

(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 2011/061056 A1**

(43) Date de la publication internationale  
26 mai 2011 (26.05.2011)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :  
*B01D 53/04* (2006.01) *C01B 3/56* (2006.01)  
*B01D 53/047* (2006.01) *B01D 51/10* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2010/066770

(22) Date de dépôt international :  
4 novembre 2010 (04.11.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0958170 19 novembre 2009 (19.11.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE 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) : **MONEREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). **FUENTES, François** [FR/FR]; 21, Avenue Maurice Berteaux, F-78110 Le Vesinet (FR). **CARRIERE, Céline** [FR/FR]; 39, rue du Port, F-94130 Nogent Sur Marne (FR). **GROVER,**

**Bhadra, S.** [US/US]; 6526 Wexford Tr., Sugar Land, Texas 77479 (US). **CHEN, Yudong** [US/US]; 3253 Logan Lane, Garnet Valley, Pennsylvania 19060 (US). **KOSURI, Madhava, R.** [IN/US]; 2405 Ashkirk Drive, Newark, Delaware 19702 (US).

(74) Mandataire : **BEROUD, Amandine**; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

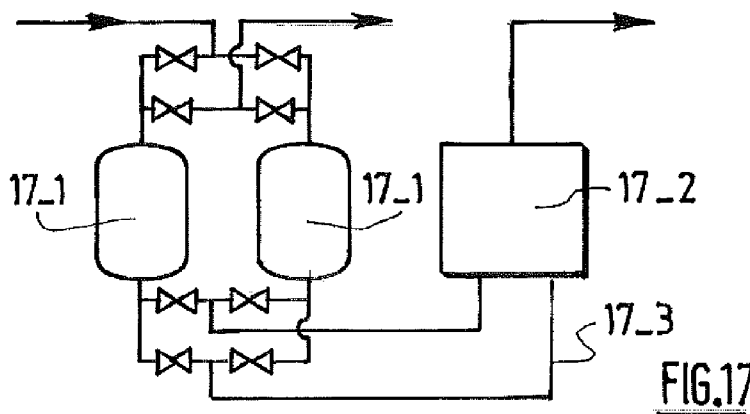
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PURIFYING A GAS FLOW IMPLEMENTING A CONTACTOR HAVING PARALLEL PASSAGES WHILE MAINTAINING THE PERFORMANCE THEREOF

(54) Titre : PROCÉDE DE PURIFICATION D'UN FLUX GAZEUX METTANT EN ŒUVRE UN CONTACTEUR A PASSAGES PARALLELES PRESENTANT UNE CONSERVATION DE SES PERFORMANCES



(57) Abstract : The invention relates to a method for purifying a gas flow including at least a first compound selected from the compounds of a first group including water, ammonia, aromatics, alkane-, alkene-, or alkyne-type hydrocarbons containing at least 5 carbon atoms, aldehydes, ketones, halogen hydrocarbons, hydrogen sulfide, hydrogen chloride, and at least second and third compounds selected from the compounds of a second group including helium, nitrogen, oxygen, argon, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrocarbons lower than C5, wherein said method comprises a variable-pressure adsorption (PSA) implementing at least one main adsorber (17-2) comprising at least one contactor having parallel passages, characterized in that said first compound is at least partially stopped upstream (17-1) from said main adsorber.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/061056 A1



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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

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

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

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

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

---

Procédé de purification d'un flux gazeux comprenant au moins un premier composé choisi parmi les composés du premier groupe formé par l'eau, l'ammoniac, les aromatiques, les hydrocarbures de type alcane, alcène ou alcyne comportant au moins 5 atomes de carbones, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures halogènes, le sulfure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et au moins un deuxième et un troisième composés choisis parmi les composés du deuxième groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'argon, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures inférieures à C5, par adsorption à pression variable (PSA), mettant en oeuvre au moins un adsorbent principal (17-2) comprenant au moins un contacteur à passages parallèles, caractérisé en ce que le premier composé est au moins partiellement arrêté à l'amont (17-1) dudit adsorbent principal.

**Procédé de purification d'un flux gazeux mettant en œuvre un contacteur à passages parallèles présentant une conservation de ses performances**

5 L'invention se rapporte à un procédé de purification d'un flux gazeux comprenant au moins un premier composé choisi parmi les composés du premier groupe formé par l'eau, l'ammoniac, les aromatiques, les hydrocarbures de type alcane, alcène ou alcyne C5+, c'est-à-dire comportant au moins 5 atomes de carbones, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures halogénés, le sulfure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et au moins un  
10 deuxième et un troisième composés choisis parmi les composés du deuxième groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'argon, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures inférieures à C5, par adsorption à pression variable (PSA), mettant en œuvre au moins un adsorbent principal comprenant au moins un contacteur à passages parallèles.

15 L'adsorption est un phénomène physique de plus en plus utilisé industriellement pour séparer ou épurer des flux gazeux.

Par exemple, l'adsorption est utilisée classiquement pour sécher des flux gazeux divers, en particulier l'air, le gaz naturel, pour la production d'hydrogène, pour la production d'oxygène et/ou d'azote à partir d'air atmosphérique, pour capturer de  
20 nombreux constituants d'effluents variés avant leur utilisation dans un procédé aval ou leur mise à l'évent comme les VOC, des oxydes d'azote, du mercure...

Les procédés mis en œuvre sont soit à charge perdue (on parle alors généralement de lit de garde) soit régénérables. La régénération s'effectue soit par baisse de pression soit par augmentation de la température. On peut aussi coupler ces deux effets. On parle  
25 respectivement de PSA (pressure swing adsorption = adsorption à pression modulée), TSA (temperature swing adsorption = adsorption à température modulée), PTSA (adsorption à pression et température modulée).

