

(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 2010/076466 A1

(43) Date de la publication internationale
8 juillet 2010 (08.07.2010)

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
F25J 3/06 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/00 (2006.01)

TRANIER, Jean-Pierre [FR/FR]; 15, Sentier des Jardins, F-94240 l'Hay-les-Roses (FR). WEBER, Claire [FR/FR]; 71, rue Jean Jacques Rousseau, F-92150 Suresnes (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/052508

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

(22) Date de dépôt international :
14 décembre 2009 (14.12.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0858866 19 décembre 2008 (19.12.2008) 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

(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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LOCKWOOD, Frédéric [GB/FR]; 44, rue du Château d'Eau, F-75010 Paris (FR). RAVEX, Alain [FR/FR]; 5 Bis, rue du Champlars, F-38240 Meylan (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CO2 RECOVERY METHOD USING CRYO-CONDENSATION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE CAPTURE DU CO2 PAR CRYO-CONDENSATION

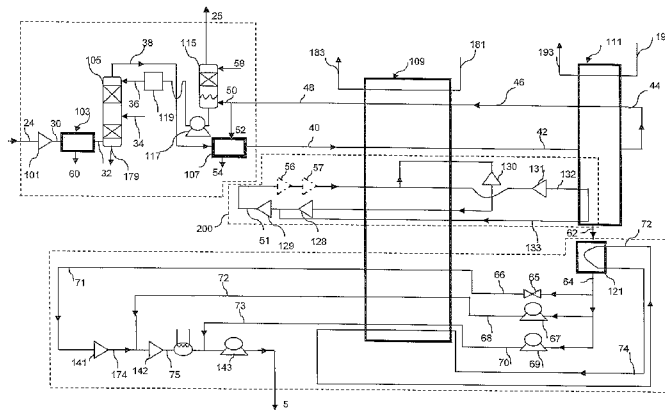


FIG. 1

(57) Abstract : Disclosed is a method for producing at least one gas having a low CO₂ concentration and one or more primary fluids having a high CO₂ concentration from a fluid which is to be treated and contains CO₂ and at least one compound that is more volatile than CO₂. Said method comprises the following steps: a) the fluid to be treated is subjected to a first cooling process using heat exchange without the fluid undergoing a change of state; b) at least some of the fluid to be treated and cooled in step a) is cooled a second time such that a solid is obtained which contains mainly CO₂ and at least the gas having a low CO₂ concentration; and c) a step in which at least some of said solid is liquefied and/or sublimed such that the one or more primary fluids having a high CO₂ concentration are obtained. The disclosed method is characterized in that at least some of the cold required for the first cooling process and/or the second cooling process is supplied by one or more refrigeration cycles, each of which includes at least one quasi isentropic expansion of a gas.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/076466 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Publiée :

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

Procédé de production d'au moins un gaz pauvre en CO₂ et d'un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂ à partir d'un fluide à traiter comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que le CO₂, mettant en œuvre : a) un premier refroidissement dudit fluide à traiter par échange de chaleur sans changement d'état; b) un second refroidissement d'au moins une partie dudit fluide à traiter refroidi à l'étape a) de manière à obtenir au moins un solide comprenant majoritairement du CO₂ et au moins ledit gaz pauvre en CO₂; et c) une étape comprenant la liquéfaction et/ou la sublimation d'au moins une partie dudit solide et permettant d'obtenir lesdits un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂; ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit premier refroidissement et/ou ledit second refroidissement est fournie par un ou plusieurs cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique d'un gaz.

Procédé de capture du CO₂ par cryo-condensation

La présente invention concerne un procédé de capture de dioxyde de carbone dans un fluide comprenant au moins un composé plus volatil que le dioxyde de carbone CO₂, par exemple le méthane CH₄, l'oxygène O₂, l'argon Ar, l'azote N₂, le monoxyde de carbone CO, l'hélium He et/ou l'hydrogène H₂.

L'invention peut s'appliquer notamment aux unités de production d'électricité et/ou de vapeur à partir de combustibles carbonés tels que le charbon, les hydrocarbures (gaz naturel, fuel, résidus pétroliers...), les ordures ménagères, la biomasse mais aussi à des gaz de raffineries, d'usines chimiques, d'usines sidérurgiques ou de cimenteries, au traitement du gaz naturel en sortie de puits de production. Elle pourrait aussi s'appliquer aux fumées de chaudières servant au chauffage de bâtiments, voire au gaz d'échappement de véhicules de transport, plus généralement à tout processus industriel générant des fumées comprenant du CO₂.

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre. Pour des raisons environnementales et/ou économiques, on souhaite de plus en plus réduire, voire annuler, les rejets de CO₂ dans l'atmosphère, en le capturant, puis par exemple, en le stockant dans des couches géologiques appropriées ou en le valorisant en tant que produit.

On connaît un certain nombre de techniques permettant de capturer le dioxyde de carbone, par exemple des procédés fondés sur des lavages des fluides avec des solutions de composés qui séparent le CO₂ par réaction chimique, par exemple lavage à l'aide de MEA. Ces procédés comportent typiquement les inconvénients suivants :

- consommation d'énergie élevée (liée à la régénération du composé qui réagit avec le CO₂),
- dégradation du composé réagissant avec le dioxyde de carbone,
- corrosion due au composé réagissant avec le dioxyde de carbone.

Dans le domaine de la cryo-condensation, c'est à dire le refroidissement jusqu'à l'apparition de CO₂ solide, citons le document FR-A-2820052 qui divulgue un procédé permettant l'extraction du CO₂ par anti-sublimation, c'est à dire solidification à partir d'un gaz sans passage par l'état liquide. Le froid nécessaire est apporté au moyen d'une distillation fractionnée de fluides frigorigènes. Ce procédé est très gourmand en énergie.

Le document FR-A-2894838 divulgue le même type de procédé, avec un recyclage d'une partie du CO₂ liquide produit. Le froid peut être fourni par la vaporisation de GNL (gaz naturel

liquéfié). Cette synergie réduit la consommation énergétique spécifique du procédé, qui reste malgré tout élevée, et nécessite un terminal GNL.

5 Le document US-A-3614872 décrit un procédé de séparation où la détente adiabatique et isentropique du dioxyde de carbone fournit un fluide réfrigérant.

Un but de la présente invention est de proposer un procédé amélioré de capture du dioxyde de carbone à partir d'un fluide comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que celui-ci.

10 L'invention concerne d'abord un procédé de production d'au moins un gaz pauvre en CO₂ et d'un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂ à partir d'un fluide à traiter comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que le CO₂, mettant en œuvre :

a) un premier refroidissement dudit fluide à traiter par échange de chaleur sans changement d'état ;

15 b) un second refroidissement d'au moins une partie dudit fluide à traiter refroidi à l'étape a) de manière à obtenir au moins un solide comprenant majoritairement du CO₂ et au moins ledit gaz pauvre en CO₂ ; et

c) une étape comprenant la liquéfaction et/ou la sublimation d'au moins une partie dudit solide et permettant d'obtenir lesdits un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂ ;

20 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit premier refroidissement et/ou ledit second refroidissement est fournie par un ou plusieurs cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique d'un gaz.

25 Le fluide à traiter provient en général d'une chaudière ou de toute installation produisant des fumées. Ces fumées peuvent avoir subi plusieurs pré-traitements, notamment pour enlever les NO_x (oxydes d'azote), les poussières, les SO_x (oxydes de soufre) et/ou l'eau.

30 Avant la séparation, le fluide à traiter est soit monophasique, sous forme gazeuse ou liquide, soit polyphasique. Par forme « gazeuse », il faut entendre « essentiellement gazeux », c'est-à-dire qu'il peut contenir notamment des poussières, des particules solides telles que des suies et/ou des gouttelettes de liquide.

35 Le fluide à traiter contient du CO₂ que l'on souhaite séparer par cryo-condensation des autres constituants dudit fluide. Ces autres constituants comprennent au moins un ou plusieurs composés plus volatils que le dioxyde de carbone au sens de la condensation, par exemple le méthane CH₄, l'oxygène O₂, l'argon Ar, l'azote N₂, le monoxyde de carbone CO, l'hélium He et/ou

l'hydrogène H₂. Les fluides à traiter comprennent en général majoritairement de l'azote, ou majoritairement du CO ou majoritairement de l'hydrogène.

5 A l'étape a) le fluide à traiter est d'abord refroidi sans changement d'état. Ce refroidissement peut avantageusement se faire au moins en partie par échange de chaleur avec des fluides riches en CO₂ issus du procédé de séparation. De manière complémentaire ou alternative, il peut avantageusement se faire au moins en partie par échange de chaleur avec le gaz pauvre en CO₂ issu du procédé de séparation. Ces fluides froids issus de la séparation sont réchauffés, tandis que le fluide à traiter est refroidi. Ceci permet de réduire la quantité d'énergie nécessaire à l'opération de
10 refroidissement.

L'étape b) consiste à solidifier du CO₂ initialement gazeux en portant le fluide à traiter à une température en dessous du point triple du CO₂, alors que la pression partielle du CO₂ dans le fluide à traiter est inférieure à celle du point triple du CO₂. Par exemple, la pression totale du fluide à
15 traiter est proche de la pression atmosphérique. Cette opération de solidification est parfois appelée « cryo-condensation » ou « anti-sublimation » du CO₂ et par extension du fluide à traiter.

Selon un mode particulier de réalisation, tous les composants du fluide à traiter qui ne se solidifient pas à l'étape a), ou ne sont pas pris en masse avec le CO₂ solide, restent à l'état gazeux.
20 Ils constituent le gaz pauvre en CO₂.

Certains composés plus volatils que le CO₂ ne se solidifient pas et restent à l'état gazeux. Avec le CO₂ non solidifié, ils vont constituer ledit gaz pauvre en CO₂, c'est à dire comprenant
25 moins de 50% de CO₂ en volume et préférentiellement moins de 10% CO₂ en volume. Selon un mode particulier, ledit gaz pauvre en CO₂ comprend plus de 1% de CO₂ en volume. Selon un autre mode particulier, il en comporte plus de 2%. Selon un autre mode particulier, il en comporte plus de 5%. Il se forme un solide comprenant majoritairement du CO₂, c'est à dire au moins 90% en volume ramené à l'état gazeux, préférentiellement au moins 95% en volume et encore plus
30 préférentiellement au moins 99% de CO₂ en volume.

Ce solide peut comporter d'autres composés que du CO₂. On peut citer par exemple d'autres composés qui se seraient également solidifiés, ou bien des bulles et/ou des gouttes de fluide prises en masse dans ledit solide. Ceci explique que le solide puisse ne pas être purement
35 constitué de CO₂ solide. Ce « solide » peut comporter des parties non solides telles que des inclusions fluides (gouttes, bulles, etc.).

Ce solide est ensuite isolé des composés non solidifiés après la cryo-condensation et récupéré. Puis, à l'étape c), il est ramené à des conditions de température et de pression telles qu'il passe à un état fluide, liquide et/ou gazeux. Il peut donc se produire une liquéfaction d'au moins une partie dudit solide. Celui-ci donne ainsi naissance à un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂. Ces fluides sont dits « primaires » pour les distinguer de fluides procédé qui sont dits « secondaires ». Par « riche en CO₂ », il faut entendre « comprenant majoritairement du CO₂ » au sens défini ci-dessus.

Les inventeurs ont montré qu'il particulièrement intéressant de réaliser le premier et/ou le second refroidissement du fluide à traiter grâce à un ou plusieurs cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique d'un gaz. Ces cycles frigorifiques sont constitués de plusieurs étapes qui font passer un fluide dit « de travail » par plusieurs états physiques caractérisés par des conditions données de composition, température, pression... La présence, parmi les étapes du cycle, d'au moins une détente quasi isentropique, c'est à dire faisant augmenter l'entropie du fluide détendu de moins de 25%, préférentiellement moins de 15% et encore plus préférentiellement moins de 10%, permet d'améliorer la consommation d'énergie du procédé de séparation. Par convention, l'entropie est prise nulle à une température de zéro K (kelvin).

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

- lesdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique en oeuvre des fluides de travail pris parmi les suivants :
 - un fluide auxiliaire comprenant de l'azote et/ou de l'argon et/ou un mélange de gaz de l'air ;
 - un fluide comprenant tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ ou dérivé de tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ ; et/ou
 - un fluide comprenant tout ou partie dudit fluide à traiter ou dérivé de tout ou partie dudit fluide à traiter.
- au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit second refroidissement est fournie par échange avec :
 - le fluide de travail d'un desdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique ;
 - un fluide auxiliaire comprenant de l'azote et/ou de l'argon et/ou un mélange de gaz de l'air ;
 - un fluide comprenant tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ ou dérivé de tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ ; et/ou

- un fluide comprenant tout ou partie dudit fluide à traiter ou dérivé de tout ou partie dudit fluide à traiter.
- au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit second refroidissement est fournie par
5 échange direct.
- l'un au moins desdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique met en œuvre tout ou partie dudit fluide à traiter comme fluide de travail.
- 10 - l'un au moins desdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique comprend au moins une détente quasi isentropique fournissant un travail extérieur.
- le procédé comprend en outre une étape d) de réchauffage d'au moins un desdits fluides primaires riches en CO₂ et/ou dudit gaz pauvre en CO₂ par compression froide et/ou par échange de chaleur
15 avec un fluide auxiliaire. Ce fluide auxiliaire peut être le fluide à traiter.
- ladite détente quasi isentropique de l'un au moins desdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique comporte l'une ou plusieurs des étapes suivantes :
 - Mise en rotation du fluide à traiter autour d'un axe sensiblement parallèle au sens de
20 l'écoulement dudit fluide à traiter ;
 - Mise en vitesse du fluide à traiter ;
 - Séparation du CO₂ solide du fluide à traiter par effet centrifuge ;
 - Décélération du gaz appauvri en CO₂.
- 25 - à l'étape b), on réalise un refroidissement d'au moins une partie dudit fluide à traiter refroidi à l'étape a) de manière à obtenir en outre un liquide comprenant majoritairement du CO₂.
- ledit fluide à traiter provient de fumées industrielles.
- 30 - ledit fluide à traiter provient d'une installation sidérurgique.
- ledit fluide à traiter provient au moins partiellement d'un haut-fourneau.
- ledit gaz pauvre en CO₂ est recyclé au moins partiellement dans ledit haut-fourneau.
- 35 - ledit fluide à traiter provient au moins partiellement d'une raffinerie et/ou d'une usine chimique.

- ledit fluide à traiter provient au moins partiellement de la gazéification et/ou de l'oxydation partielle et/ou d'un réformage à l'oxygène d'un combustible carboné donné.

- ledit fluide à traiter provient d'une installation comprenant une unité de séparation de l'air.

