

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 août 2008 (21.08.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/099108 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050049

(22) Date de dépôt international :
10 janvier 2008 (10.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0752726 17 janvier 2007 (17.01.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MON-EREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). **RODRIGUES, Guillaume** [FR/FR]; 4, rue du Canal, F-78180 Montigny-Le-Bretonneux (FR). **BELLE, Ingrid** [FR/FR]; 27 rue des Vignes, F-91360 Epinay Sur Orge (FR). **DEMOISY, François** [BE/BE]; 28 rue Great, B-1450 Chastre (BE).

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide SA, Département 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PURIFICATION OF A H₂/CO MIXTURE WITH LEAD CONTROL OF THE REGENERATION HEATER

(54) Titre : PURIFICATION D'UN MÉLANGE H₂/CO AVEC CONTRÔLE AVANCÉ DU RECHAUFFEUR DE RÉGÉNÉRATION

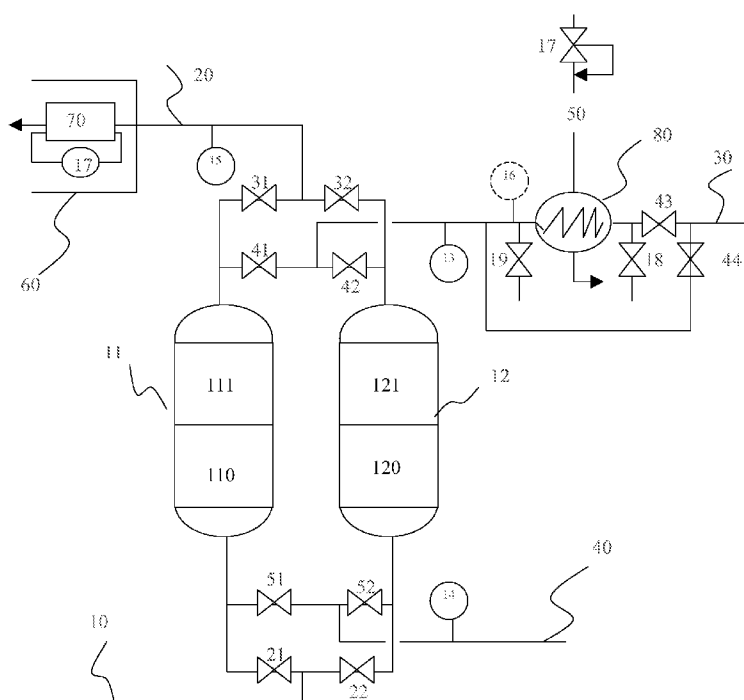


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the separation or purification of a flow of a feed gas containing at least one impurity, that comprises periodically: a) contacting said flow of feed gas with a first adsorbent for removing by adsorption said at least one impurity; b) recovering said purified or separated gas; c) heating a regeneration gas containing at least hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO) using a heater having a surface temperature T₂ higher than 150°C; d) regenerating the adsorbent of step a) using the regeneration gas heated during step c); e) interrupting the flow of regeneration gas heated during step c) on the adsorbent of step a); characterised in that after step e), at least one of the additional following steps is carried out: i) reducing the heater surface temperature by at least 25°C down to a surface temperature T₁; ii) draining the heater.

[Suite sur la page suivante]



ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(57) **Abrégé :** Procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant au moins une impureté, dans lequel périodiquement: a) on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un premier adsorbant pour éliminer par adsorption au moins ladite impureté; b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé; c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d'un réchauffeur dont la température de peau T₂ est supérieure à 150 °C; d) on régénère l'adsorbant de l'étape a) à l'aide du gaz de régénération chauffé à l'étape c); e) on stoppe la circulation du gaz de régénération chauffé à l'étape c) sur l'adsorbant de l'étape a), caractérisé en ce qu'après l'étape e) on met en oeuvre au moins l'une des étapes supplémentaires suivantes: i) on diminue la température de peau du réchauffeur d'au moins 25 °C jusqu'à une température de peau T₁; ii) on effectue une purge du réchauffeur.

Purification d'un mélange H₂/CO
avec contrôle avancé du réchauffeur de régénération

L'invention porte sur un procédé d'épuration par adsorption d'un mélange gazeux riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, couramment appelé mélange H₂/CO ou gaz de synthèse, avant son traitement par voie cryogénique en vue de produire une fraction riche en CO, et/ou un ou des mélanges H₂/CO de teneur déterminée, tel par exemple un mélange 50% mole H₂ / 50% mole CO et généralement une fraction riche en hydrogène.

Plus précisément, l'invention porte sur les conditions de fonctionnement du réchauffeur de gaz de régénération associé à une telle unité ou d'un réchauffeur présentant les mêmes caractéristiques quant au niveau de température et aux fluides mis en jeu.

Les mélanges de type gaz de synthèse peuvent être obtenus de plusieurs manières, notamment :

- par reformage à la vapeur ou au CO₂,
- par oxydation partielle,
- par des procédés mixtes, tel que le procédé ATR (Auto Thermal Reforming= reformage auto-thermique) qui est une combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle, à partir de gaz, tels que le méthane ou l'éthane,
- par gazéification du charbon,
- ou récupérés comme gaz résiduels en aval d'unités de fabrication d'acétylène.

Outre l'hydrogène et le monoxyde de carbone en tant que composés principaux, de nombreuses impuretés comme le dioxyde de carbone, l'eau ou le méthanol font souvent partie des gaz de synthèse.