Lorsque la régénération d'un PSA s'effectue sous vide, on utilise généralement le sigle VSA (vacuum swing adsorption).

30 Par la suite, et sauf application particulière, nous n'utiliserons, par souci de simplicité que les termes PSA et TSA pour décrire tous ces procédés d'adsorption

comportant une étape de régénération in situ suivant que l'effet prépondérant utilisé pour régénérer l'adsorbant soit la pression ou la température..

L'adsorbant utilisé se présente généralement sous forme de particules dont on remplit un adsorbeur. Ces particules peuvent se trouver sous forme de granulés, de bâtonnets, de billes, de concassés. Les dimensions caractéristiques de ces particules vont généralement de 0.5 mm à 5mm.

Les particules les plus petites permettent d'améliorer la cinétique d'adsorption et par là l'efficacité du procédé mais en contre partie elles créent sur la phase fluide des pertes de charge importantes.

Pour contrebalancer cet effet, on utilise des adsorbeurs présentant une grande section de passage au fluide tels que les adsorbeurs cylindriques à axe horizontal ou les adsorbeurs radiaux.

Cependant, lorsqu'on veut aller plus loin dans l'amélioration de la perte de charge et/ ou de la cinétique, cette technologie conduit à des géométries d'adsorbeurs non industrielles.

C'est par exemple le cas lorsqu'on veut traiter d'importants débits gazeux en basse pression comme pour la capture du CO<sub>2</sub> dans des effluents à pression atmosphérique ou lorsqu'on veut réaliser des cycles rapides, en particulier des cycles PSA.

Dès 1996, Ruthven et Tharon –in Gas Sep. Purif. Vol. 10, p.63- montrent qu'une telle amélioration peut être obtenue en utilisant des contacteurs à passages parallèles. Il s'agit de système dans lequel le fluide passe dans des canaux dont les parois contiennent de l'adsorbant.

L'utilisation de ce type de contacteur permet d'accélérer les cycles et donc d'augmenter la productivité.

Un inconvénient à ce gain est un risque de pollution accru pour l'adsorbant. Le document FR 2 800 297 traite de cet aspect en se référant aux entrées d'humidité qui concernent des quantités de plus en plus faibles de tamis au fur et à mesure de l'amélioration des cycles. L'article « PSA technology hits the fast lane ; Fast cycle technology promises to reduce the size and costs of PSA gas separation equipment » de Matt Babicki et tiré du site internet chemicalprocessing.com traite des PSA H<sub>2</sub> à contacteurs et à cycle rapide. Le chapitre « Not Perfect » de cet article explique aussi que la

faible quantité d'adsorbant mise en jeu rend le PSA plus vulnérable à la contamination par les liquides (eau, hydrocarbures) et recommande un dimensionnement soigné du séparateur liquide-gaz à l'amont du PSA pour éviter tout entrainement et par là toute contamination. Des matériaux améliorés utilisés dans les contacteurs, matériaux non dévoilés, peuvent également éviter cette contamination.

La suppression des entrées d'humidité aide bien sûr à maintenir l'efficacité dans le temps dès lors que sont utilisés des adsorbants sensibles à l'eau. Les solutions sont classiques et vont du renforcement des étanchéités, de l'emploi de gaz de barrage sec, de fuites vers l'extérieur contrôlées pour éviter toute entrée d'eau dans le système. En cas d'arrêt de l'unité, il est également prévu une légère pressurisation de l'unité, avec une fuite minime éventuelle, dans le même but et éventuellement pour éviter la migration d'impuretés de l'entrée vers la sortie du contacteur.

Il s'avère que ces précautions ne sont généralement pas suffisantes et que malgré leur emploi, l'efficacité du système chute rapidement dans un certain nombre de cas.

Dans une unité classique, c'est-à-dire une unité ne comprenant pas de contacteur à passages parallèles et présentant un temps d'étape supérieur à 30 secondes généralement, il est courant d'encadrer la durée d'une étape par une valeur minimale et une valeur maximale et de calculer la durée de l'étape en cours en fonction des conditions opératoires, en particulier du débit. En cas de problème, de nombreuses régulations et/ou sécurités peuvent intervenir pour corriger le défaut ou mettre l'unité en sécurité. Les temps de réponse sont de l'ordre de la seconde, c'est-à-dire quelques pourcent du temps d'étape. Cela peut se traduire par le fait qu'on entre par exemple 3% de gaz en plus que prévu dans le design, c'est-à-dire aussi 3% d'impuretés en plus.

Inversement, dans le cas d'unités PSA à contacteurs à passages parallèles, lorsqu'on parle de quelques secondes, voire de fractions de seconde, le moindre dérèglement du cycle va conduire à introduire plusieurs dizaines de pourcent d'impuretés en plus, voire plusieurs fois la quantité nominale.

A partir d'une telle situation, difficilement évitable avec des organes de contrôle industriels standards, on peut constater des évolutions totalement différentes des performances des unités. Après une pollution temporaire de la production pendant quelques

cycles, certaines unités vont retrouver leurs performances d'origine alors que d'autres ne vont pas récupérer ces performances initiales.

Il apparaît que la séquence des adsorbants vis-à-vis des impuretés joue un rôle primordial pour expliquer cet effet. En effet, l'optimisation des cycles PSA conduit au système suivant : à une impureté correspond au moins un adsorbant. Lors d'un incident du type décrit ci-dessus, dans un PSA classique, l'impureté ne sortira pas de sa zone d'adsorption ou au pire débordera sur la zone suivante. Dans le cas d'un PSA comprenant un contacteur à passages parallèles, l'impureté ira s'adsorber au minimum dans la couche suivante et très probablement dans plusieurs des couches suivantes.

