



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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/052506

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0858863 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 PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JALLAIS, Simon** [FR/FR]; 8, route du Pavé des Gardes, F-92370 Chaville (FR). **LOCKWOOD, Frédéric** [GB/FR]; 44, rue du Château d'Eau, F-75010 Paris (FR). **TRANIER, Jean-Pierre** [FR/FR]; 15, sentier des Jardins, F-94240

L'Hay-les-Roses (FR). **WAGNER, Marc** [FR/FR]; 19, rue Louis Dupré, F-94100 Saint Maur des Fosses (FR). **WEBER, Claire** [FR/FR]; 71, rue Jean Jacques Rousseau, F-92150 Suresnes (FR). **RAVEX, Alain** [FR/FR]; 5 Bis, rue du Champlars, F-38240 Meylan (FR).

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; 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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR TRAPPING CARBON DIOXIDE BY CRYOCONDENSATION

(54) Titre : PROCEDE DE CAPTURE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR CRYO-CONDENSATION

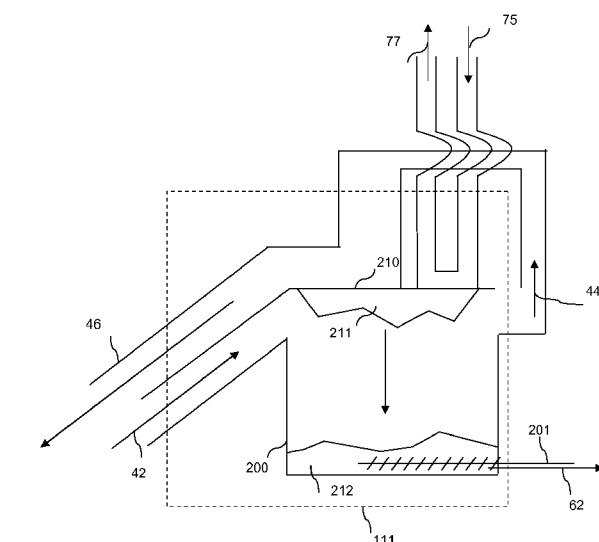


FIG. 2

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing at least one gas lean in CO₂ and one or more fluids rich in CO₂ from a fluid to be processed including CO₂ and at least one compound more volatile than CO₂, wherein said method comprises: a) cooling, by cryocondensation, at least a portion of said fluid to be processed in at least one container so as to obtain at least one solid mainly containing CO₂ and at least said gas lean in CO₂; b) extracting at least a portion of the solid produced during step a) from said container; and c) liquefying and/or subliming at least a portion of said solid extract during step b) in order to obtain one or more fluids rich in CO₂; characterised in that the time intervals during which step b) is implemented are included in the time intervals during which said step a) is implemented.

(57) Abrégé : Procédé de production d'au moins un gaz pauvre en CO₂ et d'un ou plusieurs fluides riches en CO₂ à partir d'un fluide à traiter comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que le CO₂, ledit procédé mettant en œuvre : a) un refroidissement dans au moins une enceinte d'au moins une partie dudit fluide à traiter de manière à obtenir au moins un solide

[Suite sur la page suivante]



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))

comprenant majoritairement du CO₂ par cryo-condensation et au moins ledit gaz pauvre en CO₂; b) une extraction de ladite enceinte d'au moins une partie dudit solide formé à l'étape a); et c) une liquéfaction et/ou une sublimation d'au moins une partie dudit solide extrait à l'étape b) de manière à obtenir un ou plusieurs fluides riches en CO₂; caractérisé en que les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape b) est mise en œuvre sont inclus dans les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape a) est mise en œuvre.

Procédé de capture du dioxyde de carbone 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 l'oxygène O₂, l'argon Ar, l'azote N₂, le
5 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
10 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. 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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. Le fluide

comprenant du CO₂ et au moins un composé plus volatil que le CO₂ est séparé par condensation alternativement dans deux enceintes. Pendant que le CO₂ se condense dans une enceinte, le CO₂ se sublime dans l'autre, augmentant la pression jusqu'au point triple du CO₂ avant extraction du liquide CO₂ ainsi créé.

