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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
24 juillet 2008 (24.07.2008)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/087312 A2

(51) Classification internationale des brevets : Non classée

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052473

(22) Date de dépôt international :
11 décembre 2007 (11.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0655586 18 décembre 2006 (18.12.2006) 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)* : **MONEREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). **RODRIGUES, Guillaume** [FR/FR]; 4, rue du Canal, F-78180 Montigny-le-Bretonneux (FR). **JALLAIS, Simon** [FR/FR]; 8, route du Pavé des Gardes, F-92370 Chaville (FR).

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide SA, Département Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PURIFICATION OF A H<SB>2</SB>/CO MIXTURE WITH HEATER-SKIN TEMPERATURE CONTROL

(54) Titre : PURIFICATION D'UN MELANGE H_2/CO AVEC CONTROLE DE LA TEMPERATURE DE PEAU DU RECHAUFFEUR

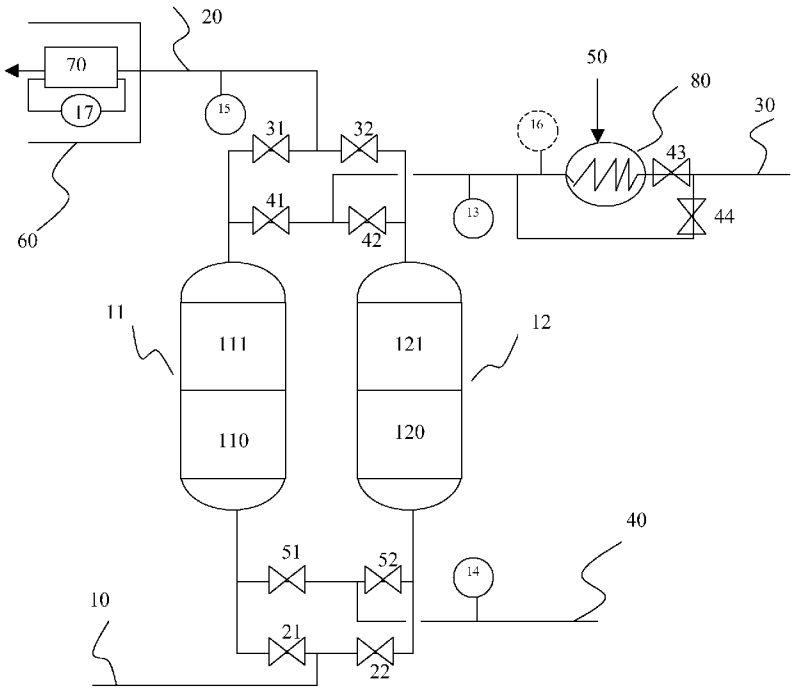


FIGURE 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying or separating a supply gas flow containing at least one impurity, in which: a) said supply gas flow is contacted with a first adsorbent for the adsorption-removal of at least one said impurity; b) recovering said purified or separated gas; c) heating a regeneration gas containing at least hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO) using a heater having a skin temperature (T_1) of between 150°C and 200°C during the gas heating phase; and d) periodically regenerating the adsorbent of step a) with the regeneration gas heated during step c) at a regeneration temperature (T_2) such that: $T_2 = T_1 - \Delta T$ with $5°C < \Delta T < 50°C$.

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/087312 A2

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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* **:** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(57) Abrégé : Procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant au moins une impureté, dans lequel: a) on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un premier adsorbant pour éliminer par adsorption au moins ladite impureté, b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé, c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d un réchauffeur dont la température de peau (T_1) est comprise entre 150 °C et 200 °C pendant la phase de chauffage du gaz, et d) on régénère périodiquement l'adsorbant de l étape a) avec le gaz de régénération réchauffé à l'étape c) à une température de régénération (T_2) telle que: $T_2 = T_1 - \Delta T$ avec 5 °C < ΔT < 50 °C.

Purification d'un mélange H_2/CO avec contrôle de la température de peau du réchauffeur

L'invention porte sur un procédé d'épuration par adsorption d'un mélange gazeux riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, couramment appelé mélange H_2/CO ou gaz de synthèse, avant son traitement par voie cryogénique en vue de produire une fraction riche en CO, et/ou un ou des mélanges H_2/CO de teneur déterminée, tel par exemple un mélange 50% mole H_2 / 50% mole CO, et généralement une fraction riche en hydrogène.

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

- par reformage à la vapeur ou au CO_2,
- par oxydation partielle,
- par des procédés mixtes, tel que le procédé ATR (Auto Thermal Reforming = reformage auto-thermique) qui est une combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle, à partir de gaz, tels que le méthane ou l'éthane,
- par gazéification du charbon,
- ou récupérés comme gaz résiduaires en aval d'unités de fabrication d'acétylène.

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

Parmi les procédés d'épuration, le procédé de type TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption avec variation de température) est un procédé cyclique dans lequel chacun des adsorbeurs alternent des étapes d'adsorption au cours desquelles les impuretés sont retenues dans l'adsorbant et des étapes de régénération au cours de laquelle on utilise en particulier une phase de chauffage pour extraire les impuretés de l'adsorbant. Le cycle de fonctionnement typique de ce type d'unité est décrit dans le document WO-A-03/049839.

Les unités des procédés d'épuration de type TSA sont généralement dimensionnées de façon à obtenir un gaz de synthèse de qualité cryogénique c'est à dire telle que lors du refroidissement du dit gaz de synthèse dans la boite froide les dépôts éventuels d'impuretés soient suffisamment faibles pour assurer un fonctionnement satisfaisant de la dite boite

froide pendant plusieurs années, donc sans bouchage, ni détérioration thermique de la ligne d'échange et sans risque pour la sécurité des équipements.

Cela se traduit par une teneur résiduelle en CO_2 généralement de l'ordre de 0,1 ppm maximum et par des teneurs encore plus basses au niveau des ppb pour les autres impuretés.

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

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

En fonctionnement normal, un analyseur de CO_2 permet de s'assurer de la pureté du gaz produit. Il permet de modifier le cycle, par exemple de raccourcir la phase d'adsorption, si l'on détecte des percées en CO_2 prématurées liées à une dégradation des performances de l'unité de purification telle que mentionnée précédemment. Il n'en demeure pas moins que malgré ces précautions, on constate après quelques années de fonctionnement, une dégradation des performances de séparation de la boite froide assurant la séparation cryogénique du gaz de synthèse.

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

Un arrêt de l'unité et son réchauffement (dégivrage) permet de résoudre le problème mais a bien sûr un coût important s'il ne s'agit pas d'un arrêt programmé à l'avance. Compte tenu des marges sur les échangeurs prises lors de la conception des boîtes froides, ces effets ne se font sentir qu'après une durée de fonctionnement relativement longue, supérieure à l'année, plus généralement de l'ordre de 2 ou 3 ans. Ceci ne permet pas de savoir si l'entraînement de traces d'impuretés par le gaz de synthèse épuré, à priori d'eau et de CO_2, vers la boite froide se produit après plus d'un an de service, après plusieurs mois ou seulement quelques semaines de fonctionnement.

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

La réactivité des mélanges H_2/CO est effectivement bien connue à haute température mais le document US-A-5,897,686 enseigne que plusieurs réactions se produisent lors de la phase de repressuration de l'épuration, qui est une sous-étape de la régénération. Il y est fait mention notamment des deux réactions :

- la méthanation : $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- la réaction de Boudouard : $2\,CO \rightarrow C + CO_2$

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

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

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

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

La température de peau du réchauffeur est définie comme étant la température à laquelle est soumis le gaz de régénération en traversant le réchauffeur, c'est à dire à la température de la surface d'échange au contact du gaz.

Il est connu, par ailleurs que pour une puissance thermique donnée (Q) exprimée par exemple en Kcal/h, la surface d'échange à installer (S) est inversement proportionnelle à l'écart de température ΔT entre la température de peau T_1 de la surface chauffante et la température du gaz de régénération T_2.

De là, on comprend aisément que pour réduire la surface d'échange nécessaire, et par là l'investissement, il est nécessaire d'utiliser une température de peau T_1 aussi élevée que possible.

Partant de là, il est courant d'utiliser dans l'état de la technique une température de peau T_1, telle que $T_1 = T_2 + \Delta T$ avec $\Delta T \geq 50°C$ et préférentiellement ΔT de l'ordre de 100°C.

Dans une raffinerie, une usine chimique ou pétrochimique, pour réchauffer un fluide à une température de 170°C, il est classique d'utiliser des vapeurs à 250/270°C voire plus.

D'après l'enseignement du document WO-A-2006/034765, le procédé revendiqué permet de limiter la formation d'acide formique et d'allonger la durée de vie des adsorbants de la dite épuration.

Toutefois plusieurs réactions chimiques se produisent lors du chauffage, qui est une sous-étape de la régénération.

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

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

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

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

b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé,

c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d'un réchauffeur dont la température de peau (T_1) est comprise entre 150°C et 200°C pendant la phase de chauffage du gaz, et

d) on régénère périodiquement l'adsorbant de l'étape a) avec le gaz de régénération réchauffé à l'étape c) à une température de régénération (T_2) telle que :

$$T_2 = T_1 - \Delta T \qquad \text{avec } 5°C < \Delta T < 50°C$$

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

- la température de régénération (T_2) est telle que l'écart de température (ΔT) est compris entre 5 et 40 °C, de préférence compris entre 5 et 25 °C ;
- la température de peau (T_1) du réchauffeur est égale ou inférieure à 190°C et en ce que la température de régénération (T_2) à l'entrée de l'adsorbeur est égale ou supérieure à 150°C ;
- la température de de peau T_1 est égale ou inférieure à 185°C, de préférence égale ou inférieure à 175°C, et en ce que la température de régénération T_2 à l'entrée de l'adsorbeur est égale ou supérieure à 135°C, de préférence égale ou supérieure à 150°C ;
- le gaz de régénération contient en outre du méthane (CH_4) et/ou de l'azote (N_2) ;
- le réchauffeur de régénération est un réchauffeur à vapeur, la pression de ladite vapeur étant inférieure à 15 bars effectif, préférentiellement de l'ordre de 8 à 12 bars ; par le terme "effectif" on souligne que cette pression a été mesurée en prenant la pression atmosphérique terrestre comme zéro ;
- la vapeur utilisée dans le réchauffeur de régénération est obtenue par détente d'une vapeur à pression plus élevée ;
- le réchauffeur de régénération est un réchauffeur électrique équipé d'un moyen de contrôle de la température de peau ;
- le gaz d'alimentation contient au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) ;
- la teneur en hydrogène du gaz d'alimentation est comprise entre environ 30 et 75 % molaire et en ce que la teneur en monoxyde de carbone est comprise entre environ 25 et 60 % molaire ;

- au moins une impureté du flux de gaz d'alimentation est du dioxyde de carbone CO_2 ;
- au moins une impureté du flux de gaz d'alimentation appartient au groupe formé par l'eau et les alcools, en particulier le méthanol ;
- le premier adsorbant de l'étape a) contient de l'alumine activée et/ou du gel de silice et/ou du charbon actif ;
- l'alumine activée et/ou le gel de silice et/ou le charbon actif sont disposés en couches successives dans un ordre quelconque ou mélangés intimement au sein d'au moins un lit d'adsorption ;
- le charbon actif est un charbon actif traité pour adsorber plus spécifiquement des impuretés secondaires choisies parmi les oxydes d'azote, les composés soufrés, les amines et leurs produits de décomposition ;
- on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un deuxième adsorbant comprenant de la zéolite ;
- la zéolite est choisie parmi les zéolites de type X, LSX, 4A ou 5A ;
- la pression partielle de CO dans le gaz de régénération réchauffé à l'étape c) est inférieure à 2 bars absolus, préférentiellement inférieure à 1 bar absolu, encore préférentiellement égale ou inférieure à 0.5 bar absolu ;
- le gaz d'alimentation est obtenu par reformage à la vapeur, par oxydation partielle, par gazéification du charbon ou de résidus, ou par un procédé mixte ; par procédé mixte on sous-entend une combinaison du reformage à la vapeur et de l'oxydation partielle ;
- le gaz d'alimentation subit un prétraitement, tel que lavage aux amines ou au méthanol, avant d'être purifié.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail, en référence à la figure 1 annexée.

La figure 1 décrit une unité d'épuration permettant la réalisation du procédé selon l'invention.

Le gaz de synthèse issu d'un lavage aux amines 10 est dirigé via la vanne 21 - vanne 22 fermée- vers l'adsorbeur 11 constitué d'un lit d'alumine activée 110 suivi d'un lit

de zéolite 111 dans lesquels sont respectivement retenu l'eau et le CO2 contenus dans le gaz de synthèse et le gaz produit ainsi épuré est dirigé vers la boite froide 60 via la vanne 31 –vanne 32 fermée- puis est introduit dans l'échangeur cryogénique principal 70.

Le gaz de régénération 30, une fraction riche en hydrogène et renfermant du CO et/ou du CH4, est réchauffé pendant la phase de chauffage à travers le réchauffeur à vapeur 80 au moyen de vapeur haute ou moyenne pression 50. La température d'entrée dans l'adsorbeur 12 est régulée au moyen d'une sonde de température 13 et d'un circuit de by-passe de l'échangeur contrôlé par la vanne 44. En fin d'étape de chauffage, la vanne 43 est fermée et le gaz de régénération froid est dirigé vers l'adsorbeur 12 commençant à refroidir le lit de tamis 121 débarrassé du CO_2 précédemment adsorbé tout en poussant le front de chaleur résiduel à travers le lit d'alumine activée 120. Une sonde de température 14 sur le circuit d'évacuation du gaz de régénération 40 permet de contrôler le bon déroulement des étapes de chauffage et de refroidissement.

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

De façon plus générale, concernant les constituants principaux des gaz de synthèse qu'il est classique de traiter dans des unités de ce type, la teneur en hydrogène reste approximativement dans la fourchette 30 à 75% molaire et le monoxyde de carbone dans la fourchette 25 à 60% molaire.

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

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

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

n'est pas dicté par la seule épuration mais par les bilans thermiques globaux autour de l'ensemble lavage, épuration, boîte froide.

Les débits de gaz de synthèse à épurer peuvent aller de quelques centaines de Nm^3/h à plusieurs centaines de milliers de Nm^3/h.

Selon l'invention, il a été mis en évidence que la température de peau du réchauffeur jouait un rôle essentiel dans l'introduction d'impuretés dans la boîte froide.

Ainsi, il a été mis en évidence par les inventeurs de la présente invention que la température de peau du réchauffeur de régénération doit être inférieure à 200°C, préférentiellement inférieure ou égale à 175°C pour ne pas créer des traces d'humidité dans le gaz de régénération, et d'autre part, le gaz de régénération doit avoir à l'entrée des adsorbeurs une température suffisante, supérieure à 130°C, préférentiellement supérieure à 140°C, encore préférentiellement de l'ordre de 150°C.

En effet, les traces d'humidité sont susceptibles de se piéger sur les adsorbants et de réduire leur capacité d'adsorption. D'autre part, l'utilisation de niveau de température relativement bas pour régénérer les adsorbants n'est pas favorable à la désorption des impuretés.

Plus précisément, si on doit adopter une température de la vapeur de 200°C ou à peine inférieure, compte tenu des disponibilités des réseaux vapeurs et condensats, on devra régénérer à 150°C ou plus compte tenu de la présence probable de traces d'humidité au niveau de quelques dizaines de ppb dans le gaz de régénération.

Si on dispose d'une vapeur, moins chaude, de l'ordre de 175°C par exemple, on pourra se permettre de régénérer à environ 130 à 140°C car le gaz de régénération sera alors sec.

Compte tenu des déperditions thermiques, des moyens de régulation de la température du gaz de régénération, on voit que le seul moyen d'assurer une bonne régénération de l'unité d'épuration, c'est-à-dire de régénérer avec un niveau de température suffisant et avec un gaz sec ou pratiquement sec est d'utiliser un faible écart de température entre la température de peau T_1 et la température de régénération T_2.

On devra donc surdimensionner l'échangeur pour limiter la température de peau T_1 à environ 175°C tout en ayant une température de l'ordre de 140 à 150°C.

Il pourra également être avantageux d'utiliser une isolation améliorée.

En cas de présence dans l'adsorbant de composés pouvant se décomposer, se polymériser ou attaquer la structure de l'adsorbant à température élevée, il est recommandé d'atteindre la température finale de régénération par paliers, par exemple une heure à 80°C, une heure à 120°C avant d'effectuer la régénération proprement dite à 150°C ou plus. En variante, il est possible d'augmenter la température de régénération en utilisant une rampe, par exemple de 1 à 2 °C par minute.

Un réchauffeur de régénération à vapeur peut-être utilisé dans le cadre de l'invention. Dans ce cas un moyen de limiter la température maximum est d'utiliser une vapeur basse pression, en particulier une vapeur à pression inférieure ou égale à 15 bars effectifs, préférentiellement 8 à 12 bars.

Cependant les réseaux de vapeur classiques que l'on trouve sur ce type d'unités pétrochimiques sont à des pressions généralement plus élevées, au-delà de 20 bars. Cela conduit à ne pas utiliser directement les niveaux de pression disponibles mais à détendre la vapeur jusqu'à 15 bars effectifs, préférentiellement 8 à 12 bars à partir d'une pression plus élevée.

Un réchauffeur électrique peut également être utilisé. Dans ce cas la température de peau du réchauffeur est limitée à une température maximale au moyen d'une méthode définie lors de la conception du réchauffeur. Il peut s'agir d'un contrôle de la température de paroi de l'élément chauffant par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs sondes de température permettant de régler la puissance électrique. D'autres moyens sont possibles suivant les technologies utilisées, la régulation pouvant être interne à l'équipement (autorégulation) et dans ce cas faisant partie de la spécification de l'équipement, ou externe à l'équipement, la régulation de température en question étant traitée dans le système de contrôle-commande central au même titre que les autres régulations de l'unité de traitement de gaz de synthèse.

Bien que la température soit le facteur principal dans l'apparition des réactions parasites à cause de leur limitation cinétique, une plus grande teneur en CO peut jouer un rôle négatif. On choisira de préférence pour régénérer l'adsorbant au moins pendant la phase de chauffage, un flux gazeux contenant moins de 2 bars de pression partielle de CO, préférentiellement moins de 1 bar et encore préférentiellement moins de 0.5 bar.

Le débit de régénération utilisé, exprimé en % du débit de gaz de synthèse est très variable suivant les unités. Il peut aller de l'ordre de 5% à 50% et plus suivant le procédé de séparation mis en jeu. C'est essentiellement fonction d'une part du flux disponible pour effectuer cette régénération : important s'il s'agit d'une fraction hydrogène mais très limité s'il s'agit de résiduaire ou de purges, d'autre part des conditions de pression et température de la dite purification avec par exemple des besoins limités en cas de basse température et haute pression du gaz de synthèse.

L'utilisation d'un réchauffeur en basse température conduit à utiliser préférentiellement des débits de régénération d'au moins 10% du débit du gaz de synthèse.

La température de régénération de l'adsorbeur inférieure à 150°C conduit à utiliser des adsorbants régénérables sous ce niveau de température. On utilisera donc préférentiellement pour arrêter l'eau ou les alcools, généralement le méthanol, de l'alumine activée et/ou du gel de silice et/ou du charbon actif connus pour leur moindre affinité avec l'eau ou les alcools que les zéolites X ou A.

Pour arrêter le CO_2, on pourra utiliser de façon classique une zéolite ou une alumine activée dopée.

En présence d'impuretés secondaires identifiées provenant des procédés amont, on pourra rajouter ou utiliser un lit de charbon actif spécifique en tant que première couche d'adsorbant, en mélange avec un autre adsorbant ou encore avant le lit de zéolite. Parmi ces impuretés secondaires, on peut trouver suivant le procédé amont, des oxydes d'azote, des produits soufrés, des amines, leur produits de décomposition, des traces d'acides tel HCN, de mercure.

Revendications

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

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

b) on récupère ledit gaz purifié ou séparé,

c) on chauffe un gaz de régénération contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) au moyen d'un réchauffeur dont la température de peau (T_1) est comprise entre 150°C et 200°C pendant la phase de chauffage du gaz, et

d) on régénère périodiquement l'adsorbant de l'étape a) avec le gaz de régénération réchauffé à l'étape c) à une température de régénération (T_2) telle que :

$$T_2 = T_1 - \Delta T \qquad \text{avec } 5°C < \Delta T < 50°C$$

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de régénération (T_2) est telle que l'écart de température (ΔT) est compris entre 5 et 40 °C, de préférence compris entre 5 et 25 °C.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température de peau (T_1) du réchauffeur est égale ou inférieure à 190°C et en ce que la température de régénération (T_2) à l'entrée de l'adsorbeur est égale ou supérieure à 150°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température de de peau T_1 est égale ou inférieure à 185°C, de préférence égale ou inférieure à 175°C, et en ce que la température de régénération T_2 à l'entrée de l'adsorbeur est égale ou supérieure à 135°C, de préférence égale ou supérieure à 150°C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz de régénération contient en outre du méthane (CH_4) et/ou de l'azote (N_2).

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réchauffeur de régénération est un réchauffeur à vapeur, la pression de ladite vapeur étant inférieure à 15 bars effectifs, préférentiellement de l'ordre de 8 à 12 bars.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la vapeur utilisée dans le réchauffeur de régénération est obtenue par détente d'une vapeur à pression plus élevée.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le réchauffeur de régénération est un réchauffeur électrique équipé d'un moyen de contrôle de la température de peau.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz d'alimentation contient au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO).

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

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une impureté du flux de gaz d'alimentation est du dioxyde de carbone CO_2.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une impureté du flux de gaz d'alimentation appartient au groupe formé par l'eau et les alcools, en particulier le méthanol.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier adsorbant de l'étape a) contient de l'alumine activée et/ou du gel de silice et/ou du charbon actif.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'alumine activée et/ou le gel de silice et/ou le charbon actif sont disposés en couches successives dans un ordre quelconque ou mélangés intimement au sein d'au moins un lit d'adsorption.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le charbon actif est un charbon actif traité pour adsorber plus spécifiquement des impuretés secondaires choisies parmi les oxydes d'azote, les composés soufrés, les amines et leurs produits de décomposition.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en contact ledit flux de gaz d'alimentation avec un deuxième adsorbant comprenant de la zéolite.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la zéolite est choisie parmi les zéolites de type X, LSX, 4A ou 5A.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle de CO dans le gaz de régénération réchauffé à l'étape c) est inférieure à 2 bars absolus, préférentiellement inférieure à 1 bar absolu, encore préférentiellement égale ou inférieure à 0.5 bar absolu.

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

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

1/1

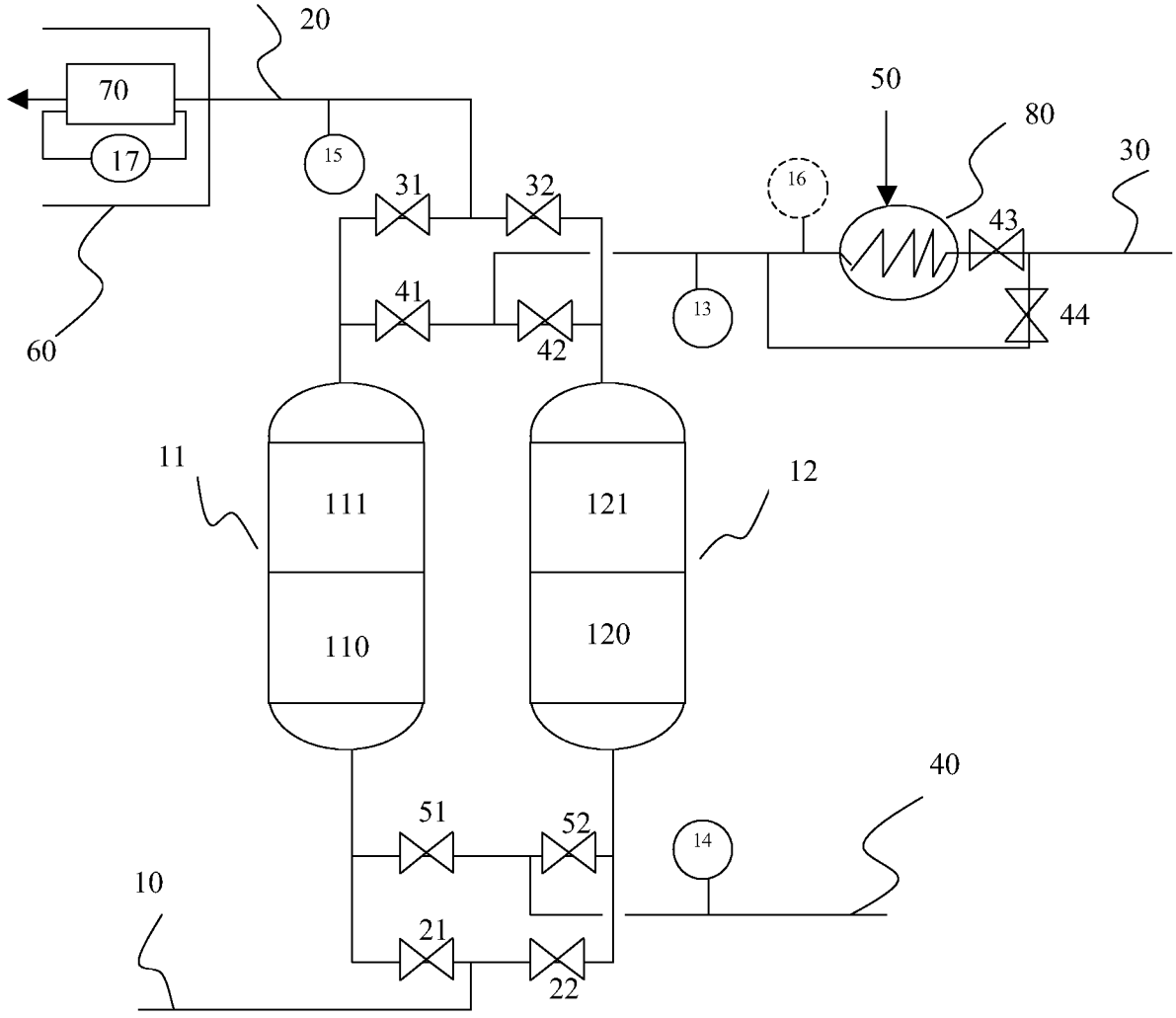

20
70
17
15
31
32
50
80
30
16
43
41
13
44
60
42
11
111
121
12
110
120
40
51
52
14
10
21
22

FIGURE 1