Parmi les procédés d'épuration, le procédé de type TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption avec variation de température) est un procédé cyclique dans lequel chacun des adsorbants alternent des étapes d'adsorption au cours desquelles les impuretés sont retenues dans l'adsorbant et des étapes de régénération au cours desquelles on utilise en particulier une phase de chauffage pour extraire les impuretés de l'adsorbant. Ce chauffage est généralement effectué au moyen d'un gaz dit gaz de régénération issu du traitement par voie cryogénique, c'est-à-dire dans ce cas, une fraction riche en hydrogène, un gaz résiduel, un mélange des deux ou une fraction du gaz de synthèse épuré. Dans tous ces cas, le gaz de régénération contient à la fois de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, et du méthane mais dans des proportions diverses. Il est

aussi généralement utilisé pour refroidir ensuite la masse adsorbante jusqu'à sa température d'adsorption.

Le cycle de fonctionnement typique de ce type d'unité est décrit dans le document WO-A-03/049839.

5 Les unités des procédés d'épuration de type TSA sont généralement dimensionnées de façon à obtenir un gaz de synthèse de qualité cryogénique, c'est à dire telle que, lors du refroidissement du dit gaz de synthèse dans la boîte froide, les dépôts éventuels d'impuretés soient suffisamment faibles pour assurer un fonctionnement satisfaisant de la dite boîte froide pendant plusieurs années, donc sans bouchage, ni détérioration thermique de la ligne d'échange et sans risque pour
10 la sécurité des équipements.

Cela se traduit par une teneur résiduelle en CO₂ généralement de l'ordre de 0,1 ppm mole maximum et par des teneurs encore plus basses au niveau des ppb mole pour les autres impuretés.

Afin de limiter les interventions sur ces unités d'épuration, elles sont aussi dimensionnées avec suffisamment de marges initiales pour assurer un fonctionnement correct pendant plusieurs
15 années sans avoir à remplacer les adsorbants.

Malgré toutes les précautions, il est apparu que la durée de vie de ces unités était sensiblement moins longue que prévu initialement.

En fonctionnement normal, un analyseur de CO₂ permet de s'assurer de la pureté du gaz produit. Il permet de modifier le cycle, par exemple de raccourcir la phase d'adsorption, si l'on
20 détecte des percées en CO₂ prématurées liées à une dégradation des performances de l'unité de purification telle que mentionnée précédemment. Il n'en demeure pas moins que malgré ces précautions, on constate après quelques années de fonctionnement, une dégradation des performances de séparation de la boîte froide assurant la séparation cryogénique du gaz de synthèse.

25 Ce manque de performances est attribué à une dégradation des échanges thermiques par dépôt solide sur les plaques des échangeurs.

Un arrêt de l'unité et son réchauffement (dégivrage) permet de résoudre le problème mais a bien sûr un coût important s'il ne s'agit pas d'un arrêt programmé à l'avance, puisqu'il engendre un arrêt obligatoire de l'unité, donc de la production.

30 Compte tenu des marges de sécurité sur les échangeurs prises lors de la conception des boîtes froides, ces effets ne se font sentir qu'après une durée de fonctionnement relativement longue, supérieure à l'année, plus généralement de l'ordre de 2 ou 3 ans. Ceci ne permet donc pas de

savoir si l'entraînement de traces d'impuretés par le gaz de synthèse épuré, à priori d'eau et de CO₂, vers la boîte froide se produit après plus d'un an de service, après plusieurs mois ou seulement quelques semaines de fonctionnement.

Il a été rapporté que cette dégradation provenait des réactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat et/ou des réactions entre les composants du gaz de synthèse favorisées par l'adsorbant.

La réactivité des mélanges H₂/CO est effectivement bien connue à haute température. Ainsi, le document US-A-5,897,686 enseigne que plusieurs réactions se produisent lors de la phase de repressuration de l'épuration, qui est une sous-étape de la régénération. Il y est fait mention notamment des deux réactions :

- 10 - la méthanation : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- la réaction de Boudouard : $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$

D'après ce document, le problème rencontré est lié à la formation d'eau dans l'adsorbant et la solution préconisée est d'adjoindre en tête d'adsorbeur un lit de tamis 3A qui n'adsorbant pas de CO évite la formation in-situ de l'eau. Ce document préconise une température de régénération
15 comprise entre 100°C et 400°C ce qui correspond classiquement à une température de peau du réchauffeur de l'ordre de 150/200°C à 450/500°C.

Certaines réactions chimiques peuvent être également catalysées par des dépôts de constituants secondaires à la surface des adsorbants. Des dépôts de métaux tels que le fer, le nickel, le cuivre... facilitent les réactions citées plus haut. Pour certains d'entre eux, leur origine
20 est due à la décomposition de métal-carbonyls formés à l'amont de l'épuration.

Un empoisonnement progressif des adsorbants par des traces d'impuretés non ou mal régénérables est également une hypothèse plausible, connaissant le nombre très élevé de produits de réactions secondaires pouvant être produits dans les réacteurs de synthèse, provenir du charbon ou du gaz naturel utilisé comme matière première, ou être entraînés des procédés de pré-
25 purification amont, tels que le lavage au méthanol ou le lavage aux amines.