5 Ce procédé présente les inconvénients suivants :

- les échangeurs doivent résister à des pressions supérieures à 5 bar,
- le rendement de capture est dégradé, du fait de l'inertie thermique du système pendant les phases de transition entre les cycles,
- 10 - des surfaces d'échange importantes sont nécessaires, ce qui rend les équipements plus volumineux,
- des vannes sont nécessaires pour réaliser le basculement d'une enceinte à l'autre, ce qui peut réduire la fiabilité du système.

15 Le document US 2005/072186 décrit un procédé de purification du gaz naturel contenant du CO₂. Le mélange est refroidi et du CO₂ solide est formé au sein du gaz naturel liquéfié. Une « soupe » de CO₂ solide et de GNL est extraite par une vis sans fin, puis réchauffée pour liquéfier le CO₂. Un inconvénient de ce procédé est qu'une certaine quantité de gaz naturel liquéfié est extraite en même
20 temps que le CO₂ solide, ce qui oblige à la recycler. En outre, le CO₂ forme des blocs de solide qui ne sont pas faciles à extraire.

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
25 un composé plus volatil que celui-ci.

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

- a) un refroidissement dans au moins une enceinte d'au moins une partie dudit fluide à traiter de manière à obtenir au moins un solide comprenant majoritairement du CO₂ par cryo-condensation d'une partie du fluide à traiter et au moins un gaz résiduel constituant ledit gaz pauvre en CO₂ ;
- 35 b) une extraction de ladite enceinte d'au moins une partie dudit solide formé à l'étape a) ; et

c) une liquéfaction et/ou une sublimation d'au moins une partie dudit solide extrait à l'étape b) de manière à obtenir un ou plusieurs fluides riches en CO₂ ;

5 caractérisé en ce que les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape b) est mise en œuvre sont inclus dans les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape a) est mise en œuvre.

10 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.

15 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.

20 Le mélange 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 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.

30 A l'étape a) le fluide à traiter est refroidi dans au moins une enceinte. 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 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 refroidissement.

35

Le refroidissement se poursuivant, on parvient 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. On privilégie un passage direct du CO₂ gazeux au CO₂ solide. Par exemple, la pression totale du fluide à traiter est proche de la pression atmosphérique. Cette opération de solidification est parfois appelée « cryo-condensation » ou « anti-sublimation » du CO₂ ou par extension du fluide à
5 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. Ils constituent le gaz pauvre en CO₂.

10 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 moins de 50% de CO₂ en volume et préférentiellement moins de 10% CO₂ en volume. Selon un mode particulier, ledit
15 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 préférentiellement au moins 99% de CO₂ en
20 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
25 solide puisse ne pas être purement constitué de CO₂ solide. Ce « solide » peut comporter des parties non solides telles que des inclusions fluides (gouttes, bulles, etc.).

A l'étape b) au moins une partie de ce solide est extraite de l'enceinte dans laquelle a lieu la cryo-condensation. Cette extraction peut se faire sans action particulière, du fait de la conformation de l'enceinte où la cry-condensation a lieu, ou par l'intervention de moyens dédiés. Le solide extrait est éventuellement transporté vers d'autres enceintes.

35 Les inventeurs ont montré qu'il est particulièrement intéressant, pour des raisons énergétiques, mais aussi mécaniques, de réaliser l'étape b) pendant des intervalles de temps compris dans les intervalles de temps où l'étape a) est mise en œuvre.

Par intervalle de temps pendant lequel une certaine étape E est réalisée, on entend la durée comprise entre un instant t1 où l'étape E commence et un instant t2 où elle finit, sans qu'il y ait eu aucune interruption de l'étape E entre t1 et t2. Un intervalle de temps [t1 ; t2] est dit compris, ou inclus, dans un intervalle de temps [t3 ; t4] si t3 se produit avant ou au même moment que t1, et que t4 se produit après ou au même moment que t2.

Dit autrement, lorsque l'étape b) est mise en œuvre, l'étape a) est en train de se dérouler. Lorsque les opérations d'extraction du solide à l'étape b) se produisent, les opérations de refroidissement du fluide à traiter et de cryo-condensation ont également lieu. Ceci suppose naturellement que la cryo-condensation et l'extraction concernent des molécules différentes.

