoniac 27 est envoyé à une unité 29 de synthèse d'ammoniac pour produire de l'ammoniac 31.

L'unité de synthèse d'ammoniac produit également un gaz 33 contenant du méthane, de l'azote, de l'argon, et de l'hydrogène qui est renvoyé à l'unité 3.

20 Eventuellement l'ammoniac 31 et le dioxyde de carbone 15 peut alimenter une unité de fabrication d'urée 35.

Revendications

- 5 1. Procédé pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins :
- une étape de purification (7) du mélange refroidi issu d'une conversion inverse dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou
- 10 PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène (9) à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire (11) dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs,
- ainsi qu'une étape de traitement (13) dudit résiduaire du PSA pour
- 15 l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :
- une étape de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 25 et 35 bar environ ;
 - une étape de séchage du résiduaire du PSA comprimé par
- 20 élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;
- une étape ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation, telle(s) que
 - chacune des étapes comprend elle-même :
 - une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans
- 25 le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par
- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ (15) issu de la séparation d'avec la phase gazeuse (17) contenant les composés incondensables, éventuellement par distillation
 - et,
- 30 - la ou les étapes sont mises en œuvre à des températures comprises entre la température ambiante et -56°C,

- une étape d'appauvrissement (19) en CO₂ d'une phase gazeuse issue d'au moins une étape de séparation, par exemple par perméation, pour produire un débit appauvri en CO₂ (21) et un débit enrichi en CO₂ (20)
 - une étape de méthanation (23) du débit appauvri en CO₂ pour
5 produire un gaz contenant de l'azote et du méthane (25) et
 - une étape de mélanger au moins une partie du flux enrichi en hydrogène et au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane pour former un gaz de synthèse d'ammoniac (27).
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le débit appauvri en CO₂ (21) est envoyé à la méthanation (23) à une pression d'au moins 35 bars.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit enrichi en CO₂ (20) provenant de l'étape d'appauvrissement en CO₂ est
15 envoyé à l'unité d'adsorption par modulation de pression (7).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes comprenant une étape de conversion inverse à la vapeur (3) de gaz de synthèse pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'il contient en dioxyde de
20 carbone, avec production correspondante d'hydrogène.
5. Procédé selon la revendication 4 comprenant une étape de reformage (3) du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du
25 monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau.
6. Procédé de production d'ammoniac et de dioxyde de carbone selon l'une des revendications précédentes dans lequel on traite le gaz de synthèse d'ammoniac (27) dans une unité de traitement (29) pour produire un débit
30 d'ammoniac et un gaz contenant du méthane et de l'azote.

7. Procédé selon la revendication dans lequel tout l'azote envoyé à l'unité de synthèse d'ammoniac (29) provient de la méthanation de la phase gazeuse (17) ou éventuellement du flux enrichi en hydrogène.

5 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7 dans lequel on renvoie le gaz contenant du méthane et de l'azote (33) vers l'étape de reformage (3).

9. Procédé de production d'urée selon l'une des revendications précédentes 6, 7 ou 8 dans lequel on fait réagir l'ammoniac (31) avec le dioxyde de carbone (15) pour produire de l'urée.

10. Appareil pour la production combinée de gaz de synthèse d'ammoniac et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins :

15 - une unité de purification (7) du mélange refroidi (5) issu d'une conversion inverse dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène (9) à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire (11) dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs,

ainsi qu'une unité de traitement (13) dudit résiduaire du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :

25 - une unité de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 25 et 35 bar environ ;

- une unité de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;

- une unité ou s'effectue une étape ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation, telle(s) que

30 • chacune des étapes comprend elle-même :

- une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par

- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables, éventuellement par distillation

• et,

5 - la ou les étapes sont mises en œuvre à des températures comprises entre la température ambiante et -56°C,

- une unité d'appauvrissement (19) en CO₂ d'une phase gazeuse issue d'au moins une étape de séparation, par exemple par perméation, pour produire un débit appauvri en CO₂ (21) et un débit enrichi en CO₂

10 - une unité de méthanation (23) du débit appauvri en CO₂ pour produire un gaz contenant de l'azote et du méthane (25), et

- des moyens pour mélanger au moins une partie du flux enrichi en hydrogène et au moins une partie du gaz contenant de l'azote et du méthane pour former un gaz de synthèse d'ammoniac (27).