Le document WO-A-2006/034765 décrit un procédé de purification d'un flux de gaz riche en monoxyde de carbone et en hydrogène, dans lequel on met le flux de gaz en contact avec une couche d'adsorption contenant un gel de silice et on régénère la couche d'adsorption avec un gaz dont la température est comprise entre 70°C et 150°C, ce qui correspond à une température de
30 peau du réchauffeur de l'ordre de 150°C à 200/250°C.

La température de peau du réchauffeur est définie comme étant la température à laquelle est soumis le gaz de régénération en traversant le réchauffeur. Elle est normalement maintenue

constante pendant toute la durée du cycle de pression pour limiter les chocs thermiques au niveau de l'échangeur. Dans le cas le plus général qui consiste à utiliser de la vapeur comme moyen de chauffage, on maintient l'alimentation en vapeur ouverte sur l'échangeur. Lorsque le gaz de régénération ne circule plus dans l'échangeur, le gradient de température à travers la surface d'échange devient pratiquement nul et la température de peau devient en pratique très proche de la température de condensation de la vapeur. On peut la considérer égale à cette même température. En fonctionnement normal, c'est-à-dire en période de chauffage, le gradient de température à travers la surface d'échange n'est pas nul mais reste du deuxième ordre par rapport au gradient total entre la température de la vapeur et la température au sein du gaz à réchauffer.

5 On peut alors également assimiler la température de peau à la température de condensation de la vapeur. On utilise généralement des vapeurs d'eau à saturation ou faiblement surchauffée. Même dans les cas où la vapeur est plus largement surchauffée, par exemple où sa température de mise à disposition est supérieure de 50°C à sa température de condensation, l'essentiel de l'échange de chaleur se fait avec une température de peau voisine de la dite température de condensation.

15 Il est connu, par ailleurs que pour une puissance thermique donnée (Q), la surface d'échange à installer (S) est inversement proportionnelle à l'écart de température ΔT entre la température de peau de la surface chauffante et la température du gaz de régénération en contact avec la surface d'échange.

De là, on comprend aisément que pour réduire la surface d'échange nécessaire, et par là l'investissement, il est nécessaire d'utiliser une température de peau T_1 aussi élevée que possible. Par exemple, dans une raffinerie, une usine chimique ou pétrochimique, pour réchauffer un fluide à une température de 170°C, il est classique d'utiliser des vapeurs à 250/300°C voire plus.

Malgré toutes ces hypothèses d'empoisonnement, la raison principale d'introduction d'impuretés dans la boîte froide n'a pas encore été clairement identifiée.

25 Néanmoins, un des problèmes qui se posent est de fournir un gaz de synthèse de qualité cryogénique sans avoir à intervenir prématurément sur les unités d'épuration et/ou sur la boîte froide en proposant un procédé efficace destiné à purifier un mélange H_2/CO contenant au moins une impureté, de sorte d'éviter ou de minimiser les réactions parasites.

La solution de l'invention est alors un procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant au moins une impureté, dans lequel périodiquement :

- 30 a) on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un premier adsorbant pour éliminer par adsorption au moins ladite impureté,

- b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé,
- c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d'un réchauffeur dont la température de peau T_2 est supérieure à $150^\circ C$,
- 5 d) on régénère l'adsorbant de l'étape a) à l'aide du gaz de régénération chauffé à l'étape c),
- e) on stoppe la circulation du gaz de régénération chauffé à l'étape c) sur l'adsorbant de l'étape a),

caractérisé en ce qu'après l'étape e) on met en œuvre au moins l'une des étapes supplémentaires suivantes :

- 10 i) on diminue la température de peau du réchauffeur d'au moins $25^\circ C$ jusqu'à une température de peau T_1 ,
- ii) on effectue une purge du réchauffeur.

Selon le cas, le procédé selon l'invention peut présenter l'une des caractéristiques suivantes :

- on utilise un réchauffeur électrique ou à fluide calorigène, en particulier à vapeur ; ici on
- 15 met en œuvre de préférence un réchauffeur à vapeur ;
- on met en œuvre un réchauffeur à vapeur dont la pression de vapeur dans les étapes i) et/ou ii) est inférieure à la pression de vapeur mise en œuvre dans l'étape de chauffage c) ;
- après l'étape e) on applique une pression de vapeur inférieure à 15 bar, de préférence
- 20 inférieure à 8 bar, de préférence encore inférieure à 6 bar ;
- après l'étape ii), on effectue un balayage du réchauffeur ;
- la purge et/ou le balayage sont réalisés à l'aide d'un gaz, en particulier une fraction du gaz à chauffer ou une fraction gazeuse de composition différente du gaz à chauffer réactive ou non-réactive ; par gaz non réactif, on entend un gaz non susceptible de réagir avec le gaz
- 25 de à chauffer ou au contact de la surface chaude des tubes ou des plaques d'échange, c'est-à-dire non susceptible de créer de nouvelles espèces initialement non présentes dans le gaz à chauffer ;
- on met en œuvre uniquement l'étape supplémentaire ii) et en ce que la purge est réalisée à l'aide du gaz à chauffer juste avant le début de la prochaine étape de chauffage c) ;
- 30 - on met en œuvre uniquement l'étape supplémentaire ii) suivie ou non d'un balayage et en ce que la purge et/ou le balayage sont réalisés à l'aide d'un gaz non-réactif ;
- le gaz non-réactif est choisi parmi l'hydrogène, l'azote ou le méthane ;

- après l'étape ii) on effectue une purge des liquides formés dans le réchauffeur ;
- la pression partielle de CO dans le gaz chauffé à l'étape c) est inférieure à 2 bars absolus, préférentiellement inférieure à 1 bar absolu, encore préférentiellement égale ou inférieure à 0,5 bar absolu ;
- 5 - le gaz d'alimentation contient au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) ;
- la teneur en hydrogène du gaz d'alimentation est comprise entre environ 30 et 75 % molaire et en ce que la teneur en monoxyde de carbone est comprise entre environ 25 et 60 % molaire ;
- 10 - le gaz d'alimentation est obtenu par reformage à la vapeur, par oxydation partielle, par gazéification du charbon ou de résidus, ou par des procédés mixtes ; par procédé mixte, on entend une combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle ;
- le gaz d'alimentation subit un prétraitement tel que lavage aux amines ou au méthanol avant d'être purifié.