10 Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé de purification d'un flux gazeux mettant en œuvre un PSA comprenant au moins un contacteur à passages parallèles et dont l'intégrité des performances initiales est préservée.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de purification d'un flux gazeux comprenant au moins un premier composé choisi parmi les composés du premier groupe formé par l'eau, l'ammoniac, les aromatiques, les hydrocarbures de type alcane, alcène ou alcyne comportant au moins 5 atomes de carbones, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures halogénés, le sulfure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et au moins un deuxième et un troisième composés choisis parmi les composés du deuxième groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'argon, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures inférieures à C5, par adsorption à pression variable (PSA), mettant en œuvre au moins un adsorbant principal (17-2) comprenant au moins un contacteur à passages parallèles, caractérisé en ce que :

- le premier composé est au moins partiellement arrêté par une unité TSA (17-1) placée en amont dudit adsorbant principal (17-2), et
- 25 - l'adsorbant principal suit un cycle de pression comprenant une phase d'adsorption de durée inférieure à 15 secondes, et une phase de régénération dans laquelle le gaz résiduaire est soutiré de l'adsorbant principal.

De préférence au moins une partie du gaz résiduaire est comprimée en vue d'une utilisation ultérieure.

Notons que si le gaz résiduaire est enrichi en CO<sub>2</sub>, sa compression nécessite qu'il soit sec afin d'éviter les problèmes de corrosion. Le TSA placé en amont permet de résoudre ce problème.

La figure 15 représente de façon schématique un dispositif permettant la mise en œuvre du procédé de purification selon l'invention. Dans les figures 16 à 18, l'adsorbant principal est également représenté aux références 16-2, 17-2 et 18-2.

Les figures 1 à 7 représentent schématiquement, de manière non exhaustive, les différents types de contacteurs à passages parallèles. En effet, les contacteurs peuvent comprendre des canaux de différentes formes et de dimensions différentes. On distingue alors :

- les canaux rectangulaires d'épaisseur  $e_p$  faible par rapport à leur largeur  $l$ , c'est à dire avec  $l$  supérieur à  $10 e_p$  (figure 1);
- les canaux essentiellement carrés ou rectangulaires mais avec  $e_p$  dans le même ordre de grandeur que la largeur  $l$  (figure 2) ;
- les canaux de forme intermédiaire, avec la grande dimension dans un rapport 1.5 à 10 par rapport à la petite dimension (ellipse, rectangle...)
- les canaux disposés en couronnes circulaires (figure 3) ;
- les canaux disposés en hélice (figure 4) ;
- les canaux circulaires (figure 5).

Le fluide peut également circuler dans l'espace libre laissé par des parois solides présentés sous forme de cylindres ou fibres (figure 6). Les parois solides peuvent également avoir la configuration « garnissage » comme utilisée en distillation (figure 7). Dans ce dernier cas, il est possible d'utiliser toutes les possibilités géométriques relatives aux dits garnissages en jouant sur les angles de pliage, l'orientation des passages par rapport à la verticale (contacteur supposé vertical), les dimensions des canaux...

De nombreuses configurations sont possibles car la géométrie des canaux est variée (triangle, trapèze, ellipse...). De façon générale, dans tous ces types de contacteurs, susceptibles d'être utilisés dans le cadre de l'invention, le fluide qui est préférentiellement un flux gazeux, circule dans des canaux présentant peu (ou pas) d'obstacle à l'écoulement et l'adsorbant est situé –ou constitue- la paroi des dits canaux.

A titre d'exemple, les documents EP 1 413 348, EP 1 121 981 et WO 2005/094987 décrivent des contacteurs à passages parallèles

De manière générale, les contacteurs à passages parallèles sont préférés à la solution classique des lits de particules dès lors que les effets d'une diminution de la perte de charge  
5 deviennent prépondérants et permettent de compenser le surcoût probable lié à l'adoption du nouveau type d'adsorbeur.

La réalisation du contacteur lui-même, et plus particulièrement de l'ensemble support –paroi, se fait suivant diverses techniques qui peuvent par exemple se classer selon la façon dont l'adsorbant est intégré à la paroi.

10 Dans le cas de « monolithe », l'adsorbant, éventuellement mélangé à un liant constitue directement la paroi des canaux (Figure 8).

Dans le cas plus général d'adsorbant « supporté », l'adsorbant (110) est fixé sur un support (111), par exemple une feuille métallique, L'adhésion à la paroi peut se faire par l'intermédiaire du liant de l'adsorbant (dont le rôle est alors double : agglomération des  
15 micro particules d'adsorbants entre elles et fixation à la paroi) comme illustré dans la Figure 9 ou via une colle (120) spécifique (Figure 10). Le support aura généralement été traité pour faciliter l'adhésion, il peut être poreux par nature (membrane, tissu...); de nombreux matériaux peuvent être utilisés tels que des polymères, des céramiques, des métaux, du papier...

20 Le support de l'adsorbant peut être plié (avant ou après dépôt de la couche adsorbante) et cette feuille pliée elle-même enroulée autour d'un axe central. La figure 3 du document US 5 771 707 montre un tel arrangement. Dans le cas de plis de forme essentiellement triangulaire, la hauteur du triangle et sa base seront généralement comprises entre 0.5 et 5 mm.

25 L'adsorbant peut également être emprisonné. On trouve également deux sous groupes pour cette technique : « l'emprisonnement » peut être homogène, c'est-à-dire que les particules d'adsorbants (130) sont immobilisées par un réseau de fibres (131) fines et denses qui occupent tout le volume de la paroi (Figure 11). Un adhésif peut être ajouté pour renforcer la fixation. L'emprisonnement de particules d'adsorbant dans des réseaux de  
30 fibres a été utilisé dans la fabrication de masque à gaz. On notera cependant que dans ce

dernier cas, l'air respiré traversait le milieu adsorbant alors que dans le cas envisagé ici, le flux gazeux longe la paroi contenant l'adsorbant.