5

- ladite détente quasi isentropique d'au moins un desdits cycles frigorifiques comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique d'un gaz est réalisée dans ladite unité de séparation de l'air.

- une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit premier refroidissement et/ou ledit second refroidissement est fournie par au moins un cycle frigorifique comportant une détente non quasi isentropique d'un fluide.

10

- ladite au moins une détente quasi isentropique fournissant un travail extérieur fournit un travail au moins partiellement utilisé pour comprimer un fluide dudit procédé de production.

15

Pour fournir une autre partie du froid nécessaire pour réaliser les premiers et/ou second refroidissements, on peut avoir recours à un ou plusieurs cycles comportant une détente non quasi isentropique d'un fluide, par exemple des cycles de Rankine inversé. Ils sont dits inversés car utilisés en cycles frigorifiques. Leur intérêt, comme complément aux cycles frigorifiques avec détente quasi isentropique, est de ne pas nécessiter une grande quantité de fluide de travail. En revanche, ils sont moins efficaces énergétiquement.

20

Selon un mode de réalisation, certaines des détentes quasi isentropiques du ou des cycles frigorifiques fournissent du travail. Elles sont par exemple réalisées par introduction du fluide de travail dans une turbine.

25

Les fluides de travail peuvent être de différentes natures. Selon différents modes de réalisation, ces fluides peuvent comprendre de l'azote et/ou de l'argon. Ils peuvent aussi comprendre tout ou partie du gaz pauvre en CO₂ obtenu ou du fluide à traiter. Ces fluides peuvent être mélangés avec d'autres fluides ou avoir subi des étapes intermédiaires de compression, détente, etc.

30

Lorsque le fluide de travail du cycle frigorifique comprend tout ou partie du fluide à traiter, la ou les détentes quasi isentropiques sans fourniture de travail extérieur peuvent donner lieu à un refroidissement du fluide de travail tel que du CO₂ solide apparaît. Ceci peut constituer tout ou partie du deuxième refroidissement du fluide à traiter. Selon un mode particulier de réalisation, ces détentes quasi isentropiques sont effectuées à travers un Venturi (un col avec effet Venturi).

35

La mise en rotation du fluide dont il question ci-dessus peut être obtenue par tout moyen classique, par exemple par des ailettes convenablement orientées. La mise en vitesse a lieu par effet Venturi. La température du fluide de travail baisse. Des particules solides de CO₂ apparaissent. Le fluide a un mouvement de rotation autour d'un axe sensiblement parallèle au sens
5 de l'écoulement, comme une vrille. Ceci crée un effet centrifuge permettant de récupérer ces particules solides en périphérie de l'écoulement.

Selon un mode de réalisation préféré, le travail éventuellement produit par la ou les détenteurs quasi isentropiques sert en partie à comprimer des fluides dans d'autres étapes du
10 procédé.

L'invention concerne aussi le procédé appliqué à des fumées industrielles dans un but de capture de CO₂.

15 Selon un mode particulier, ces fumées sont issues d'une usine de production d'énergie (vapeur, électricité) et peuvent avoir subi des pré-traitements.

D'autres particularités et avantages apparaîtront à la lecture de la description ci-après, faite en référence aux figures dans lesquelles :

20

- la figure 1 représente schématiquement une installation mettant en œuvre un procédé de purification du CO₂ conforme à l'invention, avec un cycle frigorifique mettant en œuvre un fluide auxiliaire comme fluide de travail,

25 - la figure 2 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une variante de ce procédé, avec un cycle frigorifique utilisant le gaz pauvre en CO₂ comme fluide de travail et comportant une détente quasi isentropique avec production de travail,

- la figure 3 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une autre variante de ce procédé, avec un cycle frigorifique utilisant le gaz pauvre en CO₂ comme fluide de travail et comportant une détente quasi isentropique avec production de travail,

30 - la figure 4 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une variante du procédé avec un cycle frigorifique utilisant le fluide à traiter comme fluide de travail et comportant une détente quasi isentropique avec production de travail, pendant laquelle il n'y a pas de cryo-condensation de CO₂,

35 - la figure 5 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une variante du procédé avec un cycle frigorifique utilisant le fluide à traiter comme fluide de travail et comportant une détente quasi isentropique avec production de travail, pendant laquelle il y a cryo-condensation de CO₂,

- la figure 6 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une variante du procédé avec un cycle frigorifique utilisant le fluide à traiter comme fluide de travail et comportant une détente quasi isentropique sans production de travail, pendant laquelle il y a cryo-condensation de CO₂,
- 5 - la figure 7 représente schématiquement une partie d'une installation mettant en œuvre une variante du procédé, dans laquelle le second refroidissement comprend aussi une liquéfaction, et comportant en outre un cycle frigorifique utilisant le fluide à traiter comme fluide de travail et comprenant des détentes quasi isentropiques sans production de travail pendant lesquelles il y a cryo-condensation de CO₂.
- 10 - la figure 8 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production d'électricité sur base charbon avec combustion à l'air.
 - la figure 9 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production d'électricité sur base charbon avec combustion mixte ou à l'oxygène.
 - la figure 10 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une
- 15 installation sidérurgique
 - la figure 11 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production de gaz de synthèse fonctionnant à l'oxygène
 - la figure 12 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production de monoxyde de carbone à partir d'un gaz de synthèse provenant d'un
- 20 réformage à la vapeur d'un gaz de synthèse
 - la figure 13 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention avec d'une part un cycle de production d'énergie utilisant le froid de la fusion du CO₂ solide et d'autre part des purifications additionnelles par distillation des composés moins volatils que le CO₂, puis des composés plus volatils que le CO₂
- 25 - les figures 14 et 15 représentent une turbine pour réaliser une détente quasi isentropique du fluide à traiter avec production de travail extérieur conforme à l'invention.

L'installation illustrée par la figure 1 met en œuvre les étapes décrites ci-après.

30 Le fluide 24 constitué de fumées est comprimée dans un compresseur 101, notamment pour compenser les pertes de charges dans les différents équipements de l'installation. Notons que cette compression peut aussi être combinée avec la compression dite de tirage de la chaudière donnant naissance aux fumées. Elle peut aussi être réalisé entre d'autres étapes du procédé, ou à l'aval du procédé de séparation de CO₂ ;

35 Le fluide comprimé 30 est injecté dans un filtre 103 pour éliminer les particules jusqu'à un niveau de concentration inférieur à 1 mg/m³, de préférence inférieur à 100 µg/m³.

Puis, le fluide dépoussiéré 32 est refroidi à une température proche de 0°C, en général entre 0°C et 10°C, de manière à condenser la vapeur d'eau qu'il contient. Ce refroidissement est réalisé dans une tour 105, avec injection d'eau à deux niveaux, eau froide 36 et eau à température

proche de l'ambiante 34. On peut aussi envisager un contact indirect. La tour 105 peut avoir ou non des garnissages.

Le fluide 38 est envoyé dans une unité d'élimination de la vapeur d'eau résiduelle 107, utilisant par exemple l'un et/ou l'autre des procédés suivants :

- 5 - Adsorption sur lits fixes, lits fluidisés et/ou sécheur rotatif, l'adsorbant pouvant être de l'alumine activée, du gel de silice ou un tamis moléculaire (3A, 4A, 5A, 13X, ...);
- Condensation dans un échangeur à contact direct ou indirect.

Le fluide séché 40 est ensuite introduit dans l'échangeur 109 où le fluide est refroidi jusqu'à une température proche, mais en tout état de cause, supérieure à la température de solidification du CO₂. Celle-ci peut être déterminée par l'homme du métier connaissant la pression et la composition du fluide 40 à traiter. Cette dernière est située aux environs de -100°C si la teneur en CO₂ du fluide à traiter est de l'ordre de 15% en volume et pour une pression proche de la pression atmosphérique.

Le fluide 42 ayant subi un premier refroidissement 109 est ensuite introduit dans une enceinte 111 pour poursuivre le refroidissement jusqu'à la température qui assure le taux de capture du CO₂ souhaité. Il se produit une cryo-condensation d'au moins une partie du CO₂ contenu dans le fluide 42, de manière à produire d'une part un gaz 44 appauvri en CO₂ et d'autre part un solide 62 comprenant majoritairement du CO₂. Le gaz 44 sort de l'enceinte 111 à une température de l'ordre de -120°C. Cette température est choisie en fonction du taux de capture du CO₂ visé. Avec cette température, la teneur en CO₂ dans le gaz 44 est de l'ordre de 1.5% en volume, soit un taux de capture de 90% en partant d'un fluide à traiter comprenant 15% de CO₂. Plusieurs technologies peuvent être envisagées pour cette enceinte 111 :

- 25 - Echangeur de cryo-condensation solide en continu dans lequel on produit du CO₂ solide sous forme de neige carbonique, que l'on extrait par exemple par une vis et que l'on pressurise pour l'introduire dans un bain de CO₂ liquide 121, où règne une pression supérieure à celle du point triple du CO₂. Cette pressurisation peut aussi être réalisée par lots dans un système de silos. La cryo-condensation solide en continu peut elle-même être réalisée de plusieurs manières :

- 30 - Echangeur à surface raclée, les racleurs étant par exemple en forme de vis de manière à favoriser l'extraction du solide ;

- Echangeur à lit fluidisé de manière à entraîner la neige carbonique et nettoyer les tubes par des particules par exemple de densité supérieure à celle de la neige carbonique ;

- Echangeur avec extraction de solide par vibrations, ultra-sons, effet pneumatique ou thermique (réchauffement intermittent de manière à la chute de la neige carbonique) ;

- 35 - Accumulation sur une surface lisse, avec une chute périodique « naturelle » dans un bac ;

- Cryo-condensation solide par lot (ou « batch » en anglais) : dans ce cas, plusieurs échangeurs en parallèle peuvent être utilisés alternativement. Puis ils sont isolés, pressurisés à une

pression supérieure à celle du point triple du CO₂, de manière à liquéfier le CO₂ solide et éventuellement le vaporiser partiellement.

Le fluide 46 est ensuite réchauffé dans l'échangeur 109. En sortie, le fluide 48 peut encore servir notamment à régénérer l'unité d'élimination de vapeur résiduelle 107 et/ou à produire de l'eau froide 36 par évaporation dans une tour à contact direct 115 où l'on introduit un fluide sec 50 qui va se saturer en eau en vaporisant une partie. Eventuellement, l'eau froide peut subir un refroidissement supplémentaire dans un groupe frigorifique 119.

Le solide 62 comprenant majoritairement du CO₂ est transféré vers un bain de CO₂ liquide 121.

Ce bain 121 doit être chauffé pour rester liquide, pour compenser l'apport de froid par le solide 62 (chaleur latente de fusion et chaleur sensible). Ceci peut être fait de différentes manières :

- par échange de chaleur avec un fluide 72 plus chaud. Les frigories du fluide 74 peuvent être utilisées ailleurs dans le procédé,
- par échange direct, par exemple en prélevant dans le bain 121 un fluide 80, en le chauffant dans l'échangeur 109 et en le réinjectant dans le bain 121.

Du liquide 64 comprenant majoritairement du CO₂ est prélevé du bain 121. Ce liquide est divisé en trois flux. Dans l'exemple, le premier est obtenu par une détente 65 à 5.5 bar absolu produisant un fluide diphasique, gaz-liquide, 66. Le second, 68, est obtenu par compression 67, par exemple à 10 bar. Le troisième, 70, est comprimé par exemple à 55 bar. Le niveau 5.5 bar apporte du froid à une température proche de celle du point triple du CO₂. Le niveau à 10 bar permet le transfert de la chaleur latente de vaporisation du fluide 68 à environ -40°C. Enfin, à 55 bar, le fluide 70 ne se vaporise pas durant l'échange 109. Ceci permet une bonne valorisation des frigories contenues dans le fluide 64 pendant l'échange 109 tout en limitant l'énergie nécessaire pour produire un flux de CO₂ purifié et comprimé 5.

Une partie du froid nécessaire au premier refroidissement 109 et au second refroidissement 111 est apportée par un cycle frigorifique 200 mettant en œuvre un fluide de travail 51 qui est de l'argon. Il comprend successivement : une compression 129, éventuellement deux compressions 56 et 57, un refroidissement par échange indirect 109, une détente quasi isentropique 131 qui induit un refroidissement, un réchauffement dans l'enceinte 111, un réchauffement 109. Pendant le refroidissement 109, une partie du fluide de travail est prélevée, puis subit une détente quasi isentropique 130, puis un échange indirect 109 et enfin une compression 128 pour aller rejoindre la compression 129. Les détentes quasi isentropiques 130 et 131 fournissent un travail dont une part sert pour les compressions 56 et 57.

Ce cycle 200 produit du froid entre environ -100 et -120°C pour la cryo-condensation 111 et entre environ 5°C et -100°C pour palier le déficit de froid au cours de l'échange 109.

Une autre partie du froid nécessaire au premier refroidissement 109 est apportée par un cycle frigorigène supplémentaire 181, 183, par exemple de type Rankine inversé.

Une autre partie du froid nécessaire au second refroidissement 111 est apportée par un cycle frigorigène supplémentaire 191, 193 par exemple de type Rankine inversé.

5 Après l'échange indirect 109, les fluides primaires riches en CO₂ 66, 68, 70 sont comprimés de manière étagée 141, 142, 143. Par exemple, les premiers étages compriment des flux gazeux. Si besoin est, le CO₂ comprimé 75 est refroidi par un échangeur à contact indirect afin d'être liquide. Puis il est mélangé au flux 73. Ce mélange liquide est pompé jusqu'à la pression de transport (fluide 5). La pression de transport étant en général supercritique, on considérera par
10 extension comme liquide les fluides supercritiques à une température inférieure à celle du point critique du CO₂.

Sur les figures 2 à 7, qui représentent des exemples conformes à des modes de réalisation particuliers de l'invention, on n'a pas représenté les étapes qui concernent le fluide à
15 traiter 40 avant son premier refroidissement 109, ni la compression des fluides primaires riches en CO₂ après l'échange de chaleur 109. On a représenté uniquement ce qui change par rapport à la figure 1 et qui concerne essentiellement les cycles frigorifiques apportant du froid aux échanges 109 et 111.

20 La figure 2 illustre une variante de la détente quasi isentropique avec production de travail, où le fluide de travail est le gaz pauvre en CO₂ 44. Le procédé de cryo-condensation est le même que sur la figure 1. Seules les modifications sont détaillées ci-dessous.

Le gaz pauvre en CO₂ 44 est comprimé par exemple par un compresseur étagé 315. En sortie, le fluide 303 est refroidi si nécessaire à la température d'entrée de l'échangeur 109 par
25 l'échangeur 316. Il peut être à contact direct ou indirect.