15 L'invention va maintenant être décrite plus en détail, en référence à la figure annexée FIG.1
La figure 1 décrit une unité d'épuration permettant la réalisation du procédé selon l'invention.
Le gaz de synthèse issu d'un lavage aux amines 10 est dirigé via la vanne 21 -vanne 22 fermée- vers l'adsorbeur 11 constitué d'un lit d'alumine activée 110 suivi d'un lit de zéolite 111 dans lesquels sont respectivement retenu l'eau et le CO_2 contenus dans le gaz de synthèse et le
20 gaz produit ainsi épuré est dirigé vers la boîte froide 60 via la vanne 31 -vanne 32 fermée puis est introduit dans l'échangeur cryogénique principal 70.

Le gaz de régénération, une fraction riche en hydrogène et renfermant du CO et du CH_4 est réchauffé pendant la phase de chauffage à travers le réchauffeur à vapeur 80 au moyen de vapeur moyenne pression 50. La température d'entrée dans l'adsorbeur 12 est régulée au moyen d'une
25 sonde de température 13 et d'un circuit permettant au gaz entrant dans l'adsorbeur 12 par l'intermédiaire de la vanne 42 de ne pas traverser le réchauffeur 80. Ce circuit est contrôlé par la vanne 44. En fin d'étape de chauffage c), la vanne 43 est fermée et le gaz de régénération froid est dirigé vers l'adsorbeur 12 commençant à refroidir le lit de tamis 121 débarrassé du CO_2 précédemment adsorbé tout en poussant le front de chaleur résiduel à travers le lit d'alumine
30 activée 120. Une sonde de température 14 sur le circuit d'évacuation du gaz de régénération 40 permet de contrôler le bon déroulement des étapes de chauffage et de refroidissement. Pendant la période de refroidissement et les autres étapes éventuelles au cours de laquelle le gaz de

5 régénération n'est pas chauffé, voire pas utilisé telles que des étapes de mise en production en parallèle des adsorbeurs, l'alimentation vapeur est laissée ouverte sur l'échangeur. Cela permet, comme décrit précédemment d'éviter les chocs thermiques périodiques qu'entraîneraient les coupures cycliques de l'alimentation en vapeur ainsi que de mettre rapidement le réchauffeur à son point de fonctionnement nominal.

Le réchauffeur de gaz de régénération est généralement en acier carbone comme dans le cas de l'unité décrite ici. Il peut être éventuellement en acier inox ou autres matériaux adaptés aux conditions de pression, température et nature des fluides.

10 Le détail du contrôle de l'unité ainsi que les étapes transitoires et les circuits correspondants permettant un fonctionnement stabilisé des unités à l'amont et à l'aval de l'unité d'épuration ne sont pas décrits ici par souci de simplification.

Les constituants principaux des gaz de synthèse qu'il est classique de traiter dans des unités de ce type, la teneur en hydrogène reste approximativement dans la fourchette 30 à 75% molaire et le monoxyde de carbone dans la fourchette 15 à 60% molaire.

15 En ce qui concerne les impuretés principales, le dioxyde de carbone (CO_2) peut varier entre 5 et 500 ppm molaire approximativement. Si la décarbonatation s'effectue par lavage aux amines, le gaz de synthèse est normalement saturé en eau. Dans le cas de lavage cryogénique aux alcools, on peut en trouver généralement entre 20 et 500 ppm molaire. Parmi les alcools, le méthanol est l'impureté la plus courante.

20 La pression du gaz de synthèse est généralement comprise entre 10 et 70 bars, de nombreuses unités fonctionnant cependant entre 15 et 50 bars.

La température est dans la plage 5 à 50°C, plus généralement entre 15 et 40°C dans le cas d'un lavage aux amines et dans la plage -70 à -20°C après un lavage aux alcools, généralement au méthanol. Dans ce dernier cas, il est possible aussi de réchauffer le gaz de synthèse et de faire
25 une épuration à température ambiante.

Les débits de gaz de synthèse à épurer peuvent aller de quelques centaines de Nm^3/h à plusieurs centaines de milliers de Nm^3/h . L'unité particulière dont il est question traite un débit d'environ 60 000 Nm^3/h .

30 Les adsorbeurs sont généralement de forme cylindrique avec axe vertical mais on peut utiliser d'autres types tels qu'adsorbeurs cylindriques à axe horizontal ou adsorbeurs radiaux.

Selon l'invention, il a été mis en évidence que la température de peau du réchauffeur après l'étape c) de chauffage du gaz de régénération jouait un rôle dans l'introduction d'impuretés dans

la boîte froide.