Selon un autre mode de réalisation, les particules d'adsorbants (140) sont maintenues entre 2 parois (141,142) poreuses au fluide (Figure 12). Dans ce cas également,  
5 un liant et /ou une colle peuvent être ajoutés pour améliorer si nécessaire le maintien des particules entre les parois poreuses.

Ces parois peuvent être de type métallique, polymères ...Elles sont choisies de façon à pouvoir simultanément contenir les particules d'adsorbants et ne pas créer de résistance significative à la diffusion des molécules.

10 A titre d'exemple, les documents US 7 300 905 et US 5 120694 décrivent de façon non exhaustive ces technologies.

La Figure 13 représente la cellule de base, c'est-à-dire le plus petit élément qui permet de décrire la géométrie d'un contacteur à passage parallèle.

De gauche à droite, on trouve le canal (20), dans lequel circule le flux gazeux,  
15 d'épaisseur totale 2 epf, la membrane poreuse maintenant l'adsorbant (21) d'épaisseur epm, la couche d'adsorbant (22) d'épaisseur epads, une couche adhésive (23) d'épaisseur epc et la feuille support (24) d'épaisseur totale 2 eps. La cellule de base a donc pour dimension  $epf+epm+epads+epc+eps$ . Les ordres de grandeurs de ces épaisseurs sont par exemple :

- De 50microns à 3mm pour le canal, mettons 2 epf = 150microns
- 20 • De 10 à 100 microns pour la membrane poreuse, si elle existe, mettons 25 microns
- De 20 microns à 3mm pour la couche d'adsorbants, mettons 50 microns
- De 5 à 500 microns pour la couche adhésive , si elle existe, mettons 10 microns
- De 5 microns à 1mm pour la feuille support, si elle existe , mettons 2 eps= 100 microns.

25 La cellule de base aurait donc dans l'exemple une épaisseur de 210 microns (75+25+50+10+50)

Chacune de ces couches est caractérisée par une série de propriétés physiques :

- la feuille support par sa densité, sa capacité calorifique, sa conductibilité thermique, éventuellement sa porosité ;
- 30 - de même la couche adhésive par sa densité, sa capacité calorifique, sa conductibilité thermique, éventuellement sa porosité ;

- la couche d'adsorbant par sa porosité totale, par la taille moyenne des macro pores, par la densité des particules d'adsorbants, éventuellement leur dimension, leur porosité interne, sa capacité calorifique, sa conductibilité thermique ainsi que par les isothermes d'adsorption et de co-adsorption liant l'adsorbant et les molécules présentes dans le flux gazeux ;

- 5 - la membrane par sa porosité totale, le diamètre moyen des pores, la capacité calorifique, la densité, la conductibilité thermique, la rugosité côté paroi fluide.

La figure 14 représente un exemple d'adsorbeur comprenant un contacteur à passages parallèles. Le contacteur cylindrique (1) est logé dans une enveloppe métallique (2) comprenant un fond inférieur et un fond supérieur avec des ouvertures pour le passage du flux gazeux. Le contacteur repose sur le fond inférieur de l'enveloppe (4). Des diffuseurs (3) en partie supérieure et inférieure la bonne distribution des flux gazeux entrant et sortant. L'étanchéité au niveau de la paroi interne de l'enveloppe (4), pour éviter un passage préférentiel du flux gazeux à cet endroit, est réalisée par la simple pression du contacteur préalablement roulé sur la paroi de l'enveloppe. Si nécessaire, cette étanchéité peut être améliorée par un quelconque des moyens connus (joints, soudure, collage...)

En résumé, par contacteur à passages parallèles, on entend un dispositif dans lequel le fluide passe dans des canaux dont les parois contiennent de l'adsorbant. Le fluide circule dans des canaux essentiellement libres d'obstacles, ces canaux permettant au fluide de circuler d'une entrée à une sortie du contacteur. Ces canaux peuvent être rectilignes reliant directement l'entrée à la sortie du contacteur ou présenter des changements de direction. Au cours de sa circulation, le fluide est en contact avec au moins un adsorbant présent au niveau des dites parois.

Selon le cas, l'adsorbeur selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 25 - on récupère en sortie de l'adsorbeur principal un flux enrichi en deuxième composé et appauvri en troisième composé ;
- l'adsorbeur principal suit un cycle de pression dont la durée d'adsorption est inférieure à 30 secondes, préférentiellement comprise entre 2 et 15 secondes ; on parlera dans ce cas de PSA rapide.
- 30 - l'adsorbeur principal suit un cycle de pression comprenant une phase d'adsorption de durée inférieure à 5 secondes, et une phase de régénération dans laquelle le gaz résiduaire

est soutiré de l'adsorbeur principal, et on recycle une partie variable dudit gaz résiduaire du côté alimentation de l'adsorbeur principal. On parlera dans ce cas de PSA super-rapide. En effet, grâce au recyclage, la durée de la phase d'adsorption peut être sensiblement plus courte que la durée nécessaire pour obtenir l'efficacité maximale que l'on peut attendre de ce type d'unité. La durée d'adsorption est généralement comprise entre 0,1 à 5 secondes.