Le gaz pauvre en CO₂ comprimé 304 est refroidi dans l'échangeur 109 pour pouvoir être détendu dans la turbine 312 (détente quasi isentropique), afin de fournir une partie du froid nécessaire pour l'échange 111. Le fluide 307 sortant de l'échangeur 111 est à nouveau détendu (détente quasi isentropique) pour fournir du travail et du froid pour l'échangeur 111 via le fluide 308.
30 Cette boucle de détente du gaz pauvre en CO₂ peut être répétée au tant de fois que nécessaire.

Après l'échangeur 111, le gaz pauvre en CO₂ 46 est réchauffé dans l'échangeur 109. Le fluide 48 sortant est traité comme le fluide 48 de la figure 1.

Une partie du froid nécessaire à l'échangeur 111 peut être apportée par un cycle frigorigène 191, 193 de type Rankine.

35

La figure 3 illustre une autre variante de la détente quasi isentropique avec production de travail.

Le gaz pauvre en CO₂ 44 cède ces frigories dans les échangeurs 111 et 109. Il est ensuite comprimé par le compresseur 415 étagé. Ensuite il est refroidi si nécessaire à la température d'entrée de l'échangeur 109 dans l'échangeur 416. Celui-ci peut être à contact direct ou indirect.

5 Le gaz pauvre en CO₂ 404 est à nouveau refroidi dans l'échangeur 109 avant d'être détendu par la turbine 412. Cette turbine quasi isentropique produit le froid nécessaire pour compenser une partie du déficit de frigories de l'échangeur 111.

Ensuite, le fluide 407 est à nouveau détendu par la turbine quasi isentropique 414. Le fluide 408 cède ses frigories pour compenser une partie du déficit de frigories de l'échangeur 111.

10 Cette boucle de détente du gaz pauvre en CO₂ peut être répétée autant de fois que nécessaire.

Après l'échangeur 111, le gaz pauvre en CO₂ 46 se réchauffe dans l'échangeur 109. Enfin, le fluide sortant 48 est traité comme le fluide 48 de la figure 1.

15 La figure 4 illustre une autre variante de la détente quasi isentropique avec production de travail.

Le fluide à traiter 40 est comprimé par le compresseur 512 qui peut être étagé. Le gaz pauvre en CO₂ est détendu dans une turbine quasi isentropique 514. La température du fluide 503 doit rester supérieure à la température de cryo-condensation du CO₂.

20 Une partie du CO₂ contenu dans le fluide 503 se condense alors dans l'enceinte 111. Le CO₂ solide 62 est versé dans le bain liquide 121 et les étapes suivantes sont les mêmes que celles décrites dans la figure 1 (à partir du bain 121 et du flux 64). Le gaz pauvre en CO₂ 44 transmet ses frigories aux échangeurs 111 et 109. Le fluide sortant 48 est traité comme le fluide 48 de la figure 1.

25 La figure 5 illustre une autre variante de la détente quasi isentropique avec production de travail, dans laquelle le fluide de travail est le fluide à traiter.

30 On réalise une détente quasi isentropique avec production de travail du fluide 42 dans la turbine 612 afin de refroidir le fluide à une température en dessous de la température de cryo-condensation de CO₂ et ainsi produire du CO₂ solide, sous forme de neige carbonique, et un gaz appauvri en CO₂ 602.

35 Cette turbine de détente 612 doit être conçue avec beaucoup de soin. Elle doit être adaptée aux grands débits tels que ceux des fumées 40 d'une installation industrielle, avoir un très bon rendement isentropique, et résister à l'érosion éventuelle supplémentaire due à la présence de CO₂ solide. Pour ce faire, on autorise la présence de neige carbonique dans la partie rotorique de la turbine (zone comprise entre le bord d'attaque 951 et le bord de fuite 954 sur les figures 14 et 15, et de l'interdire, ou de la minimiser, dans la partie statorique 960 en amont de la partie rotorique (zone comprise à l'amont du bord de fuite des aubages statoriques 950) de manière notamment à ne pas en éroder le bord d'attaque des aubages 952 de la partie rotorique. En d'autre terme, il est

préférable que le CO₂ soit à l'état vapeur ou vapeur sursaturée dans la partie statorique, ou qu'il présente des nuclei de neige carbonique suffisamment petits pour éviter l'érosion de la partie rotorique (inférieurs à 10 µm, de préférence 1 µm de diamètre hydraulique).

5 La turbine peut être radiale (centripète ou centrifuge). Elle peut être supersonique à onde de choc. Elle peut être axiale.

Cette dernière technologie est la mieux adaptée aux grands débits, mais elle nécessite de nombreux étages successifs statoriques et rotoriques. Pour éviter l'érosion, il sera préférable de séparer la neige carbonique en aval de chaque étage rotorique, avant l'entrée du fluide dans l'étage statorique suivant. Les deux premières technologies présentent l'avantage de rester efficaces pour
10 des taux de détente élevés (supérieurs à 10), donc elles permettent d'éviter d'avoir à réaliser de multiples séparations.

Par ailleurs, d'autres précautions doivent de préférence être prises pour réaliser une telle turbine :

- 15 - minimiser la nucléation hétérogène (sur les surfaces statoriques et rotoriques), par exemple en chauffant certaines de ces surfaces ou en appliquant des revêtements spéciaux ;
- retarder la nucléation en éliminant les composés moins volatils que le CO₂ (y compris les particules solides) avant d'entrer dans la turbine, de manière à ce qu'ils ne constituent pas des nuclei favorisant la nucléation du CO₂ solide ;
- augmenter la résistance des surfaces à l'érosion par l'utilisation de métaux plus résistants,
20 comme le titane ou par un revêtement spécial ou par un traitement de surface ;
- dans le cas de la turbine radiale centripète, il est préférable de faire circuler un gaz de balayage dans le dos de roue 953. Ce gaz se mélange avec le gaz détendu à l'interface entre la partie statorique (aubages) et la partie rotorique (roue). Ainsi, on évite la formation et l'accumulation de solide en dos de roue.

25 Puis on sépare cette neige carbonique du gaz appauvri en CO₂ dans un séparateur 612 afin d'obtenir un solide comprenant majoritairement du CO₂ 62 et un gaz pauvre en CO₂ 44.

Cette séparation peut se faire en aval de la partie rotorique en utilisant la mise en rotation du fluide dans la partie rotorique ainsi que l'effet centrifuge pour séparer une fraction riche en CO₂ en périphérie d'une fraction appauvri en CO₂ au centre. Il peut aussi être intéressant de
30 réaliser une mise en vitesse et donc une détente supplémentaire du fluide dans un convergent 956 (turbine dite de Laval). En diminuant la pression avant décélération du gaz, cela permet d'augmenter la quantité de CO₂ solidifié. On récupère l'essentiel du gaz pauvre en CO₂ au centre de l'écoulement 959 et l'essentiel du CO₂ solide en périphérie 958 mélangé avec une fraction de gaz.

35 L'intérêt d'une turbine pour réaliser la cryo-condensation solide est d'arriver à générer beaucoup de CO₂ solide dans un volume très restreint comparé à des systèmes à échange indirect.

Si nécessaire, un cycle frigorigène supplémentaire 191, 193 de type Rankine ou comportant une détente quasi isentropique d'un fluide de travail avec ou sans production de travail

apporte du froid au séparateur 612. Le solide comprenant majoritairement du CO₂ 62 est versé dans le bain liquide 121 et les étapes suivantes sont les mêmes que celles représentées à la figure 1.

5 On réchauffe gaz pauvre en CO₂ 44 par échange de chaleur avec le fluide à traiter dans l'échangeur 109. Puis on comprime le fluide 605 à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique. Enfin, le fluide sortant 48 est traité comme dans la figure 1.

La figure 6 illustre un mode de réalisation avec détente quasi isentropique sans production de travail.

10 On refroidit toujours le fluide à traiter 42 en dessous de la température de cryo-condensation du CO₂ dans l'enceinte 111 pour produire un gaz 701 pauvre en CO₂ et refroidi. Il est également possible de placer cette enceinte après la partie « détente/Venturi » 702 du procédé, qui va maintenant être décrite.

15 Une partie du CO₂ à capturer s'est solidifiée sous la forme d'un solide contenant majoritairement du CO₂ 62 et est extraite de l'enceinte 111. Pour améliorer la capture du CO₂, le fluide 701 est mis en rotation autour d'un axe sensiblement parallèle au sens de son écoulement par un système d'ailettes fixes 717.

20 Le fluide 703 est détendu en sortie des ailettes et se refroidit en-dessous de la température de cryo-condensation du CO₂ sans production de travail. La détente peut s'effectuer par l'effet Venturi en faisant passer le fluide dans une restriction 718. Des particules solides comprenant majoritairement du CO₂ se forment et sont récupérées en périphérie de l'écoulement grâce à l'effet centrifuge induit par la rotation du fluide.

On récupère un mélange 705 de solide comprenant majoritairement du CO₂ et du gaz. Les incondensables 44, 46 sortants cèdent leurs frigories dans les échangeurs 111 et 109.

25 Le flux 705 est composé majoritairement de solide, cependant il peut être nécessaire de séparer le gaz résiduel du solide dans un pot séparateur 731. La partie incondensable cède ensuite ses frigories dans les échangeurs 111 et 109.

Le solide comprenant majoritairement du CO₂ 62 est versé dans le bain liquide 121 et subit les mêmes étapes que celles décrites dans la figure 1.

30 Les flux 48 sont utilisés pour refroidir l'eau, de la même manière que le flux 50 de la figure 1.

La figure 7 illustre un autre mode de réalisation avec détente quasi isentropique sans production de travail.

35 Le fluide à traiter 40 est sous pression, par exemple jusqu'à 60 bar (compression réalisée par le compresseur 101 ou par un compresseur supplémentaire). Il est éventuellement plus concentré en CO₂ que dans les autres exemples, typiquement entre 50 et 90% en volume.

L'échange 809 comporte les mêmes caractéristiques que l'échange 109 de la figure 1. L'échangeur 811 refroidit le fluide à traiter 42 à une température inférieure à la température de liquéfaction du CO₂. Il en sort un fluide à traiter refroidi 801 qui est envoyé à un pot séparateur 812.

5 Un liquide riche en CO₂ 816 est extrait par le séparateur 812. Le fluide résiduel 802 est mis en rotation autour d'un axe sensiblement parallèle au sens de son écoulement par un système d'ailettes fixes 817. Il est détendu en sortie 803 des ailettes après sa mise en rotation et se refroidit en-dessous de la température de cryo-condensation du CO₂ sans production de travail. La détente peut s'effectuer par effet Venturi en faisant passer le fluide dans une restriction 818.

10 Des particules solides comprenant majoritairement du CO₂ se forment et sont récupérées en périphérie de l'écoulement grâce à l'effet centrifuge induit par la rotation du fluide. Le flux 805 est composé majoritairement de solide, cependant il peut être nécessaire de séparer le gaz résiduel du solide dans un pot séparateur 841. Les incondensables 44 cèdent leurs frigories dans les échangeurs 811 et 809.

15 Pour améliorer le taux de capture du CO₂, on peut ajouter une deuxième (voire une troisième, ou plus) étape de détente quasi isentropique du fluide 806 avec effet Venturi. Cette étape est identique à la précédente :

- on met rotation le fluide 806 autour d'un axe sensiblement parallèle au sens de son écoulement par un système d'ailettes fixes 807 ;
- après sa mise en rotation, on détend le fluide en sortie des ailettes 808 pour le refroidir en-
- 20 dessous de la température de cryo-condensation du CO₂ sans production de travail. La détente peut s'effectuer par l'effet Venturi en faisant passer le fluide dans une restriction 822.

25 Le solide 62 comprenant majoritairement du CO₂ récupéré en sortie des pots séparateurs 841 et éventuellement 851 est versé dans le bain liquide 121 et traité comme dans la figure 1. Les flux 48 sont utilisés pour refroidir l'eau, de la même manière que le flux 50 de la figure 1.

La figure 8 représente une installation de production d'électricité sur base charbon, mettant en œuvre différentes unités d'épuration 4, 5, 6 et 7 des fumées 19.

30 Un débit d'air primaire 15 passe par l'unité 3 où le charbon 15 est pulvérisé et entraîné vers les brûleurs de la chaudière 1. Un débit d'air secondaire 16 est fourni directement aux brûleurs afin d'apporter un complément d'oxygène nécessaire pour une combustion quasi-complète du charbon. De l'eau d'alimentation 17 est envoyée à la chaudière 1 pour produire de la vapeur 18 qui est détendue dans une turbine 8.

35 Les fumées 19 issues de la combustion, comprenant de l'azote, du CO₂, de la vapeur d'eau et d'autres impuretés, subissent plusieurs traitements pour enlever certaines desdites impuretés. L'unité 4 enlève les NO_x par exemple par catalyse en présence d'ammoniac. L'unité 5 enlève les poussières par exemple par filtre électrostatique et l'unité 6 est un système de

désulfuration pour enlever le SO₂ et/ou le SO₃. Les unités 4 et 6 peuvent être superflues selon la composition du produit requis. Le débit purifié 24 provenant de l'unité 6 (ou 5 si 6 n'est pas présent) est envoyé à une unité de purification à basse température 7 par cryo-condensation pour produire un débit de CO₂ relativement pur 26 et un débit résiduaire 25 enrichi en azote. Cette unité 7 est aussi appelée unité de capture de CO₂ et met en œuvre le procédé objet de l'invention, tel qu'illustré, par exemple, par les figures 1 à 7.

La figure 9 représente une installation de production d'électricité sur base charbon, mettant en œuvre différentes unités d'épuration 5 et 7 des fumées 19.

Un débit d'air primaire 15 passe par l'unité 3, où le charbon 15 est pulvérisé et entraîné vers les brûleurs de la chaudière 1. Un débit de comburant secondaire 16 est fourni directement aux brûleurs afin d'apporter un complément d'oxygène nécessaire pour une combustion quasi-complète du charbon. Ce comburant secondaire résulte du mélange de fumées recirculées 94 à l'aide d'un ventilateur 91 et d'oxygène 90 produit par une unité de séparation des gaz de l'air 10. De l'eau d'alimentation 17 est envoyée à la chaudière 1 pour produire de la vapeur 18, qui est détendue dans une turbine 8.

Les fumées 19 issues de la combustion du charbon, comprenant de l'azote, du CO₂, de la vapeur d'eau et d'autres impuretés, subissent plusieurs traitements pour enlever certaines desdites impuretés. L'unité 5 (ESP) enlève les poussières, par exemple grâce à un filtre électrostatique. Le débit dépoussiéré 24 provenant de l'unité 5 est envoyé à une unité 7 de purification à basse température, par cryo-condensation, pour produire un débit de CO₂ relativement pur 26 et un débit résiduaire 25 enrichi en azote. Cette unité 7 est aussi appelée unité de capture de CO₂ et met en œuvre le procédé objet de l'invention, tel qu'illustré, par exemple, par les figures 1 à 7.

