

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.12.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 21.06.91 Bulletin 91/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *La Société dite: MEDAL I.p. — US.*

⑦2 Inventeur(s) : Brigand Philippe.

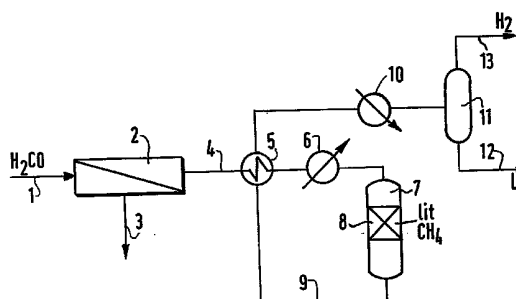
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : L'Air Liquide S.A. Service des Relations  
Industrielles.

⑤4 Procédé et dispositif d'élimination par perméation du monoxyde de carbone dans un mélange gazeux à base d'hydrogène.

⑤7 L'invention concerne un procédé, un dispositif et une utilisation de la récupération d'hydrogène gazeux d'un gaz comportant de l'hydrogène, des hydrocarbures, du monoxyde de carbone et éventuellement des produits sulfurés.

L'invention se caractérise principalement en ce que, avant l'opération d'élimination du monoxyde de carbone dans un méthanateur (8), on réalise une opération de perméation du mélange gazeux à travers une membrane et l'on récupère un perméat enrichi en hydrogène et appauvri en monoxyde de carbone.



La présente invention concerne un procédé d'élimination du monoxyde de carbone dans un mélange gazeux contenant au moins environ 20 % en volume d'hydrogène et moins d'environ 35 % en volume de monoxyde de carbone, dans lequel ledit monoxyde de carbone est substantiellement éliminé par réaction avec une partie de l'hydrogène présent dans le mélange gazeux pour former un hydrocarbure et de l'eau.

L'invention concerne également un dispositif permettant, notamment, la mise en oeuvre d'un tel procédé ainsi que l'utilisation d'un tel procédé dans une unité d'hydrogénation.

Dans les unités d'hydrogénation utilisées par exemple en raffinage ou pétrochimie, telles que des unités d'hydrodésulfuration de gazole, il est fréquent d'utiliser ou de recycler des courants gazeux contenant de l'hydrogène, disponibles en d'autres points de l'unité de raffinage ou pétrochimique. Cependant, ces courants gazeux comportent certains constituants qui peuvent s'avérer néfastes lors de l'utilisation ultérieure de l'hydrogène.

De nombreux gaz de purge de raffineries ou pétrochimiques contiennent outre de l'hydrogène, du monoxyde de carbone. Or le monoxyde de carbone désactive en général les catalyseurs d'hydrogénation utilisés lors de la réaction de l'hydrogène avec des hydrocarbures en vue de former des dérivés hydrogénés. IL est donc nécessaire d'éliminer ce monoxyde de carbone avant d'utiliser le courant d'hydrogène. On estime généralement que pour être adapté à un procédé d'hydrogénation, le courant gazeux doit contenir au moins 90 % en volume d'hydrogène et moins de 50 ppm de monoxyde de carbone.

Une solution actuellement utilisée pour résoudre le problème de l'élimination du monoxyde de carbone consiste à utiliser un procédé d'adsorption sur tamis moléculaires (Pressure Swing Adsorption ou PSA). On obtient ainsi aisément un hydrogène purifié à plus de 99 % et ayant moins de 50 ppm de monoxyde de carbone.

Un PSA fonctionne généralement à des pressions voisines de 20 à 30 bar et permet de récupérer environ 80 % de l'hydrogène présent dans le courant gazeux. Les 20 % de gaz résiduaire sont rejetés par le PSA à une pression très faible, de l'ordre 0,5 bar effectif et il est nécessaire de recomprimer ce gaz résiduaire à environ 4 bar pour pouvoir l'utiliser dans le réseau de gaz combustible de l'installation pétrochimique, sinon

ce gaz résiduaire est perdu, ce qui augmente le coût d'exploitation de l'unité pétrochimique.

L'inconvénient d'une telle solution utilisant un PSA est donc essentiellement d'ordre économique : outre l'investissement élevé pour l'appareil lui-même, il faut prévoir un compresseur supplémentaire pour gaz résiduaire ou ne pas récupérer le gaz résiduaire comme gaz combustible ce qui entraîne une perte d'exploitation.

Une autre solution connue consisterait à éliminer le monoxyde de carbone par passage dans un méthanateur : le monoxyde de carbone réagit alors avec une partie de l'hydrogène du courant gazeux pour former du méthane.

Le gaz issu du méthanateur est alors appauvri en hydrogène mais enrichi en ses constituants autres que l'hydrogène et le monoxyde de carbone : cela nécessite ensuite une épuration à l'aide d'un moyen connu tel qu'un PSA, une membrane capable de laisser passer préférentiellement l'hydrogène et de retenir préférentiellement ces autres constituants.