5 - le premier composé est au moins partiellement arrêté par une unité d'adsorption (17-1) ou une membrane de perméation (16-1) placée en amont dudit adsorbeur principal (figures 16 et 17);

10 - l'unité d'adsorption (17-1) est choisie parmi un lit de garde à charge renouvelable, une unité TSA, une unité PSA présentant un temps d'adsorption supérieur à 15 secondes, ou une unité PSA (18-1) comprenant un contacteur à passages parallèles, combinée à un lit de garde (18-3) (figures 17 et 18);

15 - l'unité d'adsorption est régénérée ou la membrane de perméation est éluee par un flux (17-3 ou 16-3) issu de l'adsorbeur principal ou par un flux extérieur à l'adsorbeur principal ;

20 - l'adsorbeur principal comprend au moins deux contacteurs à passages parallèles disposés en série. L'utilisation de contacteurs à passages parallèles disposés en série permet de traiter de grandes quantités de fluide, en particulier des flux gazeux de plusieurs centaines ou plusieurs milliers de Nm<sup>3</sup>/h et/ou d'obtenir des produits de pureté très élevée (99.9% par exemple) ;

- le deuxième composé est de l'hydrogène ou du CO<sub>2</sub> ;

- le deuxième composé est de l'hydrogène, le troisième composé est choisi parmi le dioxyde de carbone, le méthane, le monoxyde de carbone et l'azote, et on récupère en sortie de l'adsorbeur principal un flux enrichi en hydrogène et appauvri en troisième composé.

25 Les adsorbants susceptibles d'être utilisés dans les contacteurs à passages parallèles sont ceux utilisés dans les unités de séparation ou purification de flux gazeux classiques. Le choix dépend de l'application. Il est possible dans un même contacteur d'utiliser successivement plusieurs adsorbants différents. On pourra citer les gels de silice, l'alumine activée éventuellement dopée, les charbons actifs, les zéolites de type divers (3A, 4A, 5A, type X, LSX, Y etc. éventuellement échangées...), les adsorbants à charpente métallo-  
30 organique (MOF....) Les zéolites sont généralement utilisées sous forme de microcristaux,

voire de nano cristaux selon les procédés de synthèse. D'autres adsorbants, par exemple les charbons actifs, peuvent être concassés pour obtenir des particules de l'ordre du micron.

Néanmoins, un moyen supplémentaire pour limiter le problème de diminution des performances initiales de l'adsorbant principal est de choisir des adsorbants ne présentant pas une trop grande affinité pour les constituants présents. En effet, si les adsorbants des couches supérieures à celle où ladite impureté devait normalement être arrêtée présente une trop grande affinité pour cette dernière, le PSA pourra ne pas se régénérer par simple effet de pression.

Il est possible par exemple d'utiliser du gel de silice, de l'alumine activée et/ou du charbon dans un PSA CO<sub>2</sub> à la place du tamis moléculaire 13X. On pourra perdre au plus quelques pourcents au niveau des performances mais la solution sans tamis sera beaucoup plus robuste. On pourra utiliser des PSA H<sub>2</sub> avec comme adsorbant du charbon actif ou gel de silice / charbon actif en lieu et place des multi-couches très spécialisées.

La figure 19 illustre en particulier la disposition de trois contacteurs en série dans un adsorbant. Les trois contacteurs (10), (11) et (12) sont superposés dans une même enveloppe (4) comportant un fond inférieur et un fond supérieur équipés d'ouvertures d'entrée/sortie des flux gazeux. Des déflecteurs ou diffuseurs (15) permettent en partie inférieure et supérieure la bonne distribution du flux gazeux. Des distributeurs intermédiaires (16) permettent de récupérer les flux sortant d'un contacteur et de les redistribuer de façon homogène dans le suivant. Ces distributeurs (16) peuvent être des pièces d'équipement particulières faisant transition entre deux contacteurs et faisant en sorte de ne pas boucher les canaux dévolus aux fluides. Il peut notamment s'agir de caillebotis, grille métallique, croisillon et de façon plus générale d'espaceur ne présentant pas de résistance à l'écoulement du fluide. D'autre part, les extrémités d'au moins un contacteur peuvent être adaptées afin de faciliter l'écoulement du fluide entre les contacteurs. Cette adaptation peut consister à échancreur par exemple le dernier centimètre du support afin de créer une zone de passage importante pour le fluide qui pourra ainsi se redistribuer plus aisément dans le second contacteur. Une autre solution peut consister à rendre solitaire chacun des contacteurs avec la paroi de l'enveloppe externe en laissant par exemple un jeu (espace libre) entre contacteurs.

Les trois contacteurs peuvent être identiques ou au contraire, il est possible d'utiliser cette invention pour singulariser au moins un contacteur et l'adapter aux conditions opératoires se trouvant à ce niveau de l'adsorbeur. Concernant cette modification, il peut s'agir d'un autre type d'adsorbant, d'une modification de l'épaisseur

5 de la couche adsorbante, de la section de passage, etc....

Revendications

1. Procédé de purification d'un flux gazeux comprenant au moins un premier composé  
5 choisi parmi les composés du premier groupe formé par l'eau, l'ammoniac, les  
aromatiques, les hydrocarbures de type alcane, alcène ou alcyne comportant au moins 5  
atomes de carbones, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures halogénés, le sulfure  
d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et au moins un deuxième et un troisième composés  
10 choisis parmi les composés du deuxième groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, l'azote,  
l'oxygène, l'argon, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures  
inférieures à C5, par adsorption à pression variable (PSA), mettant en œuvre au moins un  
adsorbent principal (17-2) comprenant au moins un contacteur à passages parallèles,  
caractérisé en ce que :
- le premier composé est au moins partiellement arrêté par une unité TSA (17-1) placée en  
15 amont dudit adsorbent principal (17-2), et
  - l'adsorbent principal suit un cycle de pression comprenant une phase d'adsorption de  
durée inférieure à 15 secondes, et une phase de régénération dans laquelle le gaz résiduaire  
est soutiré de l'adsorbent principal.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on récupère en sortie de  
l'adsorbent principal un flux enrichi en deuxième composé et appauvri en troisième  
composé.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'adsorbent principal  
25 suit un cycle de pression dont la durée d'adsorption est comprise entre 2 et 15 secondes.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'adsorbent principal  
suit un cycle de pression comprenant une phase d'adsorption de durée inférieure à 5  
secondes, et une phase de régénération dans laquelle le gaz résiduaire est soutiré de  
30 l'adsorbent principal, et on recycle une partie variable dudit gaz résiduaire du côté  
alimentation de l'adsorbent principal.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'adsorbeur principal comprend au moins deux contacteurs à passages parallèles disposés en série.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le deuxième composé est de l'hydrogène ou du CO<sub>2</sub>.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le deuxième composé est de l'hydrogène, le troisième composé est choisi parmi le dioxyde de carbone, le  
10 méthane, le monoxyde de carbone et l'azote, et on récupère en sortie de l'adsorbeur principal un flux enrichi en hydrogène et appauvri en troisième composé.