Dans ce cas, on utilise la présence d'une unité de séparation des gaz de l'air pour fournir du froid à bas niveau pour la cryo-condensation solide du CO₂ dans l'unité 7 et réaliser une cryo-condensation, de préférence par échange direct avec le gaz à traiter. Le fluide 93 peut être sous forme liquide, gazeuse ou diphasique et est constitué d'un mélange de gaz de l'air refroidis. Par exemple, il peut s'agir d'air ou d'azote gazeux froid (entre -56°C et -196°C), ou encore d'air ou d'azote liquide. Il est destiné à être introduit dans l'enceinte référencée 111 sur les figures 1 à 4 et sur la figure 6, 612 sur la figure 5, 731 sur la figure 6 et enfin 841, 851 sur la figure 7.

L'unité 7 peut également produire un fluide 92 qui sera utilisé dans l'unité de séparation des gaz de l'air. Il peut par exemple s'agir d'une fraction du gaz pauvre en sortie de l'enceinte 111 des figures 1 à 4 et 6, 612 de la figure 5, 731 de la figure 7 et 841, 851 de la figure 8. Ce gaz pauvre, en quelque sorte, restitue du froid à l'unité 10 à un niveau de température supérieur à celui apporté depuis l'unité 10 par le fluide 93.

Il est avantageux de faire varier dans le temps le débit de cette injection de fluide 93. Par exemple, on peut produire et stocker l'azote liquide la nuit, lorsque l'énergie est disponible et bon marché et

injecter l'azote liquide le jour de manière à diminuer l'énergie consommée. On dissocie le moment où le froid est produit par l'unité 10 (par exemple azote liquide) et celui où il est utilisé dans l'unité 7. Dans ce cas, la détente quasi isentropique d'un gaz peut être réalisée dans l'unité 10 plutôt que dans l'unité 7.

5 Ce schéma peut se révéler bien adapté à des cas de modification d'usines existantes, où le remplacement de l'air primaire envoyé aux pulvérisateurs de charbon par un mélange fumées recyclées plus oxygène peut se révéler complexe, d'une part à cause de l'augmentation de la teneur en eau, les fumées en contenant beaucoup plus que l'air humide, d'autre part pour des raisons de sécurité, même si cela ne doit pas être surestimé.

10 Par ailleurs, il peut se révéler intéressant de combiner les unités 7 et 10 en une seule, notamment en réalisant un (ou plusieurs) échange(s) de chaleur entre des fluides des 2 unités.

La figure 10 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation sidérurgique. Une unité de séparation des gaz de l'air 10 fourni de l'oxygène 90 à un haut-fourneau 900 dans lequel on introduit par ailleurs du minerai de fer 901 et des produits carbonés 902 (charbon et coke). Le haut-fourneau fonctionne dans ce cas-là en
15 présence de très peu d'azote.

Les gaz de haut-fourneaux 903 composés par exemple de 47% de CO, 36% de CO₂, 8% de N₂ et 9% d'autres composés comme H₂ et H₂O peuvent être divisés en deux. La majeure partie 905 va à l'unité de capture du CO₂, une autre partie 904 sert à déconcentrer la teneur en
20 azote dans la boucle. Le fluide 905 est préalablement refroidi dans un échangeur à contact direct 906, dépoussiéré dans le filtre 103, puis comprimé par un compresseur 901, refroidi dans un échangeur 105 et séché dans un sécheur 107, avant d'entrer dans l'échangeur à basse température 109, où il va être refroidi puis partiellement liquéfié à une température proche du point triple du CO₂ sans formation de solide. Le fluide diphasique gaz-liquide 912 obtenu est séparé en une fraction
25 gazeuse 502 et une fraction liquide 920 dans le séparateur 928. La fraction gazeuse 502 est ensuite refroidie par une détente quasi isentropique, par exemple dans une turbine 514, de manière à obtenir un fluide diphasique gaz-solide 503. Celui-ci est séparé dans l'enceinte 111 en une fraction gazeuse 44 et une fraction solide 62 riche en CO₂. La fraction solide 62 est comprimée par exemple par une vis sans fin et mélangée au liquide 920 dans le bain 121, lequel est chauffé par du gaz 72
30 produit par la vaporisation du liquide 74 dans l'échangeur 109. Le CO₂ liquide 64 est comprimé par une pompe 69 de manière à obtenir un liquide pressurisé 70 et réchauffé dans l'échangeur 109 sans subir de vaporisation, ou de pseudo-vaporisation si la pression est supérieure à la pression supercritique. Le gaz pauvre est successivement réchauffé par un compresseur 315 et par l'échangeur 109.

35 L'invention peut aussi être adaptée pour des types de haut-fourneau fonctionnant à l'air enrichi, par exemple en ajoutant une séparation CO/N₂ par distillation cryogénique, en refroidissant le gaz 44 à la température nécessaire.

La figure 11 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production de gaz de synthèse à partir d'un procédé à l'oxygène (oxydation partielle, gazéification, réformeur auto-thermique, etc.). Une unité de séparation des gaz de l'air 10 fournit de l'oxygène 90 à un réacteur 900 dans lequel on introduit un produit carboné 902 (charbon, gaz naturel, biomasse, ordures ménagères, etc.).

Les gaz de synthèse 903 comprend principalement les composés CO, CO₂, H₂ et H₂O. Le CO peut être converti (réaction dite de *shift*) en CO₂ et H₂ en présence de vapeur d'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Le fluide 905 peut éventuellement être dépoussiéré dans un filtre 103, puis comprimé par un compresseur 101, refroidi dans un échangeur 105 et séché dans un sécheur 107, avant d'entrer dans l'échangeur à basse température 109, où il peut être partiellement liquéfié à une température proche de celle du point triple du CO₂. Ce fluide diphasique gaz-liquide 912 est séparé en une fraction gazeuse 502 et une fraction liquide 920 dans le séparateur 928. La fraction gazeuse 502 est ensuite refroidie par une détente quasi-isentropique, par exemple dans une turbine 514, de manière à obtenir un flux diphasique gaz-solide 503. Celui-ci est séparé en une fraction gazeuse 44 et une fraction solide riche en CO₂ 62 dans l'enceinte 111. La fraction solide 62 est mélangée au liquide 920 dans le bain 121, lequel est chauffé par du gaz 74 produit par la vaporisation du liquide 72 dans l'échangeur 109. Le CO₂ liquide 64 est comprimé par une pompe et réchauffé dans l'échangeur 109 sans subir de vaporisation, ou de pseudo-vaporisation si la pression est supérieure à la pression supercritique. Le gaz pauvre 44 est successivement réchauffé par un compresseur 924 et l'échangeur 109. Ce gaz pauvre constitué essentiellement d'hydrogène peut être envoyé à une turbine à gaz pour réaliser une combustion sans émission de CO₂. L'unité 10 peut fournir de l'azote chaud 90a, que l'on introduira en aval des sécheurs 910, et/ou de l'azote froid 90b, introduit directement dans l'enceinte 111 pour augmenter la quantité de CO₂ capturé. Dans le premier cas, la détente dans la turbine 514 de l'azote chaud présent dans le flux 502 fournit du froid additionnel pour la cryo-condensation solide du CO₂ dans la turbine 514 ; dans le deuxième cas, l'azote froid 90b, en se réchauffant au contact du fluide 503, engendre la cryo-condensation solide du CO₂. L'autre intérêt de l'azote chaud 90a est d'augmenter le poids moléculaire du gaz 502, ce qui peut être intéressant pour diminuer le coût de la détente 514 et/ou de la compression 924. En effet, lorsque ces gaz sont très riches en hydrogène, il n'est pas aisé de comprimer/détendre ces gaz avec les technologies les mieux adaptées à de grands débits à savoir des technologies de type axiales, radiales ou supersonique à onde de chocs. Il est alors nécessaire d'utiliser des technologies de type volumétriques par exemple à piston ou à vis très coûteuses à mettre en œuvre.

La figure 12 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production de gaz de synthèse à partir d'un reformage à la vapeur. On introduit par un produit carboné 902 (gaz naturel, méthanol, naphta, etc.) dans un réacteur 900.

Les gaz de synthèse 903 produit dans le réacteur 900 comprend principalement les composés CO, CO₂, H₂ et H₂O. Le fluide 905 peut éventuellement être comprimé par un compresseur 101, refroidi dans un échangeur 105 et séché dans un sécheur 107, avant d'entrer dans un échangeur à basse température 109, où il peut être partiellement liquéfié à une température proche de celle du point triple du CO₂. Le fluide diphasique gaz-liquide 912 obtenu est séparé en une fraction gazeuse 502 et une fraction liquide 920 dans le séparateur 928. La fraction gazeuse 502 est ensuite refroidie par une détente quasi-isentropique, par exemple dans une turbine 514, de manière à obtenir un diphasique gaz-solide 503. Celui-ci est séparé en une fraction gazeuse 44 et une fraction solide riche en CO₂ 62 dans l'enceinte 111. La fraction solide 62 est mélangée au liquide 920 dans le bain 121, lequel est chauffé par du gaz 74 produit par la vaporisation du liquide 72 dans l'échangeur 109. Le CO₂ liquide 64 est comprimé par une pompe et réchauffé dans l'échangeur 109 sans subir de vaporisation, ou de pseudo-vaporisation si la pression est supérieure à la pression supercritique. Le gaz pauvre 44 peut alors être purifié en CO₂ à basse température par exemple par adsorption avec un tamis moléculaire 13X avant d'être introduit dans une unité cryogénique 924 pour la production de CO. Celle-ci fonctionne par exemple par lavage au méthane ou par condensation partielle du CO. Cette unité 924 produit un gaz enrichi en hydrogène 929 et un gaz enrichi en CO 925. Un fluide ou plusieurs fluide de cette unité peuvent être comprimés à basse température, puis réintroduits dans l'échangeur de chaleur 926.

Dans ce cas, la cryo-condensation solide remplace une élimination du CO₂ par absorption avec des amines (MDEA ou MEA). Si l'on désire produire de l'hydrogène pur, il est possible d'ajouter un PSA H₂ dans ce schéma soit en amont de cette purification par cryo-condensation solide c'est-à-dire en sortie du reformeur 900 après refroidissement du gaz de synthèse, soit sur le gaz riche en H₂ 929.

On pourrait penser que ces procédés de cryo-condensation solide sont en déficit de froid. En fait, il n'en est rien. Au contraire, ces procédés de cryo-condensation solide avec détente quasi isentropique du gaz à traiter produisent trop de froid, surtout si le procédé fournit en outre un travail extérieur. Le problème est alors que les fluides riches en CO₂ et le gaz pauvre en CO₂ sortent à basse température, ce qui constitue une perte énergétique conséquente. Pour minimiser la consommation énergétique de ce procédé, on peut réaliser une ou plusieurs des opérations suivantes :

- en interne :

o compression froide d'un des fluides du procédé de cryo-condensation :

- gaz à traiter que l'on refroidit à basse température avant compression ;
- gaz pauvre en CO₂ que l'on comprime à basse température (cf. figure 2).

On peut soit le détendre à nouveau ou le comprimer sous vide pour le ramener à la pression atmosphérique, ou encore le détendre après l'avoir chauffé dans la partie chaude du procédé ayant produit le gaz à traiter ;

o cryo-condensation solide indirecte dans un échangeur ;

- en externe :
 - o compression froide d'un fluide quelconque de l'installation ;
 - o production d'azote liquide et/ou d'air liquide ;
 - o cycle de Rankine transcritique sur le CO₂

5

La figure 13 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention mettant en oeuvre un cycle de Rankine transcritique sur le CO₂. Il inclut aussi les caractéristiques d'un procédé où l'on réalise successivement une cryo-condensation liquide, puis une cryo-condensation solide et où l'on améliore la pureté du CO₂ produit par deux colonnes à distiller, une pour éliminer les composants moins volatils que le CO₂ (NO₂ ou N₂O₄, SO₂, ...) et une autre pour éliminer les composants plus volatils.

Le fluide 24 est constitué de fumées et peut être à une température de l'ordre de 150°C est injecté dans un filtre 103 pour éliminer les particules jusqu'à un niveau de concentration inférieur à 1 mg/m³, de préférence inférieur à 100 µg/m³.

15

Le fluide dépoussiéré 30 est refroidi à une température proche de 0°C, en général entre 0°C et 10°C, de manière à condenser la vapeur d'eau qu'il contient. Ce refroidissement est réalisé dans une tour 105b, avec injection d'eau à deux niveaux, eau froide 36b et eau à température proche de la température humide de l'air ambiant 34b. On peut aussi envisager un contact indirect. La tour 105 peut avoir ou non des garnissages. Cette tour peut aussi servir de tour de lavage du SO₂.

20

En sortie de cette première tour, le fluide éventuellement désaturé est comprimé à une pression entre 5 et 50 bar abs dans le compresseur 101. Le fluide 32 est refroidi à une température proche de 0°C, en général entre 0°C et 10°C, de manière à condenser la vapeur d'eau qu'il contient. Ce refroidissement est réalisé dans une tour 105, avec injection d'eau à deux niveaux, eau froide 36 et eau à température proche de la température humide de l'air ambiant 34. On peut aussi envisager un contact indirect. La tour 105 peut avoir ou non des garnissages.

25

Le fluide 38 est envoyé dans une unité d'élimination de la vapeur d'eau résiduelle 107, utilisant par exemple l'un et/ou l'autre des procédés suivants :

- Adsorption sur lits fixes, lits fluidisés et/ou sécheur rotatif, l'adsorbant pouvant être de l'alumine activée, du gel de silice ou un tamis moléculaire (3A, 4A, 5A, 13X, ...);
- Condensation dans un échangeur à contact direct ou indirect.

30

Le fluide à traiter 40 est refroidi, puis mis en contact dans une colonne à distiller 79 avec du CO₂ pur, de manière à récupérer les composés moins volatils que le CO₂ sous la forme d'un liquide contenant du CO₂ et par exemple du NO₂ (ou son dimère N₂O₄). Ce liquide peut être pompé et vaporisé dans l'unité 78, puis envoyé, soit dans une chambre de combustion pour réduire le NO₂, soit dans l'unité de purification du flux 30 par lavage à basse pression du SO₂, pour y servir de réactif, soit directement sous forme de NO₂, soit sous forme d'acide nitrique après réaction avec de l'eau.