15

11. Appareil de production d'ammoniac et de dioxyde de carbone selon la revendication 10 comprenant une unité de traitement (29) pour traiter le gaz de synthèse d'ammoniac pour produire un débit d'ammoniac (31) et un gaz contenant du méthane et de l'azote (33).

20

12. Appareil selon la revendication 10 ou 11 comprenant une unité de conversion inverse (3) à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène.

25

13. Appareil selon la revendication 12 comprenant une unité de reformage (3) du mélange d'hydrocarbures (1) pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau .

30

14. Appareil de production d'urée selon la revendication 11 comprenant des moyens pour envoyer le débit d'ammoniac (31) et le débit de dioxyde de carbone (15) à une unité de production d'urée (35).

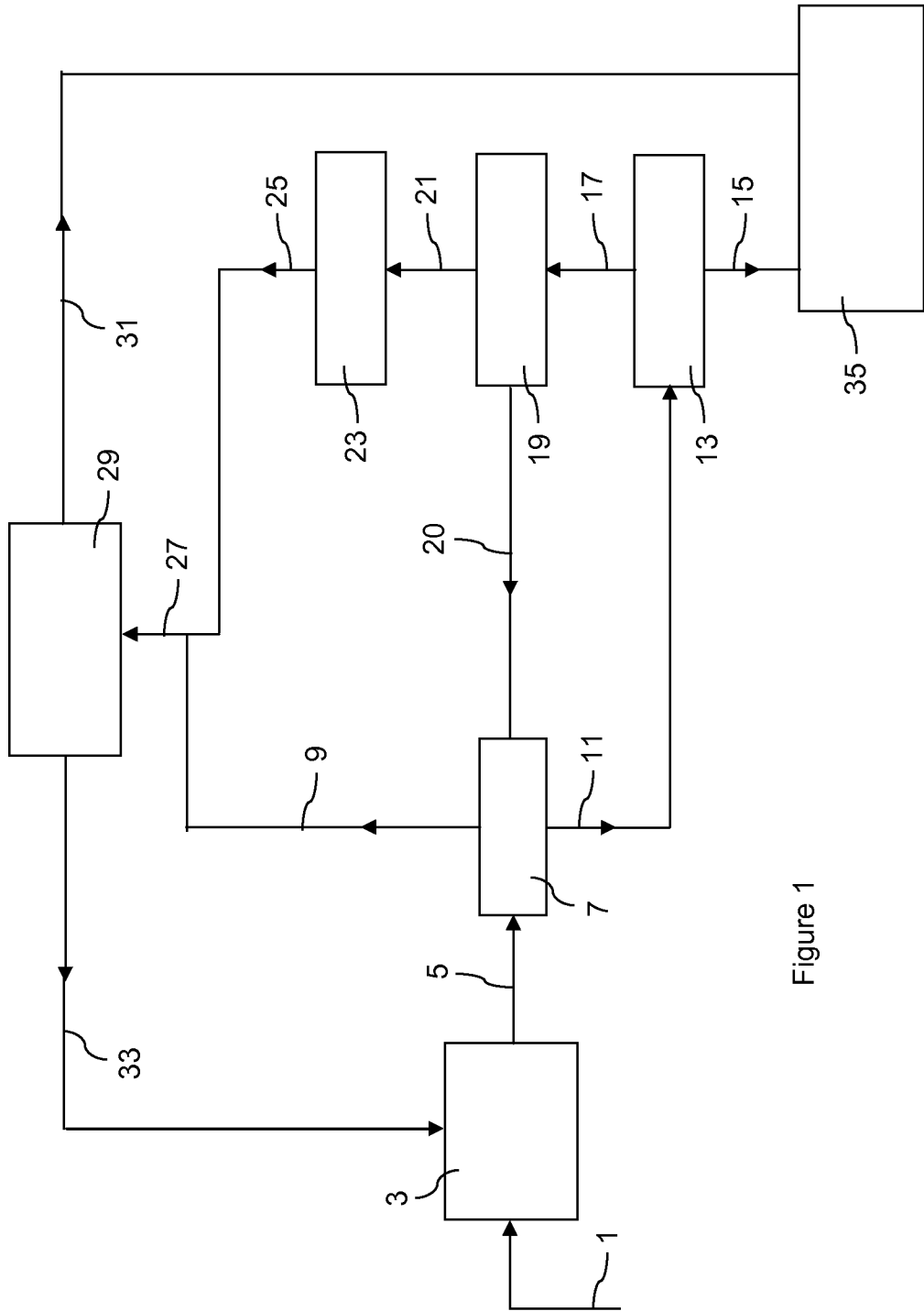


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/02 C01B3/56 C01C1/04 C07C273/10
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C01C C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/022591 A1 (KELLOGG BROWN & ROOT LLC [US]; SINGH SHASHI PRAKASH [US]; LIN XUEQIAN) 24 February 2011 (2011-02-24) paragraphs [0039], [0040]; figure 1 paragraph [0045] - paragraph [0054]	1-14
A	CA 1 268 428 A1 (ICI PLC) 1 May 1990 (1990-05-01) page 21, line 3 - page 22, line 27; figure 1	1-14
A	EP 2 404 869 A1 (AMMONIA CASALE SA [CH]) 11 January 2012 (2012-01-11) paragraph [0029] - paragraph [0035]; figure 1	1-14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 July 2013	Date of mailing of the international search report 06/08/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051285

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 May 2006 (2006-05-26) the whole document	1-14