1/4

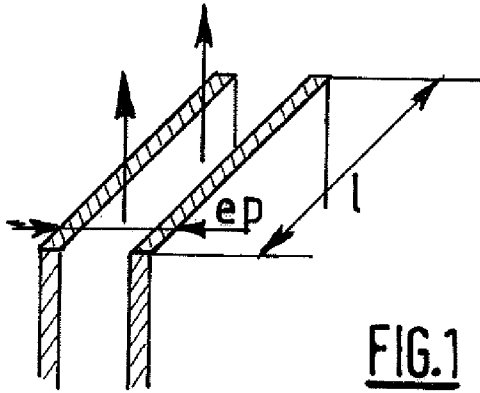


FIG. 1

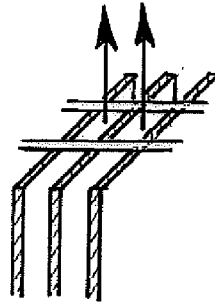


FIG. 2

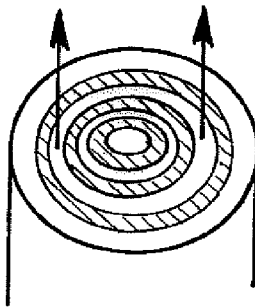


FIG. 3

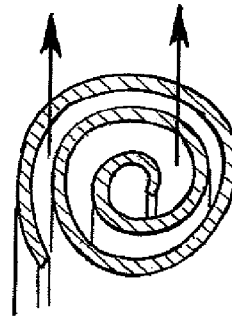


FIG. 4

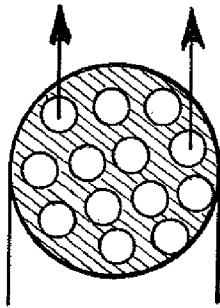


FIG. 5

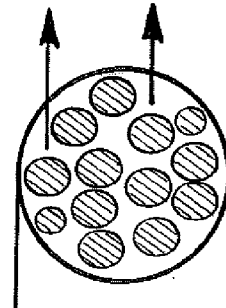


FIG. 6

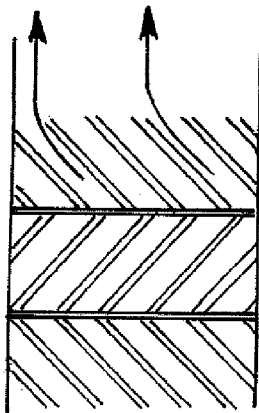


FIG. 7

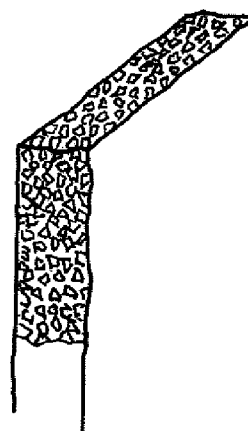


FIG. 8

2/4

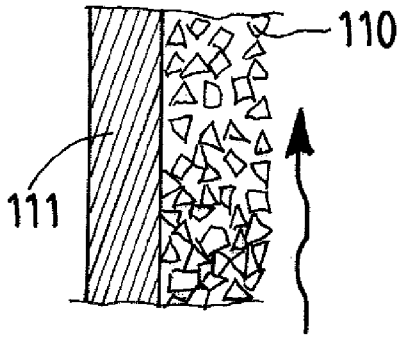


FIG. 9

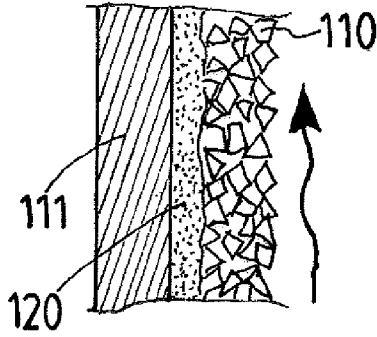


FIG. 10

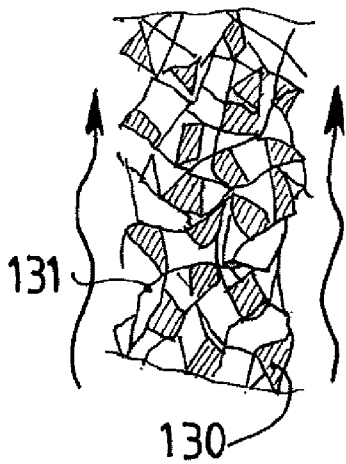


FIG. 11