35

Le fluide à traiter 74a est ensuite refroidi et partiellement condensé sous forme liquide et envoyé dans le séparateur 76. La fraction liquide 76a est envoyée au bain 121. La fraction gazeuse 76b est envoyée à une turbine de détente de manière à y produire un flux diphasique gaz-solide 42 qui est envoyé dans l'enceinte 111 pour y être séparé entre un gaz pauvre en CO₂ 44 et du CO₂ solide 62. Un fluide auxiliaire 93 par exemple en provenance d'une unité de séparation des gaz de l'air peut éventuellement fournir du froid additionnel pour la cryo-condensation solide. Dans ce cas, il peut être intéressant de prélever sur le gaz pauvre en CO₂ 44 un fluide 92 qui retourne à l'unité qui a fourni le fluide 93. Le solide 62 est comprimé par exemple par une vis sans fin et injecté dans le bain de CO₂ liquide 121, dans le quel on prélève un liquide 64. Ce liquide peut éventuellement être pompé et introduit dans une colonne à distiller 75 pour en éliminer les composés plus volatils que le CO₂. Le liquide pur 68 est réchauffé sans subir de vaporisation, ou de pseudo-vaporisation s'il est supercritique. Il peut être à nouveau pompé pour obtenir le fluide 5 prêt au transport. Une partie du fluide 5 peut être prélevée pour être vaporisée, ou pseudo-vaporisée, dans une unité 72. Cette unité 72 est par exemple une source quelconque de chaleur de l'installation produisant le fluide à traiter. Cette partie du fluide 80 est ensuite détendue dans une turbine 73 servant à produire de l'électricité ou de la puissance mécanique, puis refroidie dans l'échangeur 109 et condensée par échange direct dans le bain 121, tout en réalisant la fusion du CO₂ solide.

En sortie de l'échangeur 109, le fluide 48 peut encore servir notamment à régénérer l'unité d'élimination de vapeur résiduelle 107 et/ou à produire de l'eau froide 36a par évaporation dans une tour à contact direct 115 où l'on introduit un fluide sec 50 qui va se saturer en eau en en vaporisant une partie. Eventuellement, l'eau froide peut subir un refroidissement supplémentaire dans un groupe frigorifique 119. Ensuite, cette eau froide peut être utilisée dans l'un et/ou l'autre des tours 105 et 105b de manière à refroidir le gaz à traiter avant et/ou après compression.

Les Figures 14 et 15 représentent une turbine pour réaliser une détente quasi isentropique du fluide à traiter avec production de travail extérieur conforme à l'invention. La partie statorique amont 960 commence par la volute (non représentée) puis par des aubages 950 qui peuvent être fixes ou variables. On rentre ensuite dans la partie rotorique 960 qui comprend par exemple des ailettes 952 avec un bord d'attaque 951 où commence la partie rotorique 960 et un bord de fuite 954 où elle s'achève.

En aval de la partie rotorique, si l'on ne désire pas utiliser la force centrifuge sur les parties solide, la partie rotorique peut être constituée d'un simple cône de décélération. Si l'on veut utiliser la partie statorique aval 961 pour réaliser une première séparation, on peut utiliser la mise en rotation du fluide dans la partie rotorique ainsi que l'effet centrifuge pour séparer une fraction riche en CO₂ en périphérie d'une fraction appauvri en CO₂ au centre. Il peut aussi être intéressant de réaliser une mise en vitesse et donc une détente supplémentaire du fluide dans un convergent 956 (turbine dite « de Laval »). En diminuant la pression avant décélération du gaz, cela permet d'augmenter la quantité de CO₂ solidifié. On récupère l'essentiel du gaz pauvre en CO₂ au

centre de l'écoulement 959 et l'essentiel du CO₂ solide en périphérie 958 mélangé avec une fraction de gaz.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'au moins un gaz pauvre en CO₂ (44) et d'un ou plusieurs fluides
5 primaires riches en CO₂ (66, 68, 70) à partir d'un fluide à traiter (40) comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que le CO₂, mettant en œuvre :
- a) un premier refroidissement (109) dudit fluide à traiter (40) par échange de chaleur sans changement d'état ;
- b) un second refroidissement (111) d'au moins une partie dudit fluide à traiter (42) refroidi à l'étape
10 a) de manière à obtenir au moins un solide (62) comprenant majoritairement du CO₂ et au moins ledit gaz pauvre en CO₂ (44) ; et
- c) une étape comprenant la liquéfaction et/ou la sublimation d'au moins une partie dudit solide (62) et permettant d'obtenir lesdits un ou plusieurs fluides primaires riches en CO₂ (66, 68, 70) ;
15 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit premier refroidissement (109) et/ou ledit second refroidissement (111) est fournie par un ou plusieurs cycles frigorifiques (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 612) d'un gaz.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits cycles frigorifiques (200)
20 comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 312, 314, 412, 414, 514, 612) mettent en oeuvre des fluides de travail pris parmi les suivants :
- un fluide auxiliaire (51) comprenant de l'azote et/ou de l'argon et/ou un mélange de gaz de l'air ;
 - un fluide comprenant tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ (44) ou dérivé de tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ (44) ; et/ou
25 - un fluide comprenant tout ou partie dudit fluide à traiter (40) ou dérivé de tout ou partie dudit fluide à traiter (40).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une
30 partie du froid nécessaire pour réaliser ledit second refroidissement (111) est fournie par échange avec :
- le fluide de travail d'un desdits cycles frigorifiques (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 312, 314, 412, 414, 514, 612) ;
 - un fluide auxiliaire (51) comprenant de l'azote et/ou de l'argon et/ou un mélange de gaz de l'air ;
35 - un fluide comprenant tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ (44) ou dérivé de tout ou partie dudit gaz pauvre en CO₂ (44) ; et/ou
 - un fluide comprenant tout ou partie dudit fluide à traiter (40) ou dérivé de tout ou partie dudit fluide à traiter (40).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'au moins une partie du froid nécessaire pour réaliser ledit second refroidissement (111) est fournie par échange direct.
- 5 5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'un au moins desdits cycles frigorifiques (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (131, 131, 612) met en œuvre tout ou partie dudit fluide à traiter (40) comme fluide de travail.
- 10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'un au moins desdits cycles frigorifiques (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 312, 314, 412, 414, 514, 612) comprend au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 312, 314, 412, 414, 514, 612) fournissant un travail extérieur.
- 15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d) de réchauffage d'au moins un desdits fluides primaires riches en CO₂ (66, 68, 70) et/ou dudit gaz pauvre en CO₂ (44) par compression froide (315) et/ou par échange de chaleur avec un fluide auxiliaire (191)
- 20 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite détente quasi isentropique (702) de l'un au moins desdits cycles frigorifiques (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (131, 131, 612) comporte l'une ou plusieurs des étapes suivantes :
- Mise en rotation (717) du fluide à traiter (701) autour d'un axe sensiblement parallèle au sens de l'écoulement dudit fluide à traiter (701) ;
 - Mise en vitesse (703) du fluide à traiter (701) ;
 - 25 - Séparation du CO₂ solide du fluide à traiter par effet centrifuge (718) ;
 - Décélération du gaz appauvri en CO₂ (704).
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, à l'étape b), on réalise un refroidissement d'au moins une partie dudit fluide à traiter (42) refroidi à l'étape a) de manière à obtenir en outre un liquide (816) comprenant majoritairement du CO₂.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit fluide à traiter (905) provient de fumées industrielles.
- 35 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit fluide à traiter (905) provient d'une installation sidérurgique (902a).
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que :

- ledit fluide à traiter (905) provient au moins partiellement d'un haut-fourneau (902a) ; et
- ledit gaz pauvre en CO₂ (927) est recyclé au moins partiellement dans ledit haut-fourneau (902a).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit fluide à
5 traiter (905) provient au moins partiellement d'une raffinerie et/ou d'une usine chimique (902a).

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit fluide à traiter (905) provient au
moins partiellement de la gazéification et/ou de l'oxydation partielle et/ou d'un réformage à
l'oxygène (902a) d'un combustible carboné donné.

10

15. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que :

- ledit fluide à traiter (905, 24) provient d'une installation comprenant une unité de séparation
de l'air (10) ; et
- ladite détente quasi isentropique (130, 131, 612) d'au moins un desdits cycles frigorifiques
15 (200) comprenant chacun au moins une détente quasi isentropique (130, 131, 612) d'un gaz
est réalisée dans ladite unité de séparation de l'air (10).