Puis, à l'étape c), le solide 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 (fusion) 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.

Il est par ailleurs 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.

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

- ledit fluide à traiter est essentiellement gazeux.

- ledit solide contenant majoritairement du CO₂ formé à l'étape a) et extrait à l'étape b) est sous forme de neige carbonique. Il a alors la consistance de la neige , ce qui facilite son extraction.
- 5 - ladite cryo-condensation s'effectue par dépôt sur une ou plusieurs surfaces.
- lesdites surfaces sont les surfaces internes et/ou externes de tubes.
- lesdites surfaces sont les surfaces externes de particules solides.
- 10 - lesdites surfaces sont orientées de manière à ce qu'au moins une partie dudit solide tombe périodiquement par l'effet de la gravité après qu'une certaine épaisseur dudit solide s'est formée sur lesdites surfaces.
- 15 - lesdites surfaces sont périodiquement raclées pour prélever au moins une partie dudit solide au fur et à mesure qu'il se forme.
- ledit raclage est au moins partiellement réalisé par une ou plusieurs vis sans fin.
- 20 - au moins une partie desdites surfaces est animée d'un mouvement de vibration favorisant le détachement d'au moins une partie dudit solide.
- au moins une partie desdites surfaces est périodiquement chauffée afin de
- 25 décoller et de faire tomber au moins une partie dudit solide.
- ladite cryo-condensation dudit solide s'effectue sur des particules solides porteuses formant un lit fluidisé.
- 30 - lesdites particules solides porteuses sur lesquelles ledit solide s'est condensé dans un premier réacteur sont prélevées dudit premier réacteur, puis régénérées dans un second réacteur de manière à les débarrasser d'au moins une partie dudit solide qu'elles portent.
- 35 - lesdites particules solides porteuses sont prélevées desdits premier et second réacteurs par séparation gaz-solide dans des cyclones.

- lesdites particules solides porteuses contiennent au moins un métal et/ou une matière plastique, ou bien contiennent majoritairement du CO₂.
- 5 - au moins une partie dudit solide est extraite à ladite étape b) par l'action d'une ou plusieurs vis sans fin.
- au moins une partie dudit solide est détachée desdites surfaces ou desdites particules solides porteuses sur lesquelles il a condensé à l'étape a), ledit détachement étant obtenu sous l'effet d'ondes de pression ou aidé par des ondes de pression.
- 10

Un solide se forme et adhère aux parois de l'enceinte dans laquelle se produit le refroidissement du mélange à traiter et sa cryo-condensation.

- 15 Ces surfaces peuvent être de formes variables. Elles peuvent être planes ou gauches. Selon un mode de réalisation particulier, la géométrie de l'enceinte est tubulaire, c'est à dire que le fluide à traiter circule dans des tubes creux et/ou autour de tubes creux ou pleins. Selon un autre mode particulier, la cryo-condensation se produit à la surface de particules de formes variables, par exemple des billes.
- 20

- L'extraction du solide qui se forme sur ces surfaces peut se faire de différentes manières. Si les surfaces ou les particules sur lesquelles la cryo-condensation a lieu sont mobiles, il n'est pas forcément nécessaire de détacher le solide. Si ces surfaces ne quittent pas l'enceinte où se produit la cryo-condensation, alors il devient nécessaire de décoller et de transporter le solide hors de ladite enceinte.
- 25

- Selon un mode particulier, on oriente les surfaces en question pour que le solide puisse tomber sous son propre poids lorsqu'une certaine épaisseur s'est formée. On peut aussi racler lesdites surface par tout moyen mobile de forme adaptée audites surfaces. Selon un mode particulier, le raclage peut être réalisé par une ou plusieurs vis sans fin placées à proximité desdites surfaces ou en contact avec lesdites particules, à une distance telle que la vis mord dans ou disloque la couche de solide à extraire.
- 30
- 35

On peut aussi donner à ces surfaces, quelles qu'elles soient, un mouvement vibratoire entraînant ou favorisant le décollement du solide. La fréquence et

l'amplitude de ces mouvements seront adaptés pour que le décollement se produise pour une certaine épaisseur de solide.