En effet, dans l'état de la technique la température de peau est maintenue à une même valeur pendant toute la durée du cycle, y compris pendant l'étape de refroidissement. Pendant cette étape de refroidissement, la vanne 43 est fermée et la vanne 44 ouverte et le gaz de régénération
5 froid est dirigé vers l'adsorbeur 12.

On a donc du gaz contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone au contact de la surface chauffante.

Compte tenu du temps de contact de l'ordre de l'heure ou même de plusieurs heures, il peut donc se former des quantités appréciables d'eau, de CO₂ et éventuellement d'alcools divers et de
10 chaînes carbonées saturées ou pas dans l'échangeur. Les principales réactions en jeu sont connues sous le nom de réaction de Fischer-Tropsch (FT) et du gaz à l'eau (Water Gas Shift en anglais).

Sans précaution particulière, pendant l'étape de refroidissement, on va donc créer dans le réchauffeur une quantité appréciable de ces contaminants: eau, CO₂ et autres constituants, par exemple des chaînes carbonées saturées ou pas, plus ou moins longues. Et divers alcools. Ces
15 différentes impuretés sont entraînées vers l'adsorbant à régénérer au début du chauffage.

En se basant sur l'analyse du CO₂ formé dans le réchauffeur pendant la période de non chauffage, l'effet prépondérant de la température a pu être mis en évidence à la fois sur la quantité formée et la vitesse de formation du CO₂. La température favorise aussi la formation des chaînes carbonées et des alcools. L'eau est présente dans toutes les analyses.

Ces réactions sont très importantes pour des températures de 220°C ou supérieure, modérée
20 autour de 200°C, faible à 175°C et en limite de détection au dessous de 150°C.

La mesure d'autres espèces que l'eau, en particulier du CO₂ à des teneurs de plusieurs dizaines de ppm, voire de centaines de ppm pour les températures les plus élevées ainsi que la présence d'alcools et d'hydrocarbures lourds permet d'exclure l'hypothèse de passage d'eau du
25 circuit vapeur vers le circuit gaz, explication couramment retenue jusqu'à ce jour pour expliquer la présence d'eau parfois découverte dans le gaz de régénération après chauffage.

Compte tenu de la très grande affinité du tamis moléculaire pour l'eau et les produits polaires, une partie de cette eau se piège sur l'adsorbant malgré le niveau de température élevé. Lors de la phase d'adsorption, une partie de cette eau est ensuite entraînée vers la boîte froide par le gaz
30 normalement épuré. Compte tenu de la température plus basse, de l'ordre de 40 à 45°C dans le cas de l'unité décrite plus haut, la teneur en équilibre avec l'adsorbant humidifié précédemment est très faible et se compte en dizaines de ppb. Cependant, il est possible avec ce type de teneur d'accumuler des kilogrammes d'impuretés dans la ligne d'échange et de détériorer au fil des jours les performances thermiques de l'appareil, voire de boucher à la longue la dite ligne
35 d'échange.

La description ci-dessus a trait à l'eau mais d'autres composés présentant une affinité pour le tamis moléculaire peuvent se comporter de la même manière tels les alcools et hydrocarbures lourds ou insaturés.

5 Une autre partie des impuretés introduites lors du chauffage est entraînée par le gaz chaud vers le côté entrée de l'adsorbent et pollue au passage la totalité du tamis. A l'équilibre, on a donc une unité avec un lit de tamis partiellement pollué avec de l'eau -ou d'autres impuretés- entrée côté production et des premières couches d'adsorbants probablement vieilles et/ou polluées par divers composés secondaires tels que ceux entraînés depuis les unités amont (amines..) ou par les produits de décomposition ou réaction de ces mêmes composés (acide
10 formique...). On peut avoir simultanément une dégradation dans le temps des performances globales de la dite épuration conduisant par exemple à réduire la durée de la phase d'adsorption pour éviter la sortie de pics de CO₂ et une pollution progressive et constante de la boîte froide par entraînement de traces d'eau et éventuellement de CO₂ formés dans le réchauffeur de régénération.

15 Dans le cadre de l'invention, on peut utiliser un réchauffeur à vapeur, un réchauffeur à fluide calorigène autre que la vapeur d'eau ou éventuellement un réchauffeur électrique pour chauffer le gaz de régénération. On utilise parfois deux réchauffeurs en série, un premier à vapeur basse pression ou à eau chaude suivi d'un réchauffeur électrique pour atteindre la température spécifiée. Le réchauffeur électrique ne peut être utilisé que périodiquement pour effectuer une
20 régénération plus poussée.

Dans le cas d'un réchauffeur à vapeur, on diminue la température de peau en baissant la pression de vapeur. Pour cela, une solution est d'équiper l'entrée de vapeur (50), au niveau du réchauffeur (80), d'une vanne automatique (17) permettant de contrôler la pression de condensation dans ledit réchauffeur (80). Selon cette forme de réalisation de l'invention, pendant
25 la phase de chauffage, c'est-à-dire lorsque le débit de régénération traverse le réchauffeur (80) – vanne (43) ouverte- le point de consigne de la vapeur est augmenté depuis une première valeur P1 jusqu'à sa valeur nominale Pch, supérieure à P1. Cette augmentation peut se faire directement ou par palier ou au moyen d'une rampe. Lorsque l'étape c) de chauffage du gaz de régénération est terminée, le point de consigne de la pression de la vapeur est ramené à sa valeur de "repos"
30 P1. Cette baisse du point de consigne peut se faire en une fois, par paliers ou par une rampe.

Dans le cas d'un réchauffeur à fluide calorigène, on diminue la température de peau en diminuant la température du fluide calorigène.