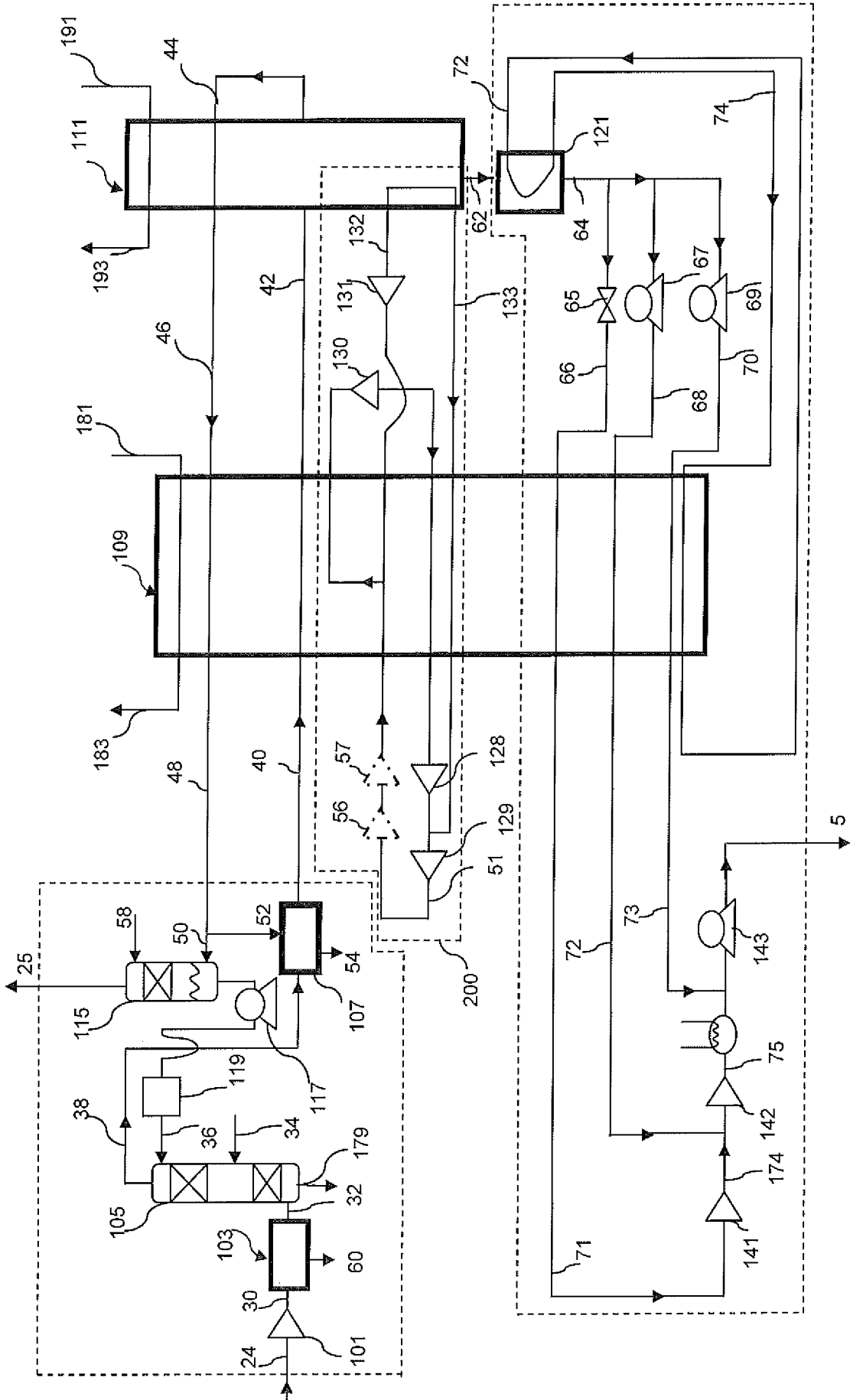


FIG. 1

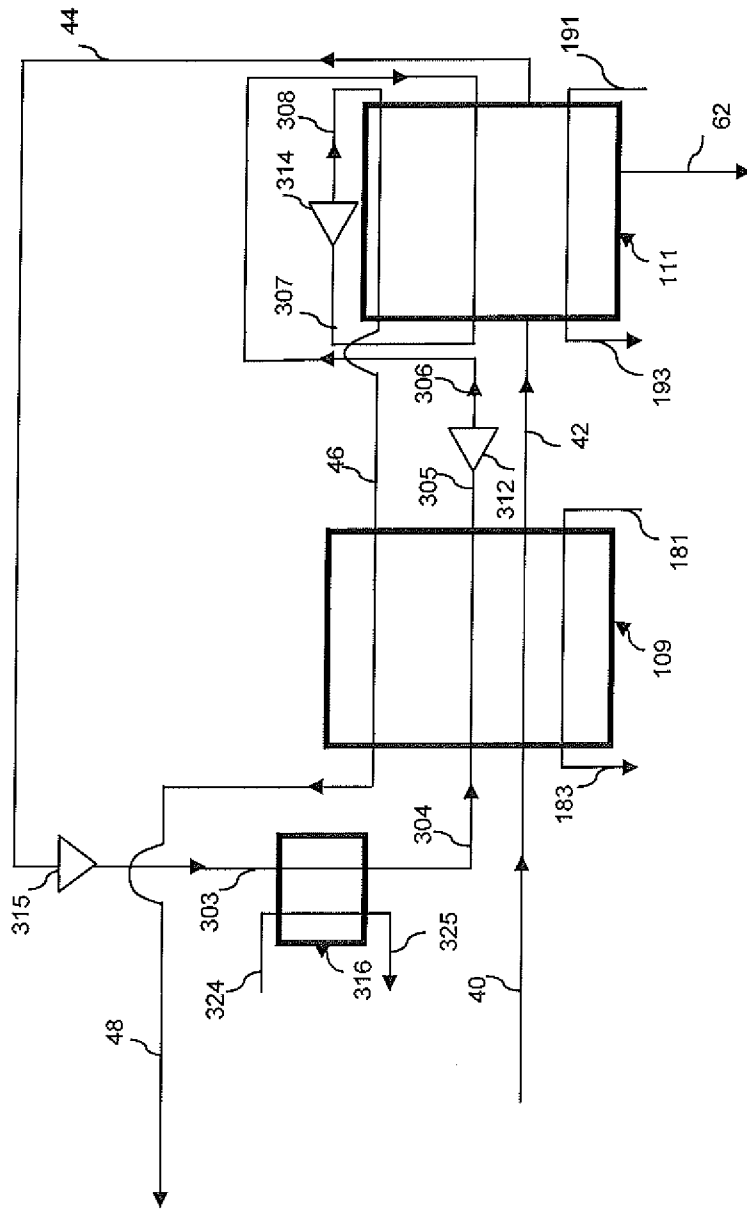


FIG. 2

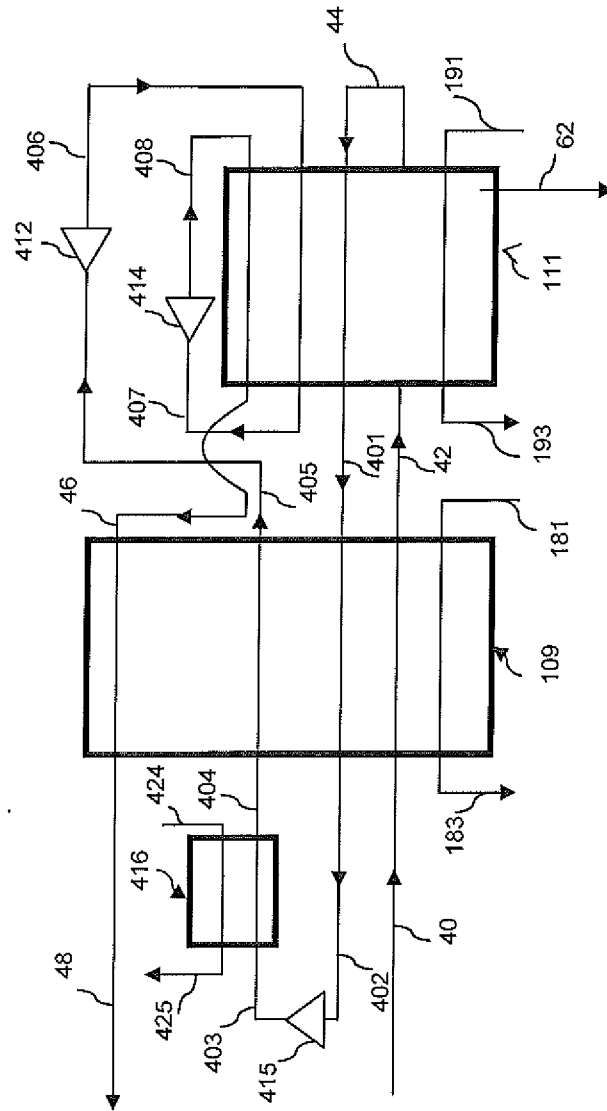


FIG. 3

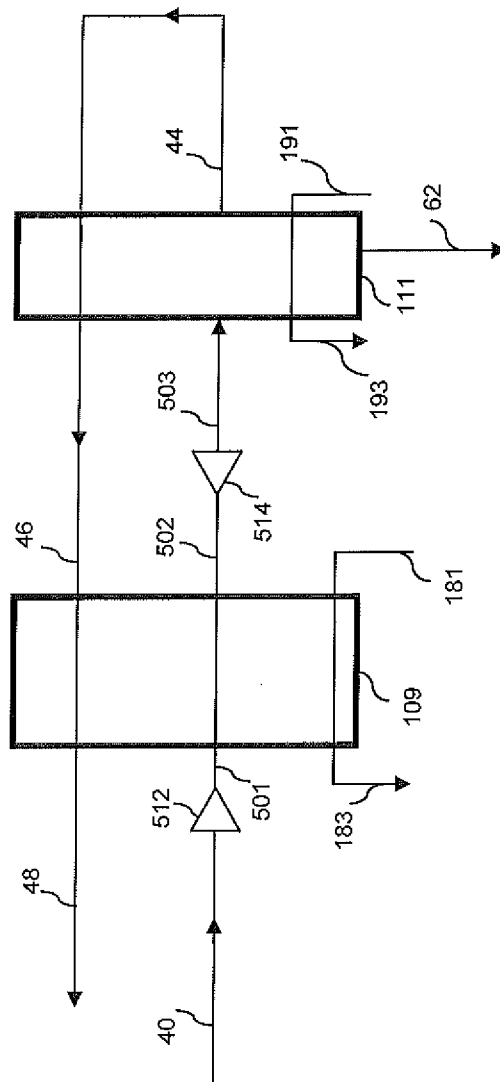


FIG. 4

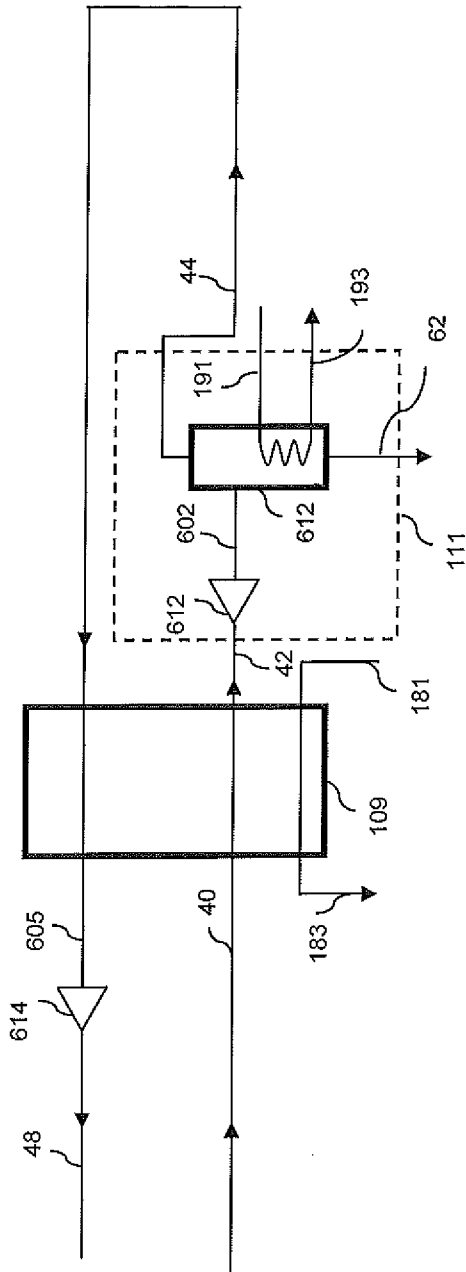


FIG. 5

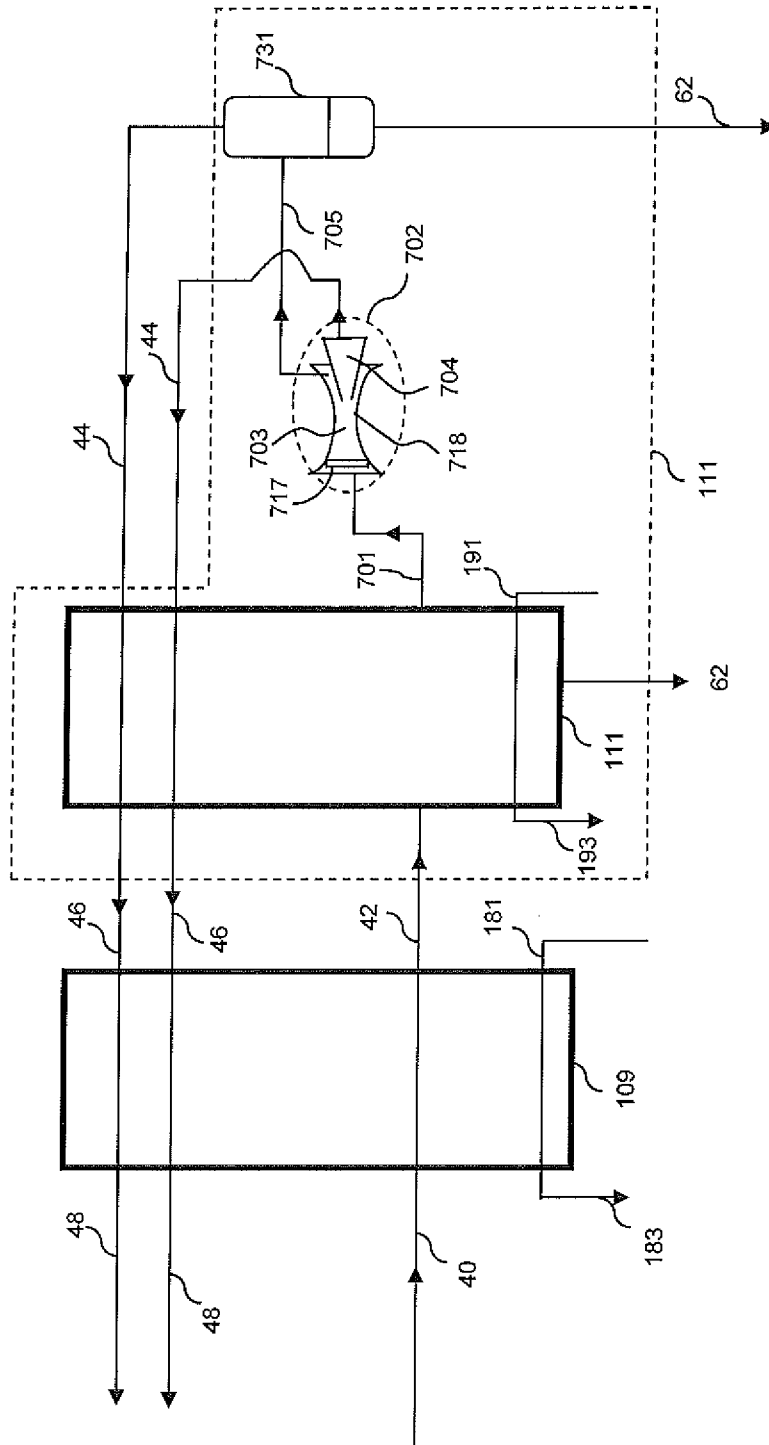


FIG. 6

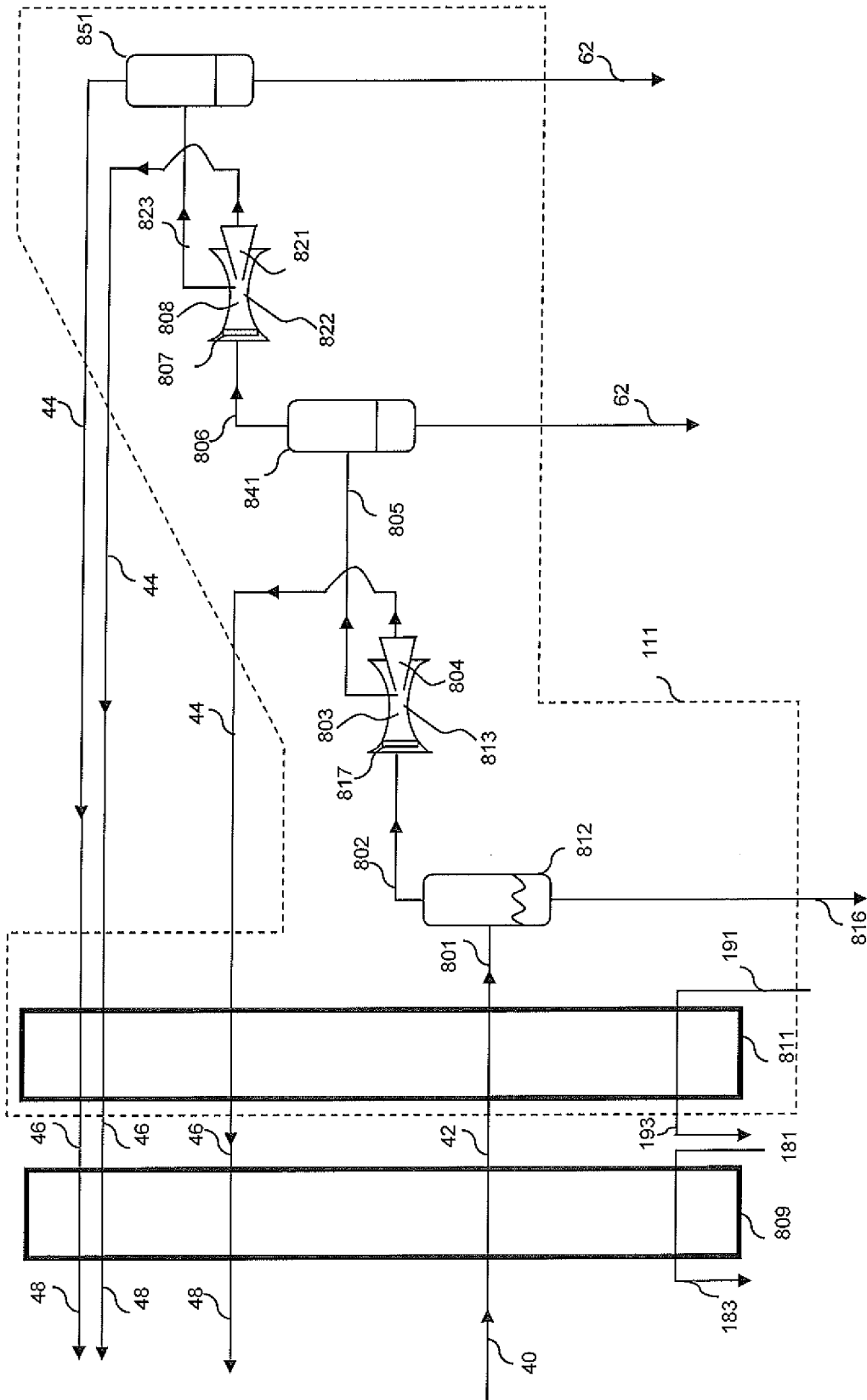


FIG. 7

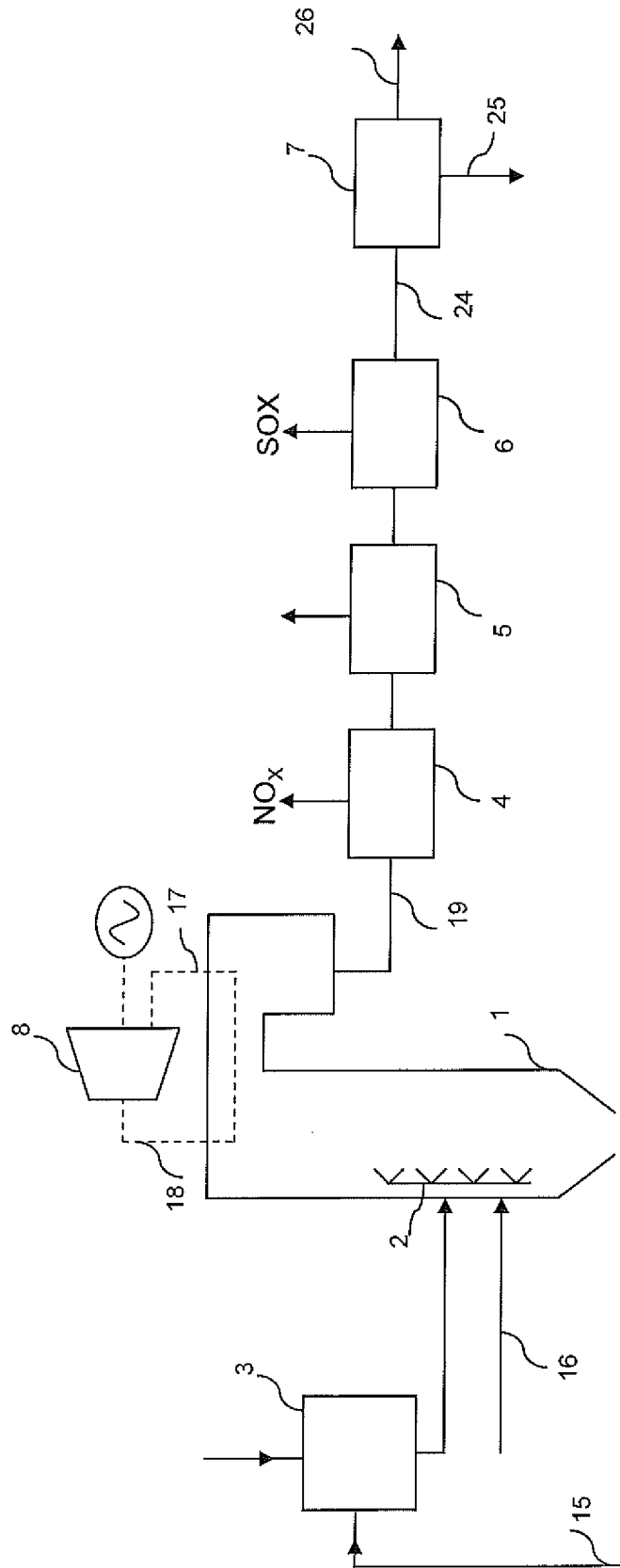


FIG. 8

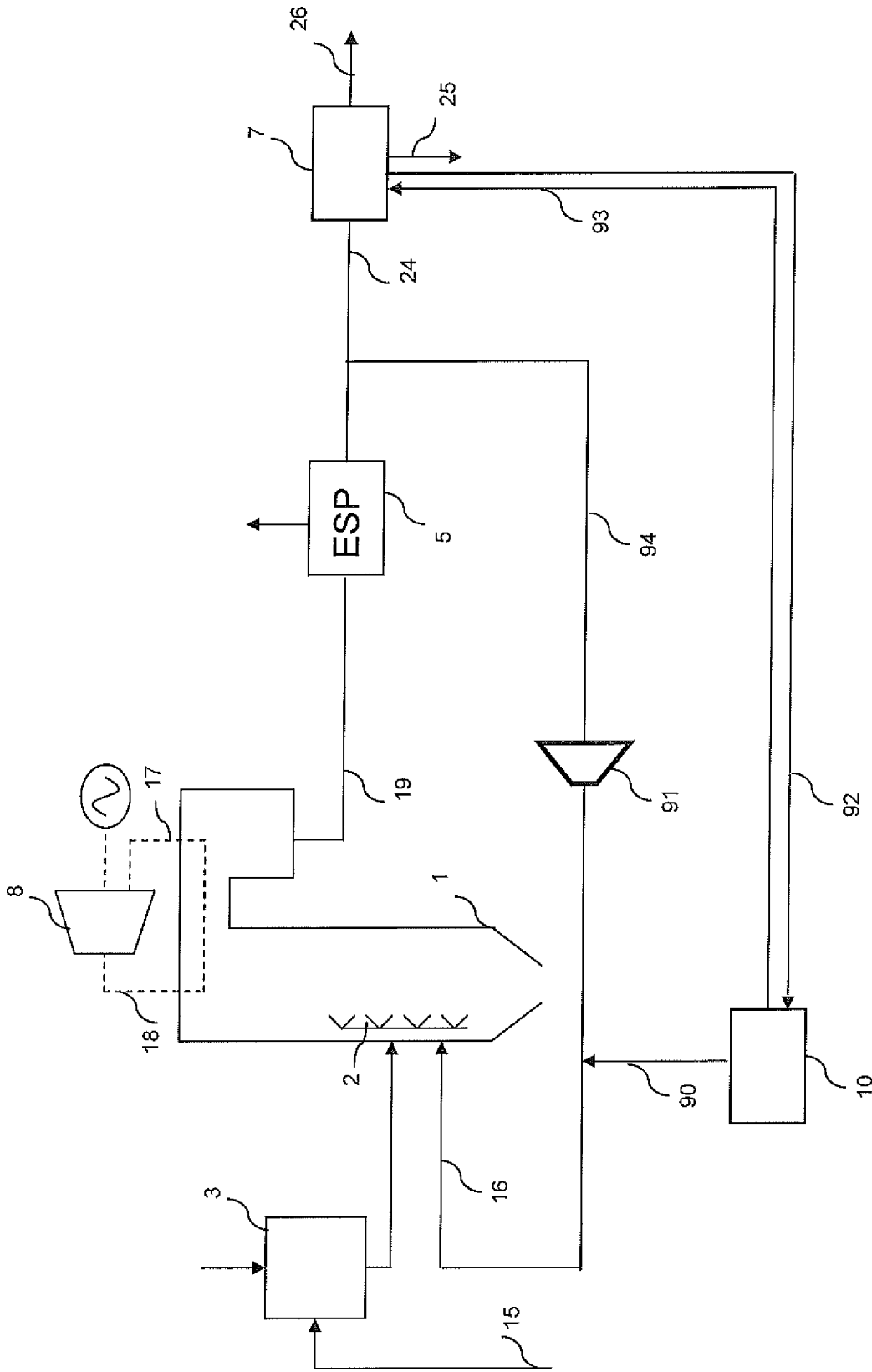


FIG. 9

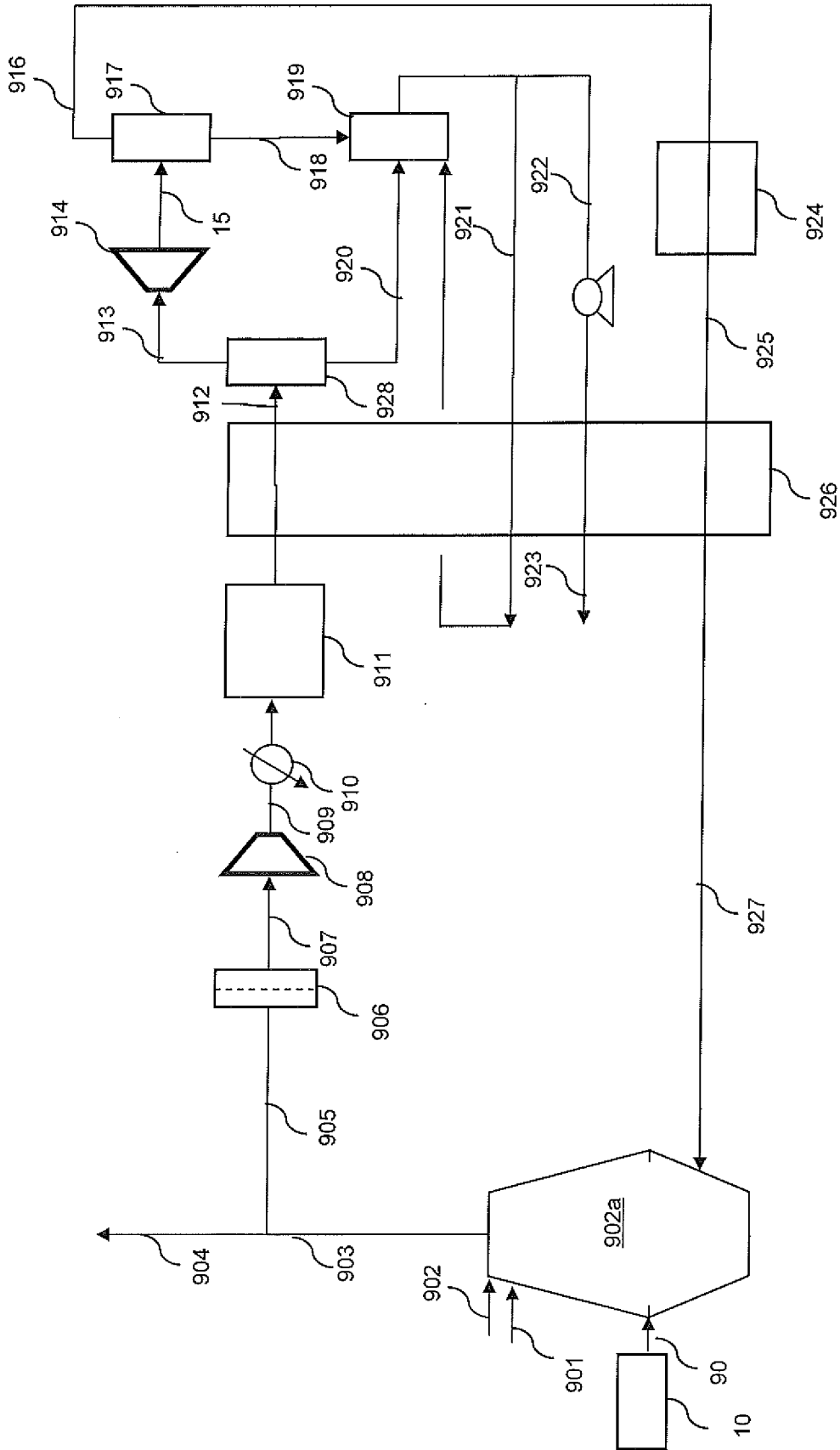


FIG. 10

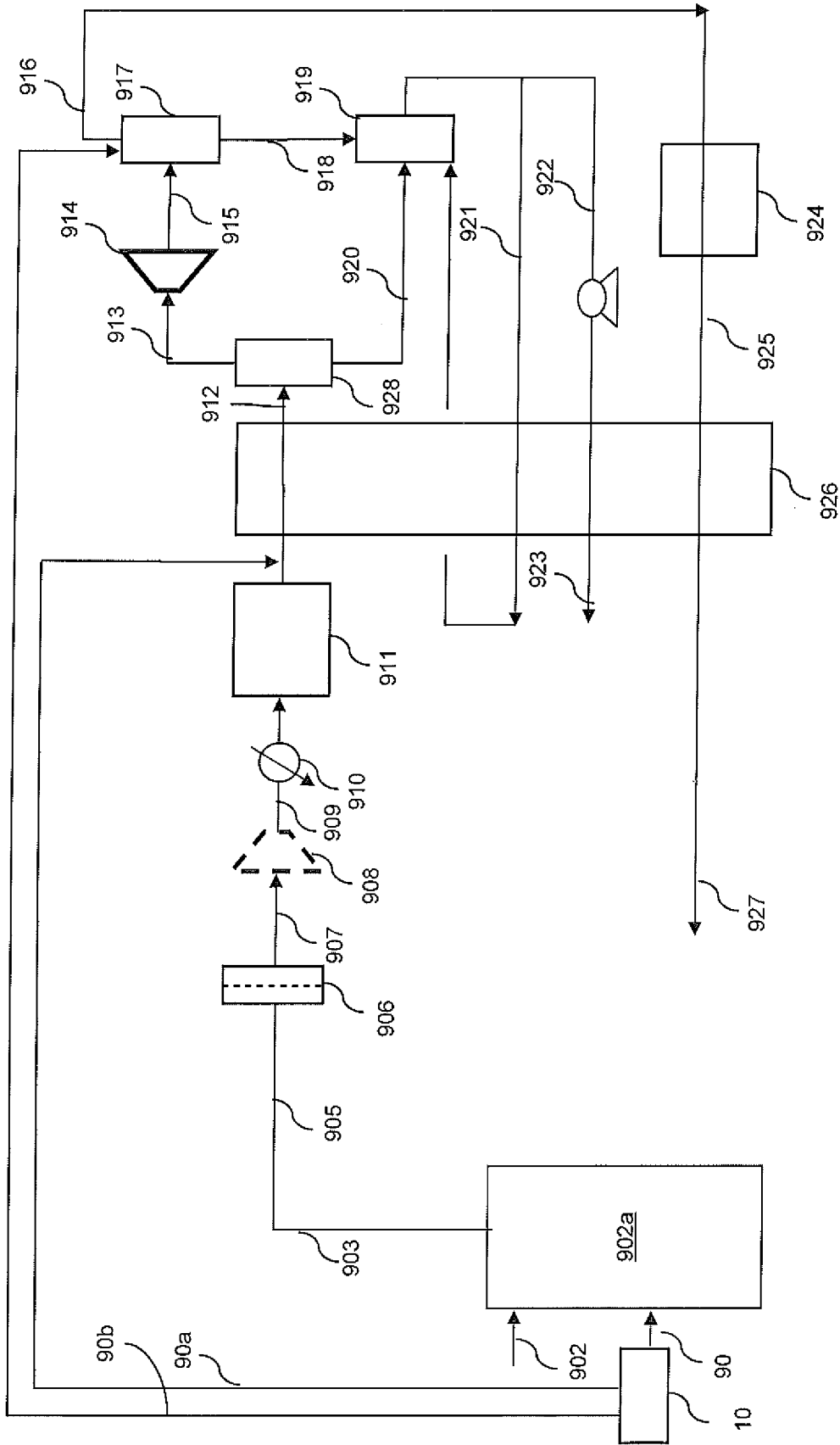


FIG. 11

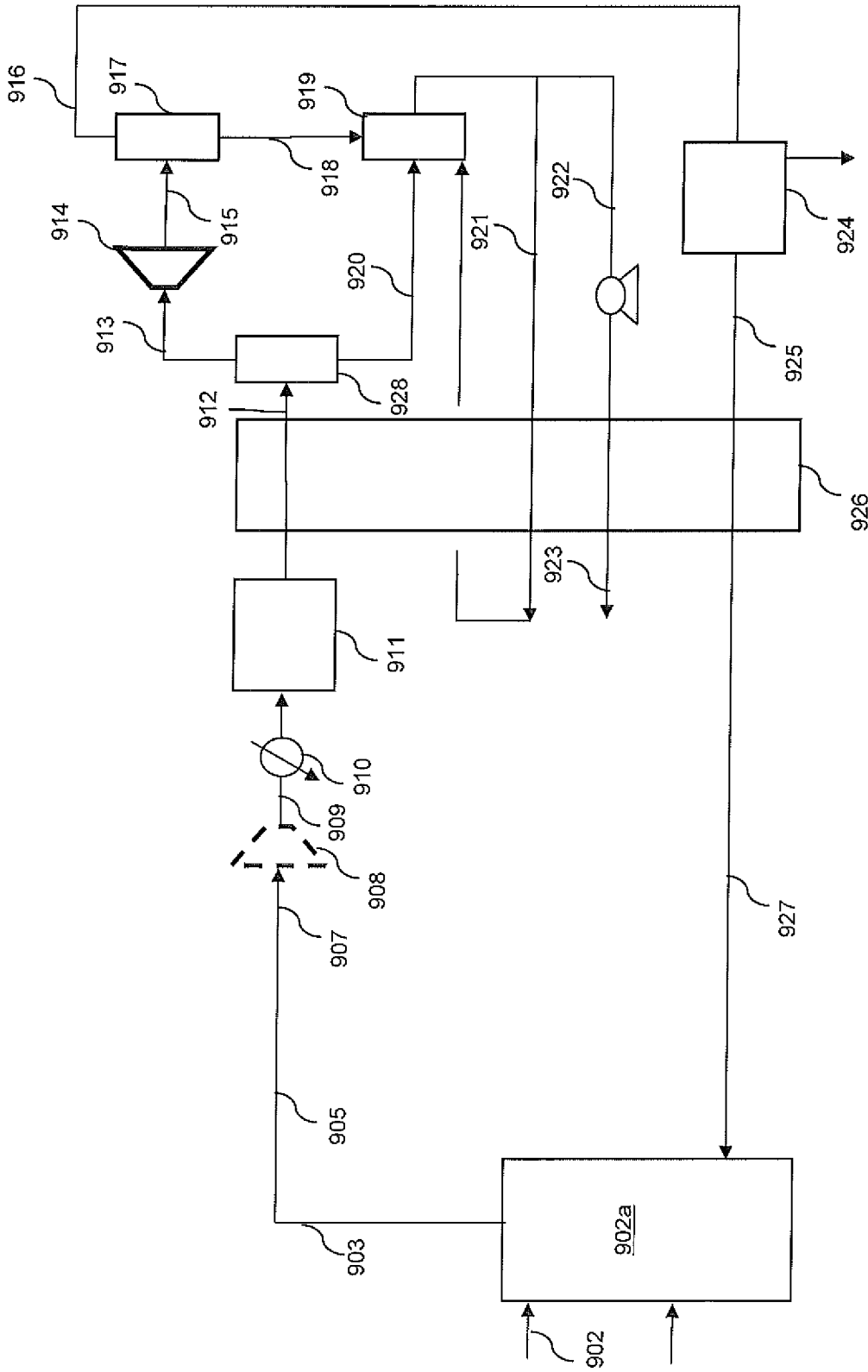


FIG. 12

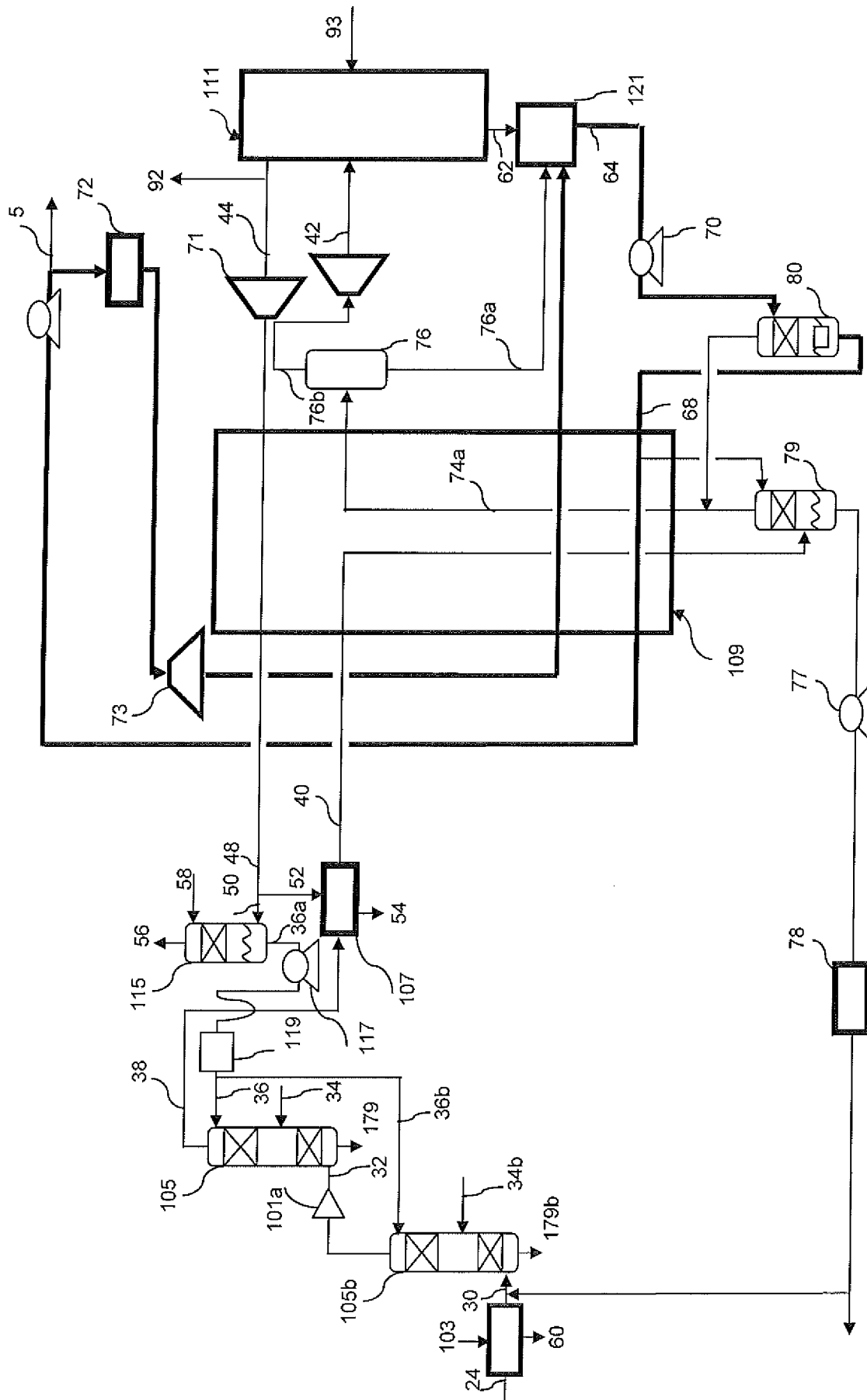


FIG. 13

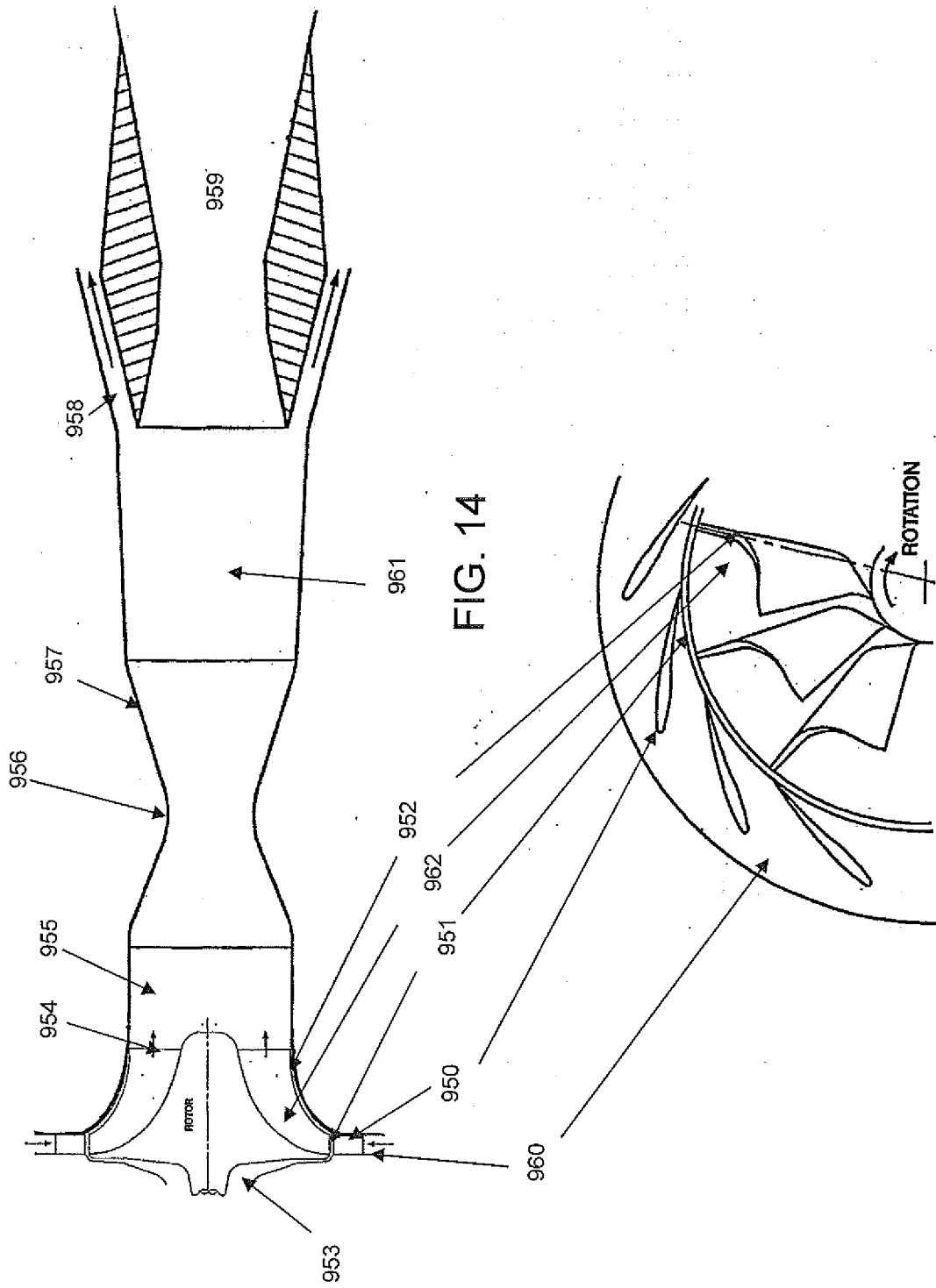


FIG. 14

FIG. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25J3/06 B01D53/00 B01D53/62
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01D F25J

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	US 2004/148961 A1 (CLODIC DENIS [FR] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) paragraphs [0001], [0125], [0126], [0197], [0198]; figure 3 abstract	1-15
X	US 2006/277942 A1 (CLODIC DENIS [FR] ET AL) 14 December 2006 (2006-12-14) figure 3 abstract	1-15
Y	FR 2 894 838 A (GAZ DE FRANCE SA [FR]) 22 June 2007 (2007-06-22) cited in the application page 12, lines 3,4 page 13, line 3 - page 14, line 4; claim 1; figures 1,2	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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 May 2010	Date of mailing of the international search report 01/06/2010
---	---

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 Gruber, Marco
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052508