5 Lesdites surfaces peuvent aussi être chauffées pour décoller tout ou partie du solide. Selon un mode particulier, ce chauffage est réalisé par traçage électrique, c'est à dire en faisant passer des résistances électriques chauffantes dans la structure de l'enceinte.

10 Selon une variante du procédé, la cryo-condensation s'effectue sur des particules en lit fluidisé. On fait circuler ces particules des zones où la cryo-condensation se produit vers des zones où les particules perdent au moins une partie de la couche de solide formée à leur surface. Un mode de réalisation possible consiste à avoir un ou plusieurs réacteurs de cryo-condensation et un ou plusieurs réacteurs de régénération entre lesquels circulent lesdites particules. Ces
15 particules sont en général séparées des flux gazeux par des cyclones. La régénération des particules peut comporter ou non une remise en froid desdites particules à une température inférieure à la température du point triple du CO₂.

20 Ces particules peuvent comprendre différents matériaux, en particulier du métal et/ou du plastique. Elles peuvent comprendre du solide comprenant majoritairement du CO₂. Dans un mode de réalisation, elles grossissent ou même apparaissent dans le réacteur de cryo-condensation et mincissent, voire disparaissent, dans le réacteur de régénération.

25 Le transport du solide qui s'est décollé hors de l'enceinte où a lieu la cryo-condensation peut être assuré par une ou plusieurs vis sans fin.

30 Selon un autre mode de réalisation, on peut obtenir le décollement du solide desdites surfaces en envoyant dans l'enceinte de cryo-condensation des ondes de pression, par exemple des ultrasons.

Tous les moyens précités pour décoller le solide déposé sur lesdites surfaces peuvent être mis en oeuvre seuls ou en combinaison.

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

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

5 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description et des exemples suivants, qui ne sont pas limitatifs. Ils se réfèrent aux dessins annexés, sur lesquels :

- 10 - la figure 1 représente schématiquement une unité de capture du CO₂ mettant en œuvre un procédé conforme à l'invention,
- la figure 2 représente schématiquement l'enceinte de cryo-condensation d'une installation mettant en oeuvre un procédé conforme à l'invention,
- la figure 3 représente schématiquement l'utilisation d'un procédé conforme à l'invention dans une installation de production d'électricité sur base charbon.

15

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

- 20 - le fluide 24 constitué de fumées est comprimée dans un compresseur 101, notamment pour compenser les pertes de charges sur les différents équipements de l'unité. Notons que cette compression peut 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 ;
- 25 - 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 ;
- 30 - puis, le fluide dépoussiéré 32 est refroidi a 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 ;
- 35 - 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.
- 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
5 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
10 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 61 comprenant majoritairement du CO₂. Le gaz 44 sort de
15 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
20 envisagées pour cette enceinte 111 :
 - échangeur 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
25 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 :
 - échangeur à surface raclée, les racleurs étant par exemple en
30 forme de vis de manière à favoriser l'extraction du solide,
 - échangeur 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,
 - échangeur avec extraction de solide par vibrations, ultra-sons,
35 effet pneumatique ou thermique (réchauffement intermittent de manière à la chute de la neige carbonique),
 - Accumulation sur une surface, avec une chute périodique « naturelle » dans un bac.

- 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 (115) 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 ;
 - une partie du froid nécessaire à la cryo-condensation opérée dans l'enceinte 111 et est apportée par une ou plusieurs sources de froid (75). De même, une partie du froid nécessaire au premier refroidissement 109 est apportée par un ou plusieurs sources de froid (76) ;
 - 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,
 - 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. Les niveaux 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 ;
 - après l'échange 109, les fluides primaires 66, 68, 70 sont comprimés jusqu'à un niveau de pression supérieur à la pression critique du CO₂ grâce aux compresseurs 131, 132, 133.
- La figure 2 représente une enceinte de cryo-condensation 200 maintenue en froid notamment par échange avec un fluide 75 pouvant être le fluide de travail d'un cycle frigorifique. Le fluide à traiter 42, éventuellement pré-refroidi, est introduit dans l'enceinte 200. Le fluide 42 se refroidissant davantage, une cryo-

condensation se produit, avec dépôt d'une couche solide sur la surface froide 210. L'orientation horizontale de cette surface 210 fait qu'une partie de la couche de solide 211 comprenant majoritairement du CO₂ tombe de temps en temps. Pour éviter l'accumulation de solide au fond 212 de l'enceinte 200, une vis sans fin 201
5 permet d'extraire le solide 62. Le gaz pauvre en CO₂ 44, mais encore très froid, sert à refroidir le fluide 42 et/ou à une partie de sa cryocondensation.