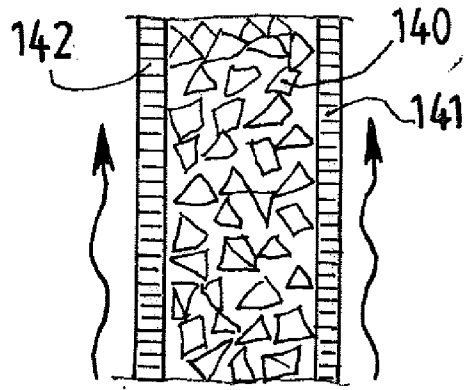


FIG. 12

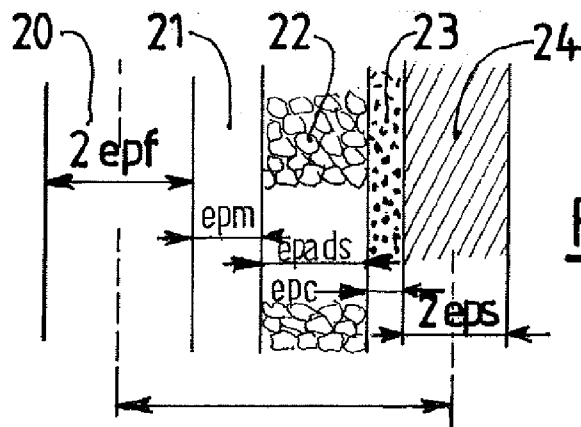


FIG. 13

3/4

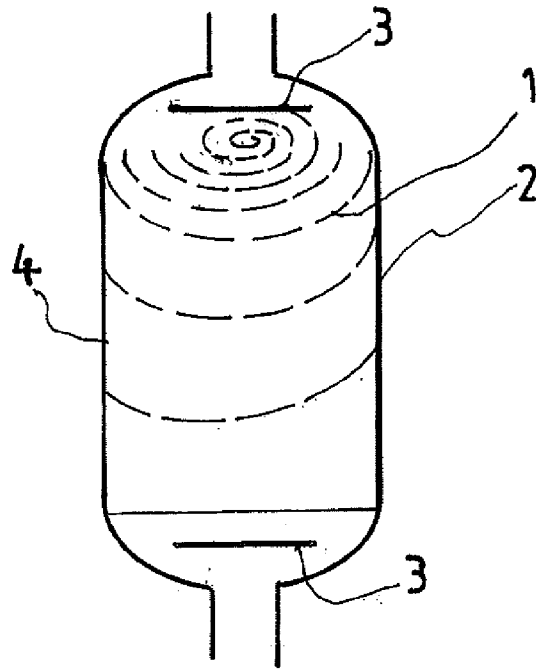


FIG. 14

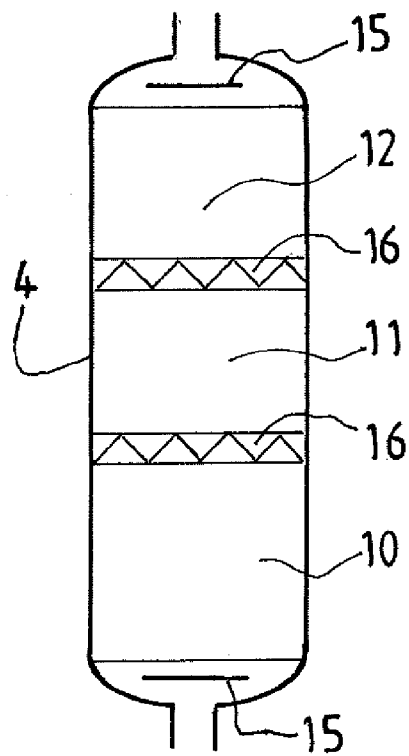


FIG. 19

4/4

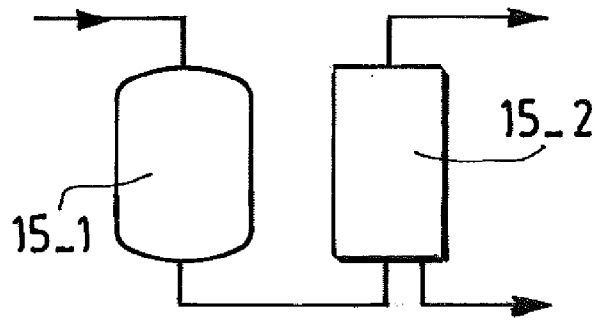


FIG.15

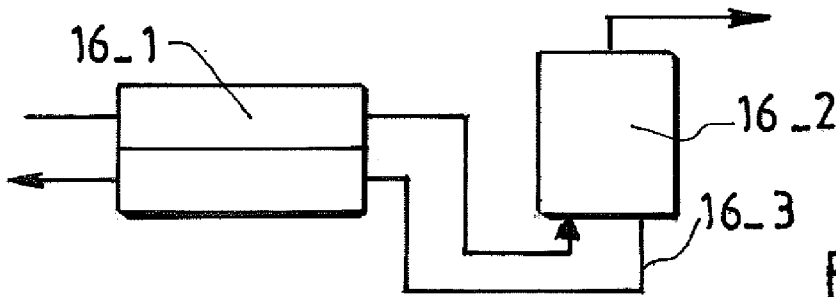


FIG.16

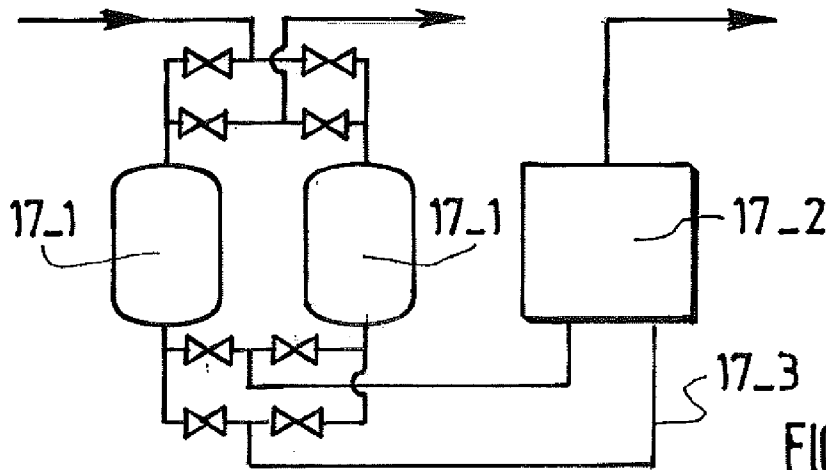


FIG.17

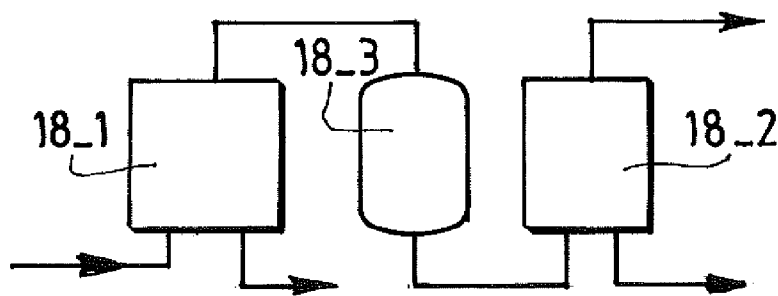


FIG.18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/066770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01D53/04 B01D53/047 C01B3/56 B01D51/10