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 614 872 A (TASSONEY JOSEPH P ET AL) 26 October 1971 (1971-10-26) column 3, lines 1-11 column 6, lines 34-44; claim 7 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004148961 A1	05-08-2004	AT 297245 T	15-06-2005
		AU 2007203461 A1	16-08-2007
		CA 2435795 A1	08-08-2002
		CN 1476346 A	18-02-2004
		DE 60204540 D1	14-07-2005
		DE 60204540 T2	16-03-2006
		EP 1355716 A1	29-10-2003
		ES 2243688 T3	01-12-2005
		FR 2820052 A1	02-08-2002
		WO 02060561 A1	08-08-2002
		JP 2004532170 T	21-10-2004
		PT 1355716 E	31-10-2005
		US 2006277942 A1	14-12-2006
CA 2518044 A1	23-09-2004		
CN 1756583 A	05-04-2006		
EP 1601443 A2	07-12-2005		
FR 2851936 A1	10-09-2004		
WO 2004080558 A2	23-09-2004		
JP 2006519695 T	31-08-2006		
FR 2894838 A	22-06-2007	AT 466637 T	15-05-2010
		EP 1979072 A2	15-10-2008
		WO 2007074294 A2	05-07-2007
		JP 2009520595 T	28-05-2009
		KR 20080085148 A	23-09-2008
		US 2008302133 A1	11-12-2008
US 3614872 A	26-10-1971	AU 457295 B2	06-01-1975
		AU 3025971 A	04-01-1973
		GB 1311249 A	28-03-1973
		NL 7108873 A	02-01-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. F25J3/06 B01D53/00 B01D53/62 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01D F25J		
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	US 2004/148961 A1 (CLODIC DENIS [FR] ET AL) 5 août 2004 (2004-08-05) alinéas [0001], [0125], [0126], [0197], [0198]; figure 3 abrégé	1-15
X	US 2006/277942 A1 (CLODIC DENIS [FR] ET AL) 14 décembre 2006 (2006-12-14) figure 3 abrégé	1-15