A	WO 2010/135185 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; CHEN YUDONG [US]; FAIR GLENN [US]) 25 November 2010 (2010-11-25) the whole document	1-14
A	WO 2012/064938 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; TERRIEN PAUL [US]; CHAUBEY TRAPTI [US]; SHANBHAG PUR) 18 May 2012 (2012-05-18) the whole document	1-14
A	EP 0 341 879 A1 (BOC GROUP INC [US]) 15 November 1989 (1989-11-15) the whole document	1-14
A	FR 2 958 280 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 7 October 2011 (2011-10-07) the whole document	1-14
A	FR 2 961 802 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 30 December 2011 (2011-12-30) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051285

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011022591	A1	24-02-2011	US 2011206594 A1
			WO 2011022591 A1
CA 1268428	A1	01-05-1990	NONE
EP 2404869	A1	11-01-2012	AU 2011276058 A1
			CA 2800285 A1
			CN 102971251 A
			EP 2404869 A1
			EP 2590893 A1
			US 2013101490 A1
			WO 2012004032 A1
WO 2006054008	A1	26-05-2006	CA 2587416 A1
			CN 101098826 A
			EP 1814819 A1
			FR 2877939 A1
			JP 4927749 B2
			JP 2008520524 A
			US 2009298957 A1
			WO 2006054008 A1
WO 2010135185	A1	25-11-2010	AU 2010249859 A1
			CA 2762139 A1
			CA 2762282 A1
			EP 2432731 A1
			EP 2432732 A1
			US 2010287981 A1
			US 2010288123 A1
			WO 2010135094 A1
			WO 2010135185 A1
WO 2012064938	A1	18-05-2012	US 2012121497 A1
			WO 2012064938 A1
EP 0341879	A1	15-11-1989	CA 1334888 C
			DE 68901106 D1
			EP 0341879 A1
			JP H0798645 B2
			JP H01313301 A
			US 4963339 A
			ZA 8901904 A
FR 2958280	A1	07-10-2011	CA 2792012 A1
			CN 102822087 A
			EP 2552827 A1
			FR 2958280 A1
			US 2013017146 A1
			WO 2011124797 A1
FR 2961802	A1	30-12-2011	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051285