Enfin, dans le cas d'un réchauffeur électrique, il s'agira de diminuer la température de peau des éléments chauffants en utilisant les moyens de régulations de température classiques de l'échangeur.

5 Afin de limiter la formation d'impuretés dans le réchauffeur de régénération, seule la mesure de cette température de peau est significative. En effet, en cas de non circulation du gaz à réchauffer, la température en un point de mesure quelconque de ce gaz immobile n'est pas représentative de l'état thermique à l'intérieur du réchauffeur.

D'autres moyens peuvent être utilisés à la place d'une baisse de la température de peau ou en complément de cette dernière.

10 En effet, la baisse de la température de peau du réchauffeur quand celui-ci est à vapeur, ce qui est très généralement le cas, correspond à une diminution de la pression de la vapeur dans l'échangeur. Cette diminution peut être limitée par la pression nécessaire à l'évacuation des condensats. Des variations de température cycliques trop importantes pourraient également nuire à l'intégrité mécanique de l'échangeur au cours du temps.

15 Ces autres moyens permettent d'éviter que les différents constituants formés dans le réchauffeur à vapeur, pendant qu'il n'est pas en service (c'est-à-dire entre deux étapes i)), ne soient ensuite envoyés vers les adsorbants lorsque, en début de chauffage, le gaz de régénération est introduit à nouveau dans le réchauffeur ou bien permettent d'éviter ou de limiter la formation des dits constituants.

20 Ces moyens peuvent consister à purger le réchauffeur après l'étape e) -et avant le début de l'étape de chauffage c) suivante- et à évacuer le gaz vers la torche ou tout autre circuit pour lequel la présence des constituants créés en son sein ne constitue aucun problème particulier. Il s'agit de remplacer le gaz initial par un autre gaz. Pour cela, on peut mettre 1 à 5 fois le volume de gaz que peut contenir le réchauffeur. On notera qu'il est préférable de mettre plus d'une fois le
25 volume de gaz du réchauffeur car le remplacement s'effectue rarement sans mélange entre le gaz initial et le gaz de purge. Il est également possible de purger le réchauffeur du gaz qu'il contient en le dépressurant jusqu'en basse pression. On peut aussi mettre en œuvre ces deux moyens, successivement par exemple en dépressurant l'échangeur dans un premier temps et introduisant à nouveau du gaz pour le repressuriser.

30 D'autre part, cette purge, si elle n'a pas lieu juste avant l'étape de chauffage c) suivante, peut être suivie d'un balayage. Par balayage, on entend la mise en circulation d'un débit de gaz généralement plus faible que le débit de purge mais sur une période plus longue. En général, le débit de balayage est largement inférieur au débit du gaz chauffé à l'étape c).

Ce balayage ou cette purge peut se faire via les vannes 18 et 19 représentées sur la figure 1.
35 Ils peuvent se faire également par du gaz traversant la vanne 43 gardée ouverte ou seulement partiellement fermée et évacué via la vanne 19. Ce balayage ou cette purge peuvent se faire

conjointement avec la baisse du point de consigne de la température de peau (ou de la pression de la vapeur dans le cas d'un réchauffeur à vapeur) décrite précédemment.

On notera qu'un prélèvement du gaz au sein, en entrée ou en sortie de l'échangeur, telle une boucle rapide d'analyse, peut constituer un moyen de balayage entrant dans le cadre de la présente invention dès lors en particulier que le débit de gaz prélevé modifie la teneur en impuretés au niveau de l'échangeur. Cela peut se vérifier en modifiant d'un cycle sur l'autre, le débit de gaz prélevé ou la durée de la période d'analyse.

Cette purge et/ou ce balayage peut être réalisée à l'aide d'un gaz contenant également de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, en particulier par le gaz de régénération lui-même, ou par un gaz non susceptible de réagir au contact de la surface chaude des tubes ou des plaques d'échange. On appellera ce type de gaz un gaz non réactif. Ce gaz de purge peut-être de l'hydrogène, tel que produit par exemple par un PSA H₂, ou de l'azote ou du méthane. Ces fluides peuvent être prélevés sur un réseau à proximité (azote d'inertage par exemple) ou être un fluide de l'unité de séparation cryogénique.

Si on utilise comme gaz de purge le gaz à réchauffer lui-même, on effectuera cette purge préférentiellement juste avant de débiter l'étape d), c'est à dire juste avant d'envoyer du gaz chaud ayant traversé le réchauffeur vers l'adsorbeur à régénérer.

Dans le cas où l'on met en œuvre une purge du réchauffeur avec un gaz non réactif, cette purge peut s'effectuer par exemple juste après la fin de l'étape e) et être suivie d'un balayage avec ce même gaz non réactif, balayage qui peut s'effectuer pendant toute la durée comprise entre la fin de purge et la prochaine étape c).

A nouveau, cette purge ou balayage peut se faire conjointement avec une baisse du point de consigne de la pression de la vapeur.

Le réchauffeur-et/ou ses tubulures d'entrée / sortie- peut également être équipé d'un moyen de purge des liquides éventuellement formés entre deux étapes successives de chauffage pour faciliter leur évacuation.

Toutes ces opérations (purge, balayage, purge des liquides..) peuvent bien sûr être automatisées et faire partie intégrante du cycle de fonctionnement du procédé de purification ou de séparation selon l'invention.