Y	FR 2 894 838 A (GAZ DE FRANCE SA [FR]) 22 juin 2007 (2007-06-22) cité dans la demande page 12, ligne 3,4 page 13, ligne 3 - page 14, ligne 4; revendication 1; figures 1,2 ----- -/--	1-15
<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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 mai 2010</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">01/06/2010</p>
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 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Gruber, Marco</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052508

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	<p>US 3 614 872 A (TASSONEY JOSEPH P ET AL) 26 octobre 1971 (1971-10-26) colonne 3, ligne 1-11 colonne 6, ligne 34-44; revendication 7 -----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052508

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004148961 A1	05-08-2004	AT 297245 T	15-06-2005
		AU 2007203461 A1	16-08-2007
		CA 2435795 A1	08-08-2002
		CN 1476346 A	18-02-2004
		DE 60204540 D1	14-07-2005
		DE 60204540 T2	16-03-2006
		EP 1355716 A1	29-10-2003
		ES 2243688 T3	01-12-2005
		FR 2820052 A1	02-08-2002
		WO 02060561 A1	08-08-2002
		JP 2004532170 T	21-10-2004
		PT 1355716 E	31-10-2005
		US 2006277942 A1	14-12-2006
CA 2518044 A1	23-09-2004		
CN 1756583 A	05-04-2006		
EP 1601443 A2	07-12-2005		
FR 2851936 A1	10-09-2004		
WO 2004080558 A2	23-09-2004		
JP 2006519695 T	31-08-2006		
FR 2894838 A	22-06-2007	AT 466637 T	15-05-2010
		EP 1979072 A2	15-10-2008
		WO 2007074294 A2	05-07-2007
		JP 2009520595 T	28-05-2009
		KR 20080085148 A	23-09-2008
		US 2008302133 A1	11-12-2008
US 3614872 A	26-10-1971	AU 457295 B2	06-01-1975
		AU 3025971 A	04-01-1973
		GB 1311249 A	28-03-1973
		NL 7108873 A	02-01-1973