Le bilan économique est généralement trop élevé, compte tenu de la taille du méthanateur et du moyen d'épuration, comparé au bénéfice tiré de la récupération d'hydrogène du courant gazeux.

Le procédé selon l'invention permet d'éliminer le monoxyde de carbone du courant gazeux tout en restant économiquement acceptable pour l'utilisateur dudit procédé.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'étape d'élimination du monoxyde de carbone est précédée d'une étape de perméation dudit mélange gazeux à travers une membrane plus perméable à l'hydrogène qu'au monoxyde de carbone, le mélange gazeux ayant traversé ladite membrane (perméat) étant enrichi en hydrogène et appauvri en monoxyde de carbone.

Ainsi l'utilisation d'une membrane appropriée permet-elle non seulement d'enrichir le courant gazeux en hydrogène jusqu'à la concentration souhaitée, mais également d'appauvrir ledit courant en monoxyde de carbone ce qui permet d'utiliser ensuite un moyen d'élimination de monoxyde de carbone, tel qu'un méthanateur, de dimensions beaucoup plus réduites qu'en l'absence d'élimination par la membrane d'une partie du monoxyde de carbone.

Le procédé selon l'invention comporte une variante particulièrement avantageuse qui s'applique aux cas dans lesquels le

mélange gazeux à épurer comporte des produits soufrés tels que H<sub>2</sub>S ou mercaptans.

On a constaté que ces produits sont des "poisons" pour les catalyseurs utilisés dans la réaction de méthanation. C'est pourquoi, selon l'invention, on choisira, de préférence, une membrane susceptible d'arrêter au moins partiellement, les produits soufrés, cette étape de perméation à travers ladite membrane étant suivie d'une étape d'élimination desdits produits soufrés, par exemple, par lavage à la soude et/ou par lavage aux amines et/ou passage sur un lit catalytique à base d'oxyde de zinc.

D'une manière générale le gaz à traiter, disponible sous forte pression, par exemple de 40 à 120 bars, est d'abord passé sur des membranes semi-perméables. Il est séparé en deux flux : un perméat riche en hydrogène et un résidu pauvre en hydrogène. Le perméat contient plus de 90 % d'H<sub>2</sub> et est à moyenne pression, de 10 à 40 bars environ. La plus grande partie de l'hydrogène sulfuré et du monoxyde de carbone est éliminée dans le résidu ; toutefois la teneur en monoxyde de carbone n'est pas suffisamment basse et n'atteint pas les quelques dizaines de ppm requises.

Il convient dans une deuxième étape d'éliminer le monoxyde de carbone de l'hydrogène enrichi (perméat). Ceci est obtenu par traitement du perméat dans un méthanateur qui transforme le monoxyde de carbone en méthane suivant la réaction :

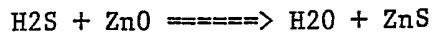


Cette réaction se produit généralement à environ 250°C sur lit catalytique. Toutefois, ce catalyseur est très sensible à la présence d'hydrogène sulfuré ou d'autres produits soufrés comme les mercaptans qui les détruisent.

Préalablement à la méthanation, il faut donc retirer l'hydrogène sulfuré et en réduire la teneur jusqu'à environ quelques dizaines de ppb.

Suivant la teneur en hydrogène sulfuré, ou autres produits soufrés, trois procédés sont possibles :

- pour de fortes teneurs en produits soufrés, on peut utiliser le lavage aux amines pour en diminuer la teneur jusqu'à environ 20 à 50 ppm. Une garde de lit catalytique à l'oxyde de zinc (ZnO) permet d'éliminer les dernières traces d'hydrogène sulfuré jusqu'à moins de 10 ppb suivant la réaction :



Le catalyseur doit être périodiquement renouvelé.

- pour les teneurs moyennes en produits soufrés, par exemple de 100 à 20 ppm, on peut utiliser un lavage à la soude mieux adapté économiquement à ces moyennes teneurs.

La teneur en hydrogène sulfuré est de l'ordre de 1ppm à la sortie du lavage à la soude. Les dernières traces sont éliminées comme précédemment sur une garde d'oxyde de zinc.

- pour de faibles teneurs en produits soufrés, moins de 20 ppm, une garde de ZnO est suffisante.

Dans les cas où la teneur en produits soufrés est supérieure à 20 ppm environ, il est plus économique de combiner une garde de ZnO et un autre procédé que de n'utiliser qu'une garde de ZnO.

Les membranes susceptibles de convenir sont toutes les membranes qui, dans les conditions de fonctionnement choisies, sont capable de délivrer un perméat plus riche en hydrogène et de préférence appauvri en monoxyde de carbone par rapport au courant gazeux envoyé sur la membrane.