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/02 C01B3/56 C01C1/04 C07C273/10 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C01C C07C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	WO 2011/022591 A1 (KELLOGG BROWN & ROOT LLC [US]; SINGH SHASHI PRAKASH [US]; LIN XUEQIAN) 24 février 2011 (2011-02-24) alinéas [0039], [0040]; figure 1 alinéa [0045] - alinéa [0054]	1-14		
A	CA 1 268 428 A1 (ICI PLC) 1 mai 1990 (1990-05-01) page 21, ligne 3 - page 22, ligne 27; figure 1	1-14		
A	EP 2 404 869 A1 (AMMONIA CASALE SA [CH]) 11 janvier 2012 (2012-01-11) alinéa [0029] - alinéa [0035]; figure 1	1-14		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 juillet 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/08/2013		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Engelen, Karen		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051285

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 mai 2006 (2006-05-26) le document en entier -----	1-14
A	WO 2010/135185 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; CHEN YUDONG [US]; FAIR GLENN [US]) 25 novembre 2010 (2010-11-25) le document en entier -----	1-14
A	WO 2012/064938 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; TERRIEN PAUL [US]; CHAUBEY TRAPTI [US]; SHANBHAG PUR) 18 mai 2012 (2012-05-18) le document en entier -----	1-14
A	EP 0 341 879 A1 (BOC GROUP INC [US]) 15 novembre 1989 (1989-11-15) le document en entier -----	1-14
A	FR 2 958 280 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 7 octobre 2011 (2011-10-07) le document en entier -----	1-14
A	FR 2 961 802 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 30 décembre 2011 (2011-12-30) le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051285

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011022591	A1	24-02-2011	US 2011206594 A1 WO 2011022591 A1	25-08-2011 24-02-2011

CA 1268428	A1	01-05-1990	AUCUN	

EP 2404869	A1	11-01-2012	AU 2011276058 A1 CA 2800285 A1 CN 102971251 A EP 2404869 A1 EP 2590893 A1 US 2013101490 A1 WO 2012004032 A1	13-12-2012 12-01-2012 13-03-2013 11-01-2012 15-05-2013 25-04-2013 12-01-2012

WO 2006054008	A1	26-05-2006	CA 2587416 A1 CN 101098826 A EP 1814819 A1 FR 2877939 A1 JP 4927749 B2 JP 2008520524 A US 2009298957 A1 WO 2006054008 A1	26-05-2006 02-01-2008 08-08-2007 19-05-2006 09-05-2012 19-06-2008 03-12-2009 26-05-2006

WO 2010135185	A1	25-11-2010	AU 2010249859 A1 CA 2762139 A1 CA 2762282 A1 EP 2432731 A1 EP 2432732 A1 US 2010287981 A1 US 2010288123 A1 WO 2010135094 A1 WO 2010135185 A1	19-01-2012 25-11-2010 25-11-2010 28-03-2012 28-03-2012 18-11-2010 18-11-2010 25-11-2010 25-11-2010

WO 2012064938	A1	18-05-2012	US 2012121497 A1 WO 2012064938 A1	17-05-2012 18-05-2012

EP 0341879	A1	15-11-1989	CA 1334888 C DE 68901106 D1 EP 0341879 A1 JP H0798645 B2 JP H01313301 A US 4963339 A ZA 8901904 A	28-03-1995 07-05-1992 15-11-1989 25-10-1995 18-12-1989 16-10-1990 31-01-1990

FR 2958280	A1	07-10-2011	CA 2792012 A1 CN 102822087 A EP 2552827 A1 FR 2958280 A1 US 2013017146 A1 WO 2011124797 A1	13-10-2011 12-12-2012 06-02-2013 07-10-2011 17-01-2013 13-10-2011

FR 2961802	A1	30-12-2011	AUCUN	