La figure 3 représente une installation de production d'électricité sur base charbon, mettant en œuvre différentes unités d'épuration 4, 5, 6 et 7 des fumées
10 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 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
15 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, 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
20 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-
25 condensation pour produire un débit de CO₂ relativement pur 5 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 2.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'au moins un gaz pauvre en CO₂ (44) et d'un ou plusieurs fluides 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, ledit procédé mettant en œuvre :
- a) un refroidissement (111) dans au moins une enceinte (111) d'au moins une partie dudit fluide à traiter (40) de manière à obtenir au moins un solide (61) comprenant majoritairement du CO₂ par cryo-condensation (112) d'une partie dudit fluide à traiter (40) et au moins un gaz résiduel constituant ledit gaz pauvre en CO₂ (44) ;
- b) une extraction de ladite enceinte (111) d'au moins une partie dudit solide (61) formé à l'étape a) ; et
- c) une liquéfaction et/ou une sublimation d'au moins une partie dudit solide (62) extrait à l'étape b) de manière à obtenir un ou plusieurs fluides riches en CO₂ (66, 68, 70) ;
- caractérisé en ce que les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape b) est mise en œuvre sont inclus dans les intervalles de temps pendant lesquels ladite étape a) est mise en œuvre.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solide contenant majoritairement du CO₂ (61) formé à l'étape a) et extrait à l'étape b) est sous forme de neige carbonique.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite cryo-condensation (112) s'effectue par dépôt sur une ou plusieurs surfaces (210).
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que lesdites surfaces (210) sont les surfaces internes et/ou externes de tubes.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que lesdites surfaces (210) sont orientées de manière à ce qu'au moins une partie dudit solide (211) tombe périodiquement par l'effet de la gravité après qu'une certaine épaisseur dudit solide (211) s'est formée sur lesdites surfaces (210).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que lesdites surfaces (210) sont périodiquement raclées pour prélever au moins une partie dudit solide (61) au fur et à mesure qu'il se forme.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'au moins une partie desdites surfaces (210) est animée d'un mouvement de vibration favorisant le détachement d'au moins une partie dudit solide (211).
- 10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce qu'au moins une partie desdites surfaces (210) est périodiquement chauffée afin de décoller et de faire tomber au moins une partie dudit solide (211).
- 15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite cryo-condensation (112) dudit solide (61) s'effectue sur des particules solides porteuses formant un lit fluidisé.
- 20 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites particules solides porteuses sur lesquelles ledit solide (61) s'est condensé dans un premier réacteur sont prélevées dudit premier réacteur, puis régénérées dans un second réacteur de manière à les débarrasser d'au moins une partie dudit solide (61) qu'elles portent.
- 25 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites particules solides porteuses sont prélevées desdits premier et second réacteurs par séparation gaz-solide dans des cyclones.
- 30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que lesdites particules solides porteuses contiennent au moins un métal et/ou une matière plastique, ou bien contiennent majoritairement du CO₂.
- 35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'au moins une partie dudit solide (61) est extraite à ladite étape b) par l'action d'une ou plusieurs vis sans fin (201).
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'au moins une partie dudit solide (61) est détachée desdites surfaces (210) ou desdites particules solides porteuses sur lesquelles ledit solide (61)

a condensé à l'étape a), ledit détachement étant obtenu sous l'effet d'ondes de pression ou aidé par des ondes de pression.

- 5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il s'applique à des fumées industrielles dans un but de capture de CO₂.

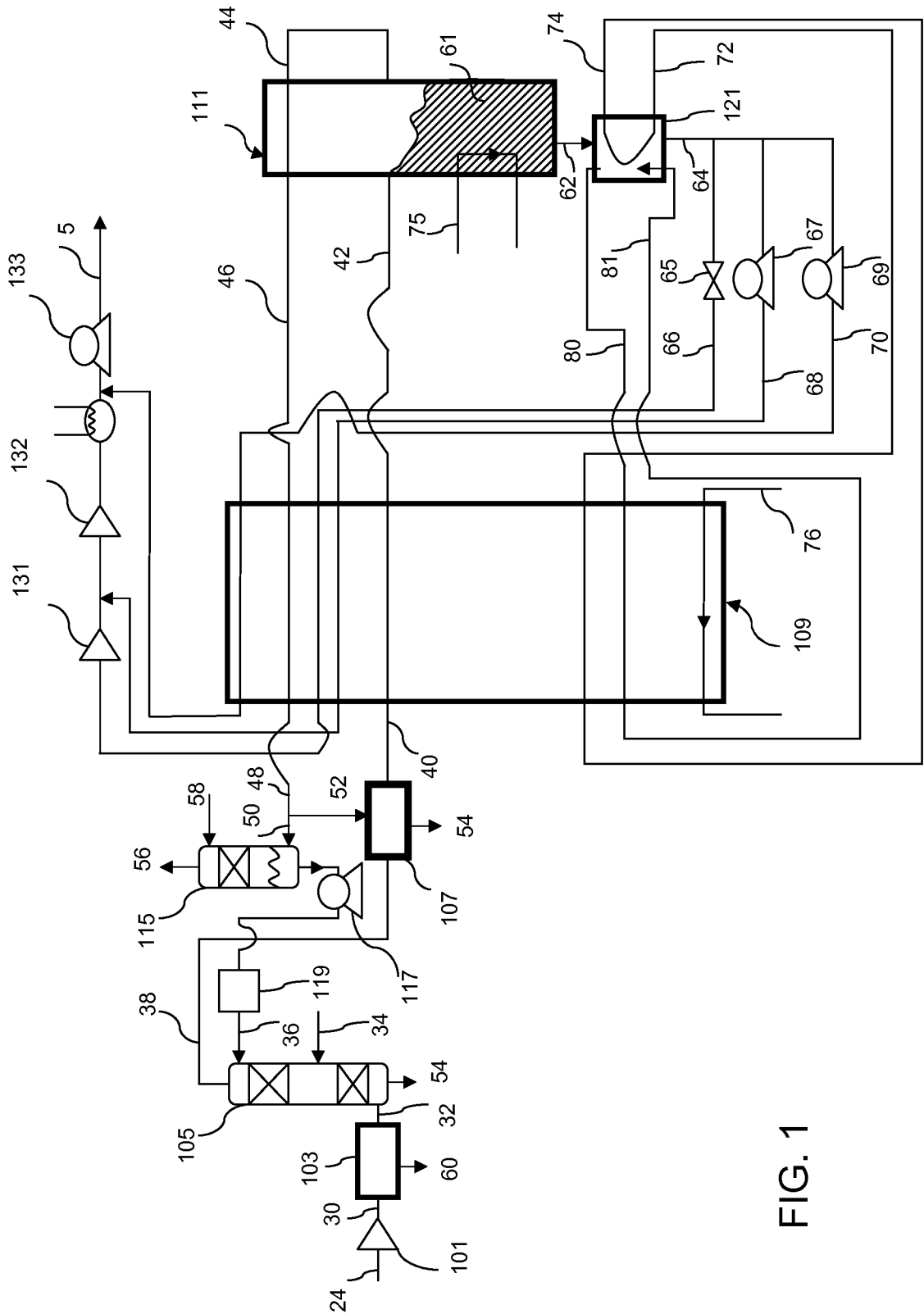


FIG. 1

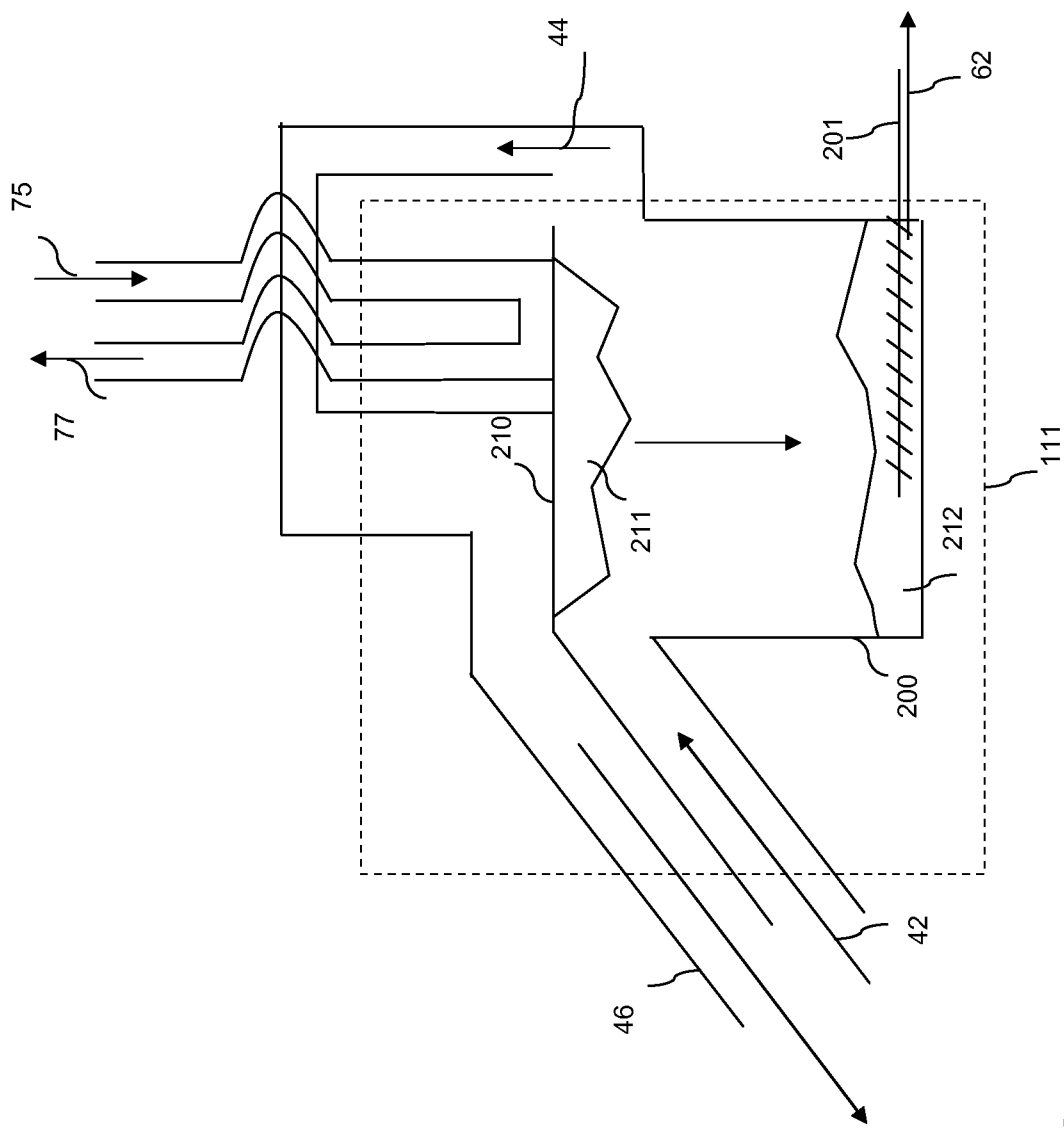


FIG. 2

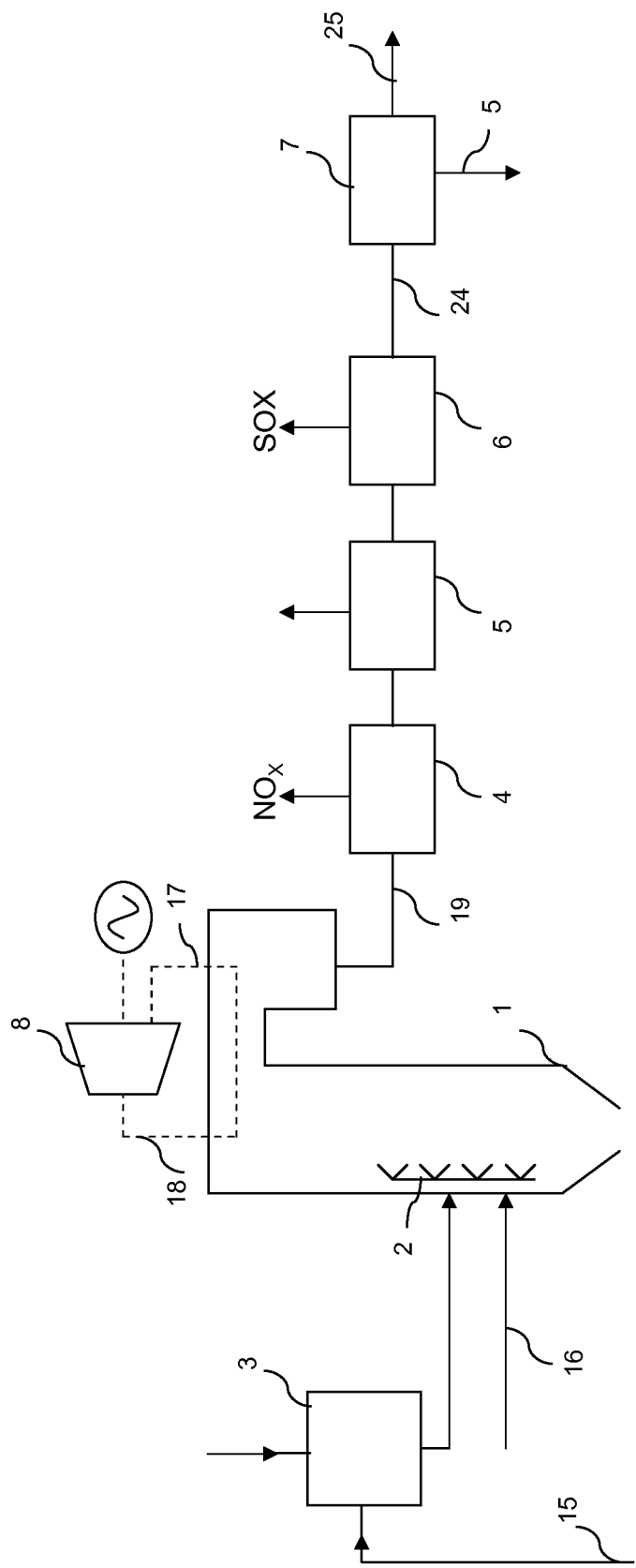


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052506

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 2005/072186 A1 (AMIN ROBERT [AT] ET AL AMIN ROBERT [AU] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) page 4, paragraph 65-68 page 5, paragraph 78-89 page 6, paragraphs 85,86; figure 4	1-15
A	JP 05 141865 A (KYODO SANZO) 8 June 1993 (1993-06-08) abstract	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

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

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005072186 A1	07-04-2005	WO 03062725 A1	31-07-2003
		CA 2473949 A1	31-07-2003
		CN 1623074 A	01-06-2005
		JP 2005515298 T	26-05-2005
		NZ 534723 A	29-10-2004
JP 5141865 A	08-06-1993	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052506

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 2005/072186 A1 (AMIN ROBERT [AT] ET AL AMIN ROBERT [AU] ET AL) 7 avril 2005 (2005-04-07) page 4, alinéa 65-68 page 5, alinéa 78-89 page 6, alinéas 85,86; figure 4	1-15
A	JP 05 141865 A (KYODO SANSO) 8 juin 1993 (1993-06-08) abrégé	1-15

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 mai 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2010

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

Gruber, Marco

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052506

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005072186 A1	07-04-2005	WO 03062725 A1	31-07-2003
		CA 2473949 A1	31-07-2003
		CN 1623074 A	01-06-2005
		JP 2005515298 T	26-05-2005
		NZ 534723 A	29-10-2004
JP 5141865 A	08-06-1993	AUCUN	