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 C01B

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/282892 A1 (DECKMAN HARRY W [US] ET AL) 20 November 2008 (2008-11-20)	1-3,5-7
Y	figures paragraphs [0002], [0040], [0082] - [0085], [0089], [0201] claims 10-12	4
X	----- WO 2008/089563 A1 (QUESTAIR TECHNOLOGIES INC [CA]; BOULET ANDRE [CA]; CHIU AMY [CA]; SELL) 31 July 2008 (2008-07-31) figure 1 page 2, line 12 - line 18 page 4, line 5 - page 5, line 25 page 6, line 24 - page 9, line 6 example 1 ----- -/--	1

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  11 février 2011	Date of mailing of the international search report  14/03/2011
--	--

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  Burkhardt, Thorsten
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/066770

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 023 934 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 2 August 2000 (2000-08-02) paragraphs [0001], [0006], [0007]; figures 1,2 -----	4
Y	US 5 753 010 A (SIRCAR SHIVAJI [US] ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) abstract figure 1 -----	4
A	DOUGLAS M RUTHVEN: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" 1984, Jonh Wiley & Sons , XP002009101pages 336-342, page 339 -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/066770

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008282892	A1	20-11-2008	
		AU 2008253666 A1	27-11-2008
		CA 2688652 A1	27-11-2008
		EA 200970973 A1	30-04-2010
		EP 2164605 A1	24-03-2010
		JP 2010527751 T	19-08-2010
		WO 2008143823 A1	27-11-2008
-----			
WO 2008089563	A1	31-07-2008	
		CA 2671476 A1	31-07-2008
		CA 2672653 A1	31-07-2008
		WO 2008089564 A1	31-07-2008
		EP 2125162 A1	02-12-2009
		EP 2114555 A1	11-11-2009
		JP 2010516452 T	20-05-2010
		JP 2010516453 T	20-05-2010
		US 2010089241 A1	15-04-2010
		US 2010300288 A1	02-12-2010
-----			
EP 1023934	A1	02-08-2000	
		AT 357961 T	15-04-2007
		CA 2294842 A1	29-07-2000
		DE 60034084 T2	06-12-2007
		ES 2284457 T3	16-11-2007
		FR 2788993 A1	04-08-2000
		PT 1023934 E	29-06-2007
		US 6315818 B1	13-11-2001
-----			
US 5753010	A	19-05-1998	NONE
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/066770

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B01D53/04      B01D53/047      C01B3/56      B01D51/10				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D C01B				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 2008/282892 A1 (DECKMAN HARRY W [US] ET AL) 20 novembre 2008 (2008-11-20)	1-3,5-7		
Y	figures alinéas [0002], [0040], [0082] - [0085], [0089], [0201] revendications 10-12	4		
X	----- WO 2008/089563 A1 (QUESTAIR TECHNOLOGIES INC [CA]; BOULET ANDRE [CA]; CHIU AMY [CA]; SELL) 31 juillet 2008 (2008-07-31) figure 1 page 2, ligne 12 - ligne 18 page 4, ligne 5 - page 5, ligne 25 page 6, ligne 24 - page 9, ligne 6 exemple 1 ----- -/--	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><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  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11 février 2011</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14/03/2011</div>			
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  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Burkhardt, Thorsten</div>			

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Demande internationale n°

PCT/EP2010/066770

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 023 934 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 2 août 2000 (2000-08-02) alinéas [0001], [0006], [0007]; figures 1,2 -----	4
Y	US 5 753 010 A (SIRCAR SHIVAJI [US] ET AL) 19 mai 1998 (1998-05-19) abrégé figure 1 -----	4
A	DOUGLAS M RUTHVEN: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" 1984, Jonh Wiley & Sons , XP002009101pages 336-342, page 339 -----	1-7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/066770

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2008282892	A1	20-11-2008	AU 2008253666 A1	27-11-2008
			CA 2688652 A1	27-11-2008
			EA 200970973 A1	30-04-2010
			EP 2164605 A1	24-03-2010
			JP 2010527751 T	19-08-2010
			WO 2008143823 A1	27-11-2008
-----				
WO 2008089563	A1	31-07-2008	CA 2671476 A1	31-07-2008
			CA 2672653 A1	31-07-2008
			WO 2008089564 A1	31-07-2008
			EP 2125162 A1	02-12-2009
			EP 2114555 A1	11-11-2009
			JP 2010516452 T	20-05-2010
			JP 2010516453 T	20-05-2010
			US 2010089241 A1	15-04-2010
US 2010300288 A1	02-12-2010			
-----				
EP 1023934	A1	02-08-2000	AT 357961 T	15-04-2007
			CA 2294842 A1	29-07-2000
			DE 60034084 T2	06-12-2007
			ES 2284457 T3	16-11-2007
			FR 2788993 A1	04-08-2000
			PT 1023934 E	29-06-2007
US 6315818 B1	13-11-2001			
-----				
US 5753010	A	19-05-1998	AUCUN	
-----				