Revendications

1. Procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant au moins une impureté, dans lequel périodiquement :

- 5 a) on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un premier adsorbant pour éliminer par adsorption au moins ladite impureté,
- b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé,
- c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d'un réchauffeur dont la température de peau T_2 est
- 10 supérieure à $150^\circ C$,
- d) on régénère l'adsorbant de l'étape a) à l'aide du gaz de régénération chauffé à l'étape c),
- e) on stoppe la circulation du gaz de régénération chauffé à l'étape c) sur l'adsorbant de l'étape a),

15 caractérisé en ce qu'après l'étape e) on met en œuvre au moins l'une des étapes supplémentaires suivantes :

- i) on diminue la température de peau du réchauffeur d'au moins $25^\circ C$ jusqu'à une température de peau T_1 ,
- ii) on effectue une purge du réchauffeur.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un réchauffeur électrique ou à fluide calorigène, en particulier à vapeur.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un réchauffeur à vapeur dont la pression de vapeur dans les étapes i) et/ou ii) est inférieure à la

25 pression de vapeur mise en œuvre dans l'étape de chauffage c).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'après l'étape e) on applique une pression de vapeur inférieure à 15 bar, de préférence inférieure à 8 bar, de préférence encore inférieure à 6 bar.

30

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape ii), on effectue un balayage du réchauffeur.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la purge et/ou le balayage sont réalisés à l'aide d'un gaz, en particulier une fraction du gaz à chauffer ou une fraction gazeuse de composition différente du gaz à chauffer réactive ou non-réactive.

5

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 ou 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre uniquement l'étape supplémentaire ii) et en ce que la purge est réalisée à l'aide du gaz à chauffer juste avant le début de la prochaine étape de chauffage c).

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre uniquement l'étape supplémentaire ii) suivie ou non d'un balayage et en ce que la purge et/ou le balayage sont réalisés à l'aide d'un gaz non-réactif..

15 9. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 8, caractérisé en ce que le gaz non-réactif est choisi parmi l'hydrogène, l'azote ou le méthane.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape ii) on effectue une purge des liquides formés dans le réchauffeur.

20 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle de CO dans le gaz de régénération chauffé à l'étape c) est inférieure à 2 bars absolus, préférentiellement inférieure à 1 bar absolu, encore préférentiellement égale ou inférieure à 0,5 bar absolu.

25 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz d'alimentation contient au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO).

30 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en hydrogène du gaz d'alimentation est comprise entre environ 30 et 75 % molaire et en ce que la teneur en monoxyde de carbone est comprise entre environ 25 et 60 % molaire.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz d'alimentation est obtenu par reformage à la vapeur, par oxydation partielle, par gazéification du charbon ou de résidus, ou par des procédés mixtes.

- 5 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz d'alimentation subit un prétraitement tel que lavage aux amines ou au méthanol avant d'être purifié.

1/1

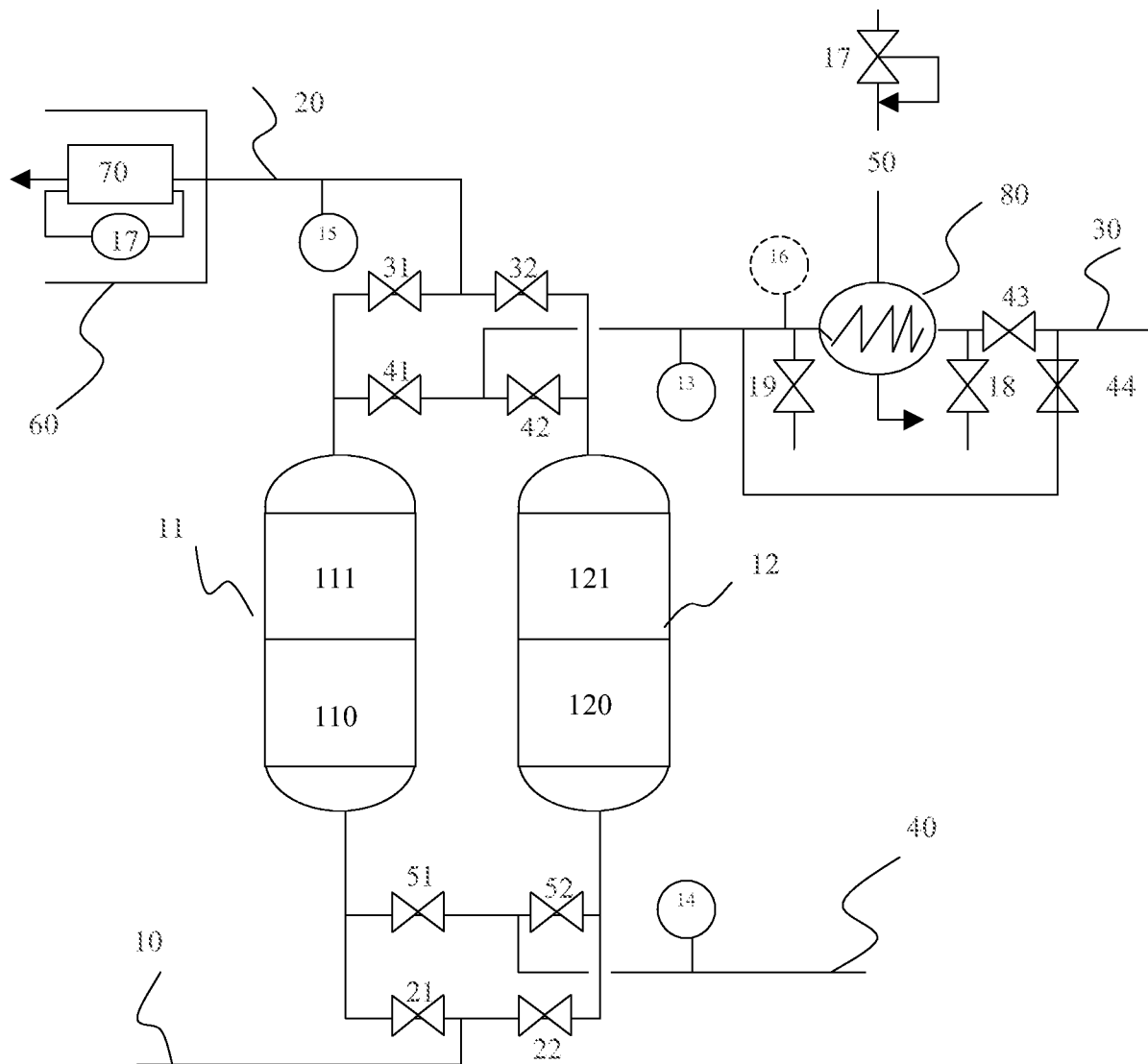


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/050049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/04

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)
B01D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/034765 A (LINDE AG [DE]; BENKMANN CHRISTIAN [DE]; GERHARDS HANS-JUERGEN [DE]; GR) 6 April 2006 (2006-04-06) cited in the application page 2, lines 1-8; claims 1,3	1-15
A	EP 0 862 937 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 9 September 1998 (1998-09-09) the whole document	1-15
A	FR 2 856 607 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 31 December 2004 (2004-12-31) the whole document	1-15
A	US 5 897 686 A (GOLDEN TIMOTHY CHRISTOPHER [US] ET AL) 27 April 1999 (1999-04-27) the whole document	1-15
	----- -/--	

☒ 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 document 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

23 juillet 2008

Date of mailing of the international search report

31/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No:
PCT/FR2008/050049

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 233 038 A (TAO JOHN C) 11 November 1980 (1980-11-11) the whole document -----	1-15
A	FR 2 805 531 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 31 August 2001 (2001-08-31) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050049

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006034765	A	06-04-2006	DE 102004046343 A1 EP 1848522 A1	30-03-2006 31-10-2007
EP 0862937	A2	09-09-1998	CA 2230746 A1 CN 1198358 A DE 69815171 D1 DE 69815171 T2 ES 2195274 T3 JP 11000518 A US 5846295 A	07-09-1998 11-11-1998 10-07-2003 11-12-2003 01-12-2003 06-01-1999 08-12-1998
FR 2856607	A1	31-12-2004	CN 1812827 A EP 1638669 A1 WO 2005000447 A1 JP 2007516059 T US 2006254420 A1	02-08-2006 29-03-2006 06-01-2005 21-06-2007 16-11-2006
US 5897686	A	27-04-1999	NONE	
US 4233038	A	11-11-1980	NONE	
FR 2805531	A1	31-08-2001	AU 3574401 A CN 1406207 A EP 1259458 A1 WO 0162662 A1 JP 2003531795 T US 2003009943 A1	03-09-2001 26-03-2003 27-11-2002 30-08-2001 28-10-2003 16-01-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/050049

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01D53/04

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)

B01D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2006/034765 A (LINDE AG [DE]; BENKMANN CHRISTIAN [DE]; GERHARDS HANS-JUERGEN [DE]; GR) 6 avril 2006 (2006-04-06) cité dans la demande page 2, ligne 1-8; revendications 1,3	1-15
A	EP 0 862 937 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 9 septembre 1998 (1998-09-09) le document en entier	1-15
A	FR 2 856 607 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 31 décembre 2004 (2004-12-31) le document en entier	1-15
A	US 5 897 686 A (GOLDEN TIMOTHY CHRISTOPHER [US] ET AL) 27 avril 1999 (1999-04-27) le document en entier	1-15
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

23 juillet 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/07/2008

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gruber, Marco

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050049

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	US 4 233 038 A (TAO JOHN C) 11 novembre 1980 (1980-11-11) le document en entier -----	1-15
A	FR 2 805 531 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 31 août 2001 (2001-08-31) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050049

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006034765	A	06-04-2006	DE 102004046343 A1	30-03-2006
			EP 1848522 A1	31-10-2007
EP 0862937	A2	09-09-1998	CA 2230746 A1	07-09-1998
			CN 1198358 A	11-11-1998
			DE 69815171 D1	10-07-2003
			DE 69815171 T2	11-12-2003
			ES 2195274 T3	01-12-2003
			JP 11000518 A	06-01-1999
			US 5846295 A	08-12-1998
FR 2856607	A1	31-12-2004	CN 1812827 A	02-08-2006
			EP 1638669 A1	29-03-2006
			WO 2005000447 A1	06-01-2005
			JP 2007516059 T	21-06-2007
			US 2006254420 A1	16-11-2006
US 5897686	A	27-04-1999	AUCUN	
US 4233038	A	11-11-1980	AUCUN	
FR 2805531	A1	31-08-2001	AU 3574401 A	03-09-2001
			CN 1406207 A	26-03-2003
			EP 1259458 A1	27-11-2002
			WO 0162662 A1	30-08-2001
			JP 2003531795 T	28-10-2003
			US 2003009943 A1	16-01-2003