On préfère généralement, bien que l'invention ne soit pas limitée à ce type de membranes, utiliser des membranes en fibres creuses réalisées à partir d'un polymère organique, incluant, d'une manière générale les homo ou co-polymères des produits cités ci-après, substitués ou non, tels que les polysulfones, les polystyrènes, et notamment les polymères contenant un motif 'styrène tels que les co-polymères styrène-acrylonitrile, butadiène-styrène,..., les polycarbonates, les polymères cellulosiques tels que l'acétate, l'acéto-butyrates, l'acéto-propionate de cellulose, l'éthyl ou la méthyl, cellulose, la nitrocellulose, etc... les polyamides, les polyimides et notamment les polyimides ayant un substituant aryl, les polyethers, les oxydes de polyarylene, les diisocyanates de polyesteramide, les polyurethanes, les polyesters, tels que les polyacrylates et notamment le polyterephthalate d'éthylène, les polysulfides, le polyethylene, polypropylène, polybutène-1 etc...

Des détails concernant les polymères préférés et la fabrication des fibres et des perméateurs correspondants peuvent être trouvés dans les brevets américains 3 442 002, 3 499 062, 3 503 515, 3 526 001, 3 528 553, 3 567 632, 3 616 928, 3 690 465, 3 702 658, 3 775 361, 3 801 401, 3

822 202, 3 832 830, 3 899 309, 4 068 387, 4 080 743, 4 080 744, 4 113 628, 4 120 098, 4 622 143, 4 670 145, 4 705 540, 4 717 393, 4 717 394.

D'une manière générale, on choisira des membranes plus perméables à l'hydrogène qu'au monoxyde de carbone.

5 D'une manière générale, la concentration en monoxyde de carbone dans le flux gazeux issu de la membrane doit être inférieure à la limite acceptable par le méthaneur. Cette limite est généralement de l'ordre de 3 à 5 % en volume.

La quantité de monoxyde de carbone dans le mélange gazeux sera  
10 généralement au plus égale à environ 35 % en volume. Cette limite supérieure correspond généralement aux procédés d'oxydation partielle de gaz naturel (production de gaz de synthèse  $H_2/CO$ ). On peut également appliquer l'invention aux procédés de reformage à la vapeur de gaz naturel, naphta, etc...

15 Dans ce cas, la concentration en monoxyde de carbone ne sera généralement pas supérieure à 25 % environ en volume.

L'invention est applicable également à des mélanges de gaz hydrogénés provenant d'une quelconque unité de raffinage ou pétrochimique ne contenant pas de monoxyde de carbone avec l'un et/ou  
20 l'autre des gaz ci-dessus.

D'une manière générale, on a cependant constaté que la mise en oeuvre de l'invention était d'autant plus économique que la quantité initiale de monoxyde de carbone dans le mélange n'est pas trop élevée. Une quantité de CO qui n'est pas supérieure à environ 10 % en volume  
25 permet de réaliser un bon compromis économique.

L'invention concerne également des appareils pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus ainsi que l'utilisation dudit procédé pour l'hydrotraitement ou l'hydrocraquage en raffinage.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de  
30 réalisation ci-après, données à titre non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent :

- La figure 1, un schéma représentant le procédé selon l'invention,
- La figure 2, un schéma d'un procédé selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention.

35 Sur la figure 1, le mélange gazeux 1 contenant divers gaz, mais essentiellement de l'hydrogène des hydrocarbures et du monoxyde de carbone (mais pas de dérivés soufrés).

Le perméat 2, enrichi en hydrogène et généralement appauvri en monoxyde de carbone, est envoyé via 4 dans un échangeur 5 dans lequel la température du perméat est élevée au contact du gaz 9, puis amenée à environ 250°C dans le dispositif 6, par exemple de chauffage à la vapeur.

5 Le gaz est alors substantiellement débarrasser de son monoxyde de carbone dans l'enceinte 7 au contact du lit de méthanation 8 qui transforme le monoxyde de carbone et une partie de l'hydrogène en méthane. Le gaz 9, débarrassé substantiellement de son monoxyde de carbone est d'abord refroidi au contact du perméat 2 froid dans l'échangeur 5, puis au  
10 contact d'une unité de réfrigération 10, amené à température ambiante.

L'enceinte 11 permet de séparer les liquides condensés en 12 et l'hydrogène épuré en 11.

Le mélange gazeux n'ayant pas traversé la membrane 2 (non-perméat), appauvri en hydrogène mais généralement enrichi en CO, peut être récupéré  
15 dans le réseau de gaz combustible.

Ce gaz est à une pression voisine de la pression du gaz injecté dans la membrane et il est généralement nécessaire de la détendre avant de le mélanger aux gaz combustibles.

La figure 2 représente une variante préférentielle dans  
20 laquelle le mélange gazeux comporte un ou plusieurs dérivