

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.01.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.07.24 Bulletin 24/29.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : CHAIX Jean-Baptiste, LECLERC Mathieu et DUBETTIER-GRENIER Richard.

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Société Anonyme.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE.

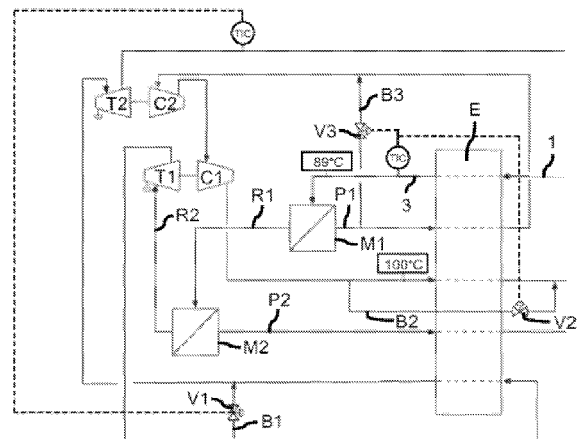
54 Procédé et appareil de séparation membranaire d'un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

57 Titre : Procédé de séparation membranaire d'un mélange (1) contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

Un procédé de séparation membranaire d'un mélange (1) contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone comprend les étapes suivantes :

Chauffage du mélange dans un échangeur de chaleur (E) jusqu'à une première température. Perméation du mélange réchauffé dans un premier système membranaire (M1) permettant d'obtenir un premier résidu (R1) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange. Perméation du premier résidu dans un second système membranaire (M2) permettant d'obtenir un second résidu (R2) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu. Détente du second résidu à une première pression dans une première turbine (T1) afin d'obtenir un second résidu à une deuxième pression. Chauffage (E) d'au moins une partie du second résidu à la deuxième pression jusqu'à une seconde température, et détente d'au moins une partie du second résidu à la seconde température dans une deuxième turbine (T2) depuis la deuxième pression jusqu'à une troisième pression plus basse que la deuxième pression.

Figure de l'abrégé : FIG. 1



Description

Titre de l'invention : Procédé et appareil de séparation membranaire d'un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone

- [0001] La présente invention est relative à un procédé de séparation membranaire d'un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone et en plus au moins un autre composant choisi parmi le monoxyde de carbone, le méthane et l'azote.
- [0002] Un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone à une composition telle qu'au moins 50% mol du mélange est composé d'hydrogène et de dioxyde de carbone.
- [0003] L'au moins un autre composant, pouvant être l'azote, le monoxyde de carbone ou le méthane, constitue au plus 30% mol du mélange, de préférence au plus 20% mol du mélange.
- [0004] La capture de dioxyde de carbone (CO₂) par un procédé de distillation et/ou condensation partielle alimenté par un gaz résiduaire d'une unité de production d'hydrogène (H₂) comprenant une unité de séparation d'hydrogène par adsorption avec bascule de pression (en anglais « Pressure Swing Adsorption » ou PSA) est connue. Le gaz résiduaire est appauvri en hydrogène par rapport au gaz alimentant cette unité de séparation. L'unité de séparation peut être combinée à une séparation membranaire du gaz appauvri en dioxyde de carbone produit par le procédé de distillation et/ou de condensation partielle. Cette séparation membranaire a pour but de séparer le CO₂ et l'H₂ du reste des gaz en deux étapes. Le perméat d'un premier système membranaire est recyclé au PSA, alors que le perméat d'un second système membranaire, alimenté par le résidu du premier système, est lui renvoyé dans la compression du gaz d'alimentation en amont de la séparation par distillation et/ou par condensation partielle pour être comprimé. Le résidu des systèmes membranaires est encore sous pression.
- [0005] Selon l'invention, le gaz résiduaire obtenu sous pression est détendu dans deux turbines en série. Le fluide froid en sortie des deux turbines est envoyé vers le procédé cryogénique pour valoriser son froid. Ces deux turbines en série permettent d'entraîner deux surpresseurs en série. Ces deux surpresseurs permettent d'abaisser la pression du perméat de la première membrane tout en pouvant le recycler vers le PSA qui est à une pression supérieure. Le gaz chaud en sortie du deuxième surpresseur passe à travers l'échangeur de chaleur pour échanger sa chaleur.
- [0006] L'utilisation d'une turbine-surpresseur (en anglais « turbine-booster ») dans les

procédés de capture de CO₂ par voie cryogénique combinée à des membranes a déjà été décrite dans WO2012/064938.

[0007] L'invention permet de maximiser l'énergie extraite par des turbines en mettant à profit la chaleur disponible, par exemple celle produite par les surpresseurs. Le procédé est ainsi plus efficace énergétiquement car il utilise de la chaleur, par exemple celle produite par la compression et typiquement dissipée dans de l'eau de refroidissement. L'invention permet aussi d'obtenir des rendements de capture de CO₂ et d'hydrogène plus élevés car elle permet de diminuer la pression du perméat de la première membrane. Enfin, l'invention permet de maîtriser le risque de gel du CO₂ à la sortie des turbines.

Description de l'invention

[0008] Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation membranaire d'un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote comprenant les étapes suivantes :

- i. Chauffage du mélange dans un échangeur de chaleur jusqu'à une première température
- ii. Perméation du mélange réchauffé dans un premier système membranaire permettant d'obtenir un premier perméat chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange et un premier résidu appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange
- iii. Perméation du premier résidu dans un second système membranaire permettant d'obtenir un second perméat chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu et un second résidu appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu
- iv. Détente du second résidu à une première pression dans une première turbine afin d'obtenir un second résidu à une deuxième pression caractérisé en ce qu'il comprend
- v. Chauffage d'au moins une partie du second résidu à la deuxième pression jusqu'à une seconde température, identique ou différente de la première température et
- vi. Détente d'au moins une partie du second résidu à la seconde température dans une deuxième turbine depuis la deuxième pression jusqu'à une troisième pression plus basse que la deuxième pression.

[0009] Selon d'autres aspects facultatifs :

- on régule la température du second résidu à la première pression pour maintenir la température du second résidu à la deuxième pression supérieure à -80°C , de préférence supérieure à -60°C voire supérieure à -55°C pour éviter

les risques de gel.

- l'au moins une partie du second résidu se réchauffe selon l'étape v) dans l'échangeur de chaleur.
- le premier perméat est comprimé dans au moins un surpresseur et le premier perméat surpressé se refroidit dans l'échangeur de chaleur.
- le premier perméat est comprimé dans deux surpresseurs en série, dont un surpresseur couplé à la première turbine et l'autre surpresseur couplé à la deuxième turbine.
- l'au moins une partie du second résidu se réchauffe selon l'étape v) dans un échangeur de chaleur autre que l'échangeur de chaleur où se réchauffe le mélange.
- au moins une partie du second résidu est détendu sans avoir été réchauffée.
- la sortie de la première turbine est à une température inférieure à 40°C, de préférence inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -20°C, voire inférieure à -40°C.
- -le mélange et l'au moins une partie du second résidu se réchauffent dans l'échangeur de chaleur à partir du bout froid de celui-ci.
- l'au moins une partie du second résidu se réchauffe jusqu'à entre 30 et 80°C.
- la première pression est entre 45 et 60 bara et/ou la deuxième pression est entre 15 et 25 bara et/ou la troisième pression est entre 2 et 4,5 bara.
- la perméation du mélange réchauffé dans un premier système membranaire permettant d'obtenir un premier perméat appauvri en l'autre composé plus minoritaire par rapport au mélange et un premier résidu enrichi en l'autre composé plus minoritaire par rapport au mélange
- la perméation du premier résidu dans un premier système membranaire permettant d'obtenir un deuxième perméat appauvri en l'autre composé plus minoritaire par rapport au premier résidu et un deuxième résidu enrichi en l'autre composé plus minoritaire par rapport au premier résidu.

[0010] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un gaz d'alimentation contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote dans lequel on sépare le gaz d'alimentation par distillation et/ou par condensation partielle dans un appareil comprenant un échangeur de chaleur, au moins un séparateur de phases et/ou au moins une colonne de distillation pour former un mélange gazeux et un fluide riche en CO₂, on sépare le mélange gazeux par un procédé de séparation membranaire tel que décrit ci-dessus et on envoie le second perméat et/ou le résidu détendu dans la deuxième turbine à l'échangeur et/ou à l'au moins un séparateur de phases et/ou à l'au moins une colonne de l'appareil.

[0011] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un procédé de séparation d'un gaz contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote dans lequel le gaz est séparé dans un PSA pour former un gaz enrichi en hydrogène et appauvri en dioxyde de carbone et un gaz d'alimentation enrichi en dioxyde de carbone et appauvri en hydrogène, le gaz d'alimentation étant séparé par le procédé tel que décrit ci-dessus.

[0012] Selon un autre objet de l'invention, il est prévu un appareil de séparation membranaire d'un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote comprenant : un échangeur de chaleur, des moyens pour envoyer un mélange se chauffer dans un échangeur de chaleur jusqu'à une première température, un premier système membranaire, un second système membranaire, une première turbine, des moyens pour envoyer du mélange réchauffé se séparer par perméation dans le premier système membranaire permettant d'obtenir un premier perméat chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange et un premier résidu appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange, des moyens pour envoyer du premier résidu se séparer par perméation dans le second système membranaire permettant d'obtenir un second perméat chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu et un second résidu appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu, des moyens pour envoyer du second résidu se détendre jusqu'à une première pression dans la première turbine afin d'obtenir un second résidu à une deuxième pression caractérisé en ce qu'il comprend

- i. Des moyens pour chauffer au moins une partie du second résidu à la deuxième pression jusqu'à une seconde température, identique ou différente de la première température et
- ii. une deuxième turbine, des moyens pour envoyer au moins une partie du second résidu à la seconde température se détendre dans la deuxième turbine depuis la deuxième pression jusqu'à une troisième pression plus basse que la deuxième pression.

[0013] L'invention consiste dans un mode de mise en œuvre à :

- Réchauffer dans un échangeur de chaleur, par exemple celui dans lequel le gaz à séparer dans le premier système membranaire se réchauffe, le gaz sortant de la première turbine avant d'effectuer la seconde détente dans la deuxième turbine. La première pression à l'entrée de la première turbine est préférentiellement entre 45 bara et 60 bar tandis que la deuxième pression au refoulement de cette première turbine est comprise entre 15 bara et 25 bara

suivant le type de machines. La température du gaz à l'entrée de la première turbine est préférentiellement comprise entre 50°C et 90°C. Le gaz sortant de la première turbine est préférentiellement à une température entre -30°C et 40°C. Une fraction de ce gaz (entre 15% et 100% selon la performance recherchée) est envoyée dans l'échangeur de chaleur et/ou dans l'unité de condensation partielle et/ou distillation pour être réchauffée. Cette fraction traverse de préférence l'intégralité de l'échangeur jusqu'au bout chaud pour atteindre préférentiellement une température comprise entre 50°C et 100°C. Cela permet, après re-mélange, d'obtenir des températures comprises entre 30°C et 100°C à l'entrée de la deuxième turbine. Au refoulement de la deuxième turbine, la troisième pression est comprise préférentiellement entre 2 bara et 4.5 bara.

[0014] Cet arrangement permet de récupérer davantage d'énergie au niveau des détentes en ayant un gaz le plus chaud possible à l'entrée de la deuxième turbine. Aucun apport externe de chaleur n'est nécessaire car le système est excédentaire en chaleur. La chaleur est dans ce cas produite par les surpresseurs.

- Maîtriser la température du gaz à la sortie de la deuxième turbine grâce à une conduite de déviation. L'objectif est de conserver une marge suffisante par rapport à la ligne de condensation du CO₂ et plus préférentiellement par rapport à la température du point triple du CO₂. On conserve une marge préférentiellement supérieure à 1°C. Pour maîtriser la température en sortie de la deuxième détente, on régule la température en entrée de cette deuxième turbine. Celle-ci doit être comprise entre 30°C et 80°C. Pour réguler cette température, on réchauffe une partie du gaz en sortie de la première turbine à travers l'échangeur de chaleur comme décrit précédemment. Les proportions, entre gaz chaud réchauffé jusqu'au bout chaud de l'échangeur de chaleur et gaz froid directement pris à la sortie de la première turbine, déterminent la température à l'entrée de la deuxième turbine. Pour avoir une régulation la plus directe possible, la régulation de la fraction réchauffée dans l'échangeur est faite directement sur la température en sortie de la deuxième turbine.

[0015] Deux configurations sont donc possibles :

- Ou bien on cherche à maximiser l'énergie extraite par les turbines sans chercher à valoriser le froid créé par les turbines. Dans ce cas, la fraction envoyée à travers l'échangeur de chaleur est égale à 100% et la température du gaz à l'entrée de la deuxième turbine est la température la plus chaude obtenue par échange à travers l'échangeur de chaleur c'est-à-dire la température du gaz chaud sortant du deuxième surpresseur moins l'approche dans l'échangeur. Cette température est préférentiellement comprise entre 50°C et

100°C.

- Ou bien on cherche à maximiser l'énergie extraite par les turbines tout en souhaitant valoriser le froid en sortie de la deuxième turbine dans la partie cryogénique du procédé. Dans ce cas, en utilisant la conduite de dérivation froide et la régulation en température, on obtient par mélange un gaz en entrée de la deuxième turbine à une température intermédiaire (préférentiellement comprise entre 30°C et 80°C) qui permet d'obtenir une température froide en sortie de la deuxième turbine (préférentiellement inférieure à -45°C mais supérieure à -55°C pour garder une marge suffisante par rapport au point triple du CO₂ et ainsi éviter le gel de CO₂) permettant son utilisation dans la partie cryogénique du procédé. Dans les faits la température pourrait être plus basse car le CO₂ est dilué. Mais si on utilise ce froid contre du CO₂ pur dans la partie froide, là il y aurait un risque de le geler.

[0016] En variante, il est possible de réchauffer le résidu allant à la deuxième turbine sans passer par l'échangeur de chaleur où se réchauffe le mélange à séparer. En alternatif, on peut chauffer le résidu d'abord dans l'échangeur de chaleur où se réchauffe le mélange à séparer et ensuite dans un autre échangeur. Pour cela, on peut utiliser un échangeur de chaleur dédié utilisant ou bien de la chaleur venant du SMR ou bien de la vapeur d'eau. Cette solution permet d'atteindre des températures encore plus élevées en entrée de la deuxième turbine. Il est par ailleurs possible, si la source chaude le permet, de réchauffer également le résidu à l'entrée de la première turbine pour encore augmenter la quantité d'énergie récupérée lors de la détente.

[0017] D'autre part, la première pression entre les deux turbines peut être choisie de telle manière que la température à la sortie de la première turbine soit cryogénique c'est-à-dire préférentiellement inférieure à -20°C et plus préférentiellement inférieure à -40°C. Ce résidu détendu une première fois est donc envoyé vers dans l'échangeur de chaleur et/ou dans l'unité de condensation partielle et/ou distillation pour que les frigories soient valorisées. Le résidu ressort au bout chaud de la ligne d'échange principale à température ambiante. La détente dans la deuxième turbine peut alors se faire des différentes manières décrites précédemment. Afin d'obtenir des températures cryogéniques à la sortie des deux turbines, il est également possible de refroidir un peu le résidu avant d'entrer dans la première turbine.

[0018] L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant à la figure où :

[0019] [Fig.1] représente un procédé selon une variante de l'invention.

[0020] [Fig.1] montre un procédé de séparation membranaire. Le gaz à séparer est produit en séparant par distillation et/ou condensation partielle un gaz d'alimentation contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote. Ce

gaz d'alimentation est un gaz résiduaire d'un PSA produisant de l'hydrogène à partir d'un gaz de synthèse produit par un reformeur, par exemple par vaporeformage (SMR).

- [0021] Le mélange gazeux 1 peut être un gaz d'un séparateur de phase d'un procédé de condensation partielle et/ou un gaz de tête d'une colonne de distillation, le séparateur de phases et/ou la colonne faisant partie d'un appareil opérant à en dessous de 0°C pour séparer le gaz d'alimentation.
- [0022] Le mélange gazeux 1 contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote. Un mélange contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone à une composition telle qu'au moins 50% mol du mélange est composé d'hydrogène et de dioxyde de carbone.
- [0023] Ce mélange 1 est réchauffé dans un échangeur de chaleur E, en passant du bout chaud au bout froid, et est séparé dans un premier système membranaire M1 pour former un premier perméat P1 et un premier résidu R1. Le premier perméat P1 est envoyé au moins une partie se refroidir dans l'échangeur de chaleur E et ensuite est comprimé dans deux surpresseurs en série C2, C1 et le premier perméat surpressé est envoyé se refroidir dans l'échangeur de chaleur E avant d'être envoyé comme gaz d'alimentation au PSA pour récupérer l'hydrogène qu'il contient.
- [0024] Une partie B3 du premier perméat P1 peut contourner l'échangeur E et être envoyé directement du système membranaire M1 sans avoir été refroidi, la vanne V3 étant ouverte.
- [0025] De même une partie B2 du premier perméat surpressé peut contourner l'échangeur E et être envoyé directement au PSA sans avoir été refroidi, la vanne V2 étant ouverte.
- [0026] Dans les deux cas, ceci permet de réguler la température du fluide 3 et par extension celle du perméat P1 et du résidu R1.
- [0027] Le premier résidu R1 venant du premier système membranaire M1 est séparé dans le deuxième système membranaire M2 formant un deuxième perméat P2 et un deuxième résidu R2. Le deuxième perméat P2 se refroidit dans l'échangeur de chaleur E et est séparé dans un appareil de séparation par condensation partielle et/ou distillation qui produit le mélange 1. Le deuxième résidu R2 sort du deuxième système membranaire M2 à entre 45 et 60 bara et entre 50 et 90°C. Ensuite il est détendu dans une première turbine T1 pour former un débit à entre 15 et 25 bara. La température du premier résidu détendu ne dépasse pas 40°C, de préférence est en dessous de 0°C, ou sinon en dessous de -20°C, voire en dessous de -40°C. Le deuxième résidu détendu est envoyé au moins en partie se réchauffer dans l'échangeur E en étant envoyé au bout froid pour en sortir au bout chaud à une température entre 50 et 100°C. Entre 15 et 100% du deuxième résidu détendu dans la première température se réchauffe dans l'échangeur

E. Une partie peut contourner l'échangeur E et rejoindre le reste du deuxième résidu détendu via une conduite de dérivation B1 sans avoir été chauffé, la vanne V1 étant ouverte. De cette façon, il est possible de régler la température du gaz envoyé à la deuxième turbine T2, de sorte qu'elle varie entre 30 et 100°C. Le gaz détendu dans la turbine T2 est à entre 2 et 4,5 bara et à une température de préférence inférieure à -45°C mais supérieure à -55°C et est envoyé apporter du froid à la séparation par condensation partielle et/ou distillation. Ce gaz R2 détendu dans les deux turbines T1, T2 peut être utilisé pour régénérer les sécheurs en amont de la séparation froide.

[0028] La perméation du mélange réchauffé 1 dans le premier système membranaire M1 permet d'obtenir un premier perméat P1 appauvri en l'autre composé plus minoritaire par rapport au mélange et un premier résidu R1 enrichi en l'autre composé plus minoritaire par rapport au mélange.

[0029] La perméation du premier résidu R1 dans le deuxième système membranaire M2 permet d'obtenir un deuxième perméat P2 appauvri en l'autre composé plus minoritaire par rapport au premier résidu et un deuxième résidu R2 enrichi en l'autre composé plus minoritaire par rapport au premier résidu.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de séparation membranaire d'un mélange (1) contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote comprenant les étapes suivantes :
- i. Chauffage du mélange dans un échangeur de chaleur (E) jusqu'à une première température
 - ii. Perméation du mélange réchauffé dans un premier système membranaire (M1) permettant d'obtenir un premier perméat (P1) chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange et un premier résidu (R1) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange
 - iii. Perméation du premier résidu dans un second système membranaire (M2) permettant d'obtenir un second perméat (P2) chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu et un second résidu (R2) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu
 - iv. Détente du second résidu à une première pression dans une première turbine (T1) afin d'obtenir un second résidu à une deuxième pression caractérisé en ce qu'il comprend
 - v. Chauffage(E)d'au moins une partie du second résidu à la deuxième pression jusqu'à une seconde température, identique ou différente de la première température et
 - vi. Détente d'au moins une partie du second résidu à la seconde température dans une deuxième turbine (T2) depuis la deuxième pression jusqu'à une troisième pression plus basse que la deuxième pression.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 dans lequel on régule la température du second résidu (R2) à la première pression pour maintenir la température du second résidu à la deuxième pression supérieure à -80°C , de préférence supérieure à -60°C voire supérieure à -55°C pour éviter les risques de gel.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'au moins une partie du second résidu (R2) se réchauffe selon l'étape v) dans l'échangeur de chaleur.

- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 3 dans lequel le premier perméat (P1) est comprimé dans au moins un surpresseur (C1, C2) et le premier perméat surpressé se refroidit dans l'échangeur de chaleur (E).
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le premier perméat (P1) est comprimé dans deux surpresseurs en série (C1, C2), dont un surpresseur (C1) couplé à la première turbine (T1) et l'autre surpresseur (C2) couplé à la deuxième turbine (T2).
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une partie du second résidu (R2) se réchauffe selon l'étape v) dans un échangeur de chaleur autre que l'échangeur de chaleur (E) où se réchauffe le mélange.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au moins une partie (B1) du second résidu (R2) est détendu sans avoir été réchauffée.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la sortie de la première turbine (T1) est à une température inférieure à 40°C, de préférence inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -20°C, voire inférieure à -40°C.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le mélange (1) et l'au moins une partie du second résidu se réchauffent dans l'échangeur de chaleur (E) à partir du bout froid de celui-ci.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'au moins une partie du second résidu (R2) se réchauffe jusqu'à entre 30 et 80°C.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la première pression est entre 45 et 60 bara et/ou la deuxième pression est entre 15 et 25 bara et/ou la troisième pression est entre 2 et 4,5 bara.
- [Revendication 12] Procédé de séparation d'un gaz d'alimentation contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote dans lequel on sépare le gaz d'alimentation par distillation et/ou par condensation partielle dans un appareil comprenant un échangeur de chaleur, au moins un séparateur de phases et/ou au moins une colonne de distillation pour former un mélange gazeux et un fluide riche en CO₂, on sépare le mélange gazeux par un procédé de séparation membranaire selon l'une des revendications précédentes et on envoie le second perméat (P2) et/ou le résidu détendu dans la deuxième turbine (T2) à l'échangeur et/ou à l'au moins un séparateur de phases et/ou à

l'au moins une colonne de l'appareil.

[Revendication 13]

Procédé de séparation d'un gaz contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote dans lequel le gaz est séparé dans un PSA pour former un gaz enrichi en hydrogène et appauvri en dioxyde de carbone et un gaz d'alimentation enrichi en dioxyde de carbone et appauvri en hydrogène, le gaz d'alimentation étant séparé par le procédé selon la revendication 12.

[Revendication 14]

Appareil de séparation membranaire d'un mélange (1) contenant majoritairement de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ainsi qu'au moins un composé plus minoritaire comme du monoxyde de carbone, du méthane, de l'azote comprenant : un échangeur de chaleur (E), des moyens pour envoyer un mélange se chauffer dans l'échangeur de chaleur jusqu'à une première température, un premier système membranaire (M1), un second système membranaire (M2), une première turbine (T1), des moyens pour envoyer du mélange réchauffé se séparer par perméation dans le premier système membranaire permettant d'obtenir un premier perméat (P1) chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange et un premier résidu (R1) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au mélange, des moyens pour envoyer du premier résidu se séparer par perméation dans le second système membranaire permettant d'obtenir un second perméat (P2) chargé en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu et un second résidu (R2) appauvri en hydrogène et dioxyde de carbone par rapport au premier résidu, des moyens pour envoyer du second résidu se détendre jusqu'à une première pression dans la première turbine afin d'obtenir un second résidu à une deuxième pression caractérisé en ce qu'il comprend

- i. Des moyens (E) pour chauffer au moins une partie du second résidu (R2) à la deuxième pression jusqu'à une seconde température, identique ou différente de la première température et
- ii. Une deuxième turbine (T2), des moyens pour envoyer au moins une partie du second résidu (R2) à la seconde température se détendre dans la deuxième turbine depuis la deuxième pression jusqu'à une troisième pression plus basse que la deuxième pression.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 915545
FR 2300298

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 2 877 939 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 19 mai 2006 (2006-05-19) * figure 3 *	1-14	B01D 53/22 C01B 3/50 C01B 32/50 F25J 3/06
X	US 2011/138852 A1 (HASSE DAVID J [US] ET AL.) 16 juin 2011 (2011-06-16) * figures 2A, 9A *	1, 14	
Y	* alinéas [0192] - [0194] *	1, 14	
A	US 6 301 927 B1 (REDDY SATISH [US]) 16 octobre 2001 (2001-10-16) * figures 4, 2 *	1-14	
Y	US 2012/121497 A1 (CHAUBEY T; DARDE A ET AL.) 17 mai 2012 (2012-05-17) * figure 5 *	1-14	
Y	FR 3 052 684 A1 (AIR LIQUIDE SA) 22 décembre 2017 (2017-12-22) * figure 3 *	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 août 2023		Marchand, Karin	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2300298 FA 915545**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **07-08-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2877939	A1	19-05-2006	CA	2587416 A1	26-05-2006
			CN	101098826 A	02-01-2008
			EP	1814819 A1	08-08-2007
			FR	2877939 A1	19-05-2006
			JP	4927749 B2	09-05-2012
			JP	2008520524 A	19-06-2008
			US	2009298957 A1	03-12-2009
			WO	2006054008 A1	26-05-2006

US 2011138852	A1	16-06-2011	CA	2784561 A1	14-07-2011
			CN	102781547 A	14-11-2012
			EP	2512623 A1	24-10-2012
			US	2011138852 A1	16-06-2011
			WO	2011084516 A1	14-07-2011

US 6301927	B1	16-10-2001	AU	745739 B2	28-03-2002
			CA	2317539 A1	15-07-1999
			EP	1051587 A1	15-11-2000
			US	6301927 B1	16-10-2001
			WO	9935455 A1	15-07-1999

US 2012121497	A1	17-05-2012	US	2012121497 A1	17-05-2012
			WO	2012064938 A1	18-05-2012

FR 3052684	A1	22-12-2017	CN	109496162 A	19-03-2019
			EP	3471858 A1	24-04-2019
			FR	3052684 A1	22-12-2017
			US	2019118134 A1	25-04-2019
			WO	2017216456 A1	21-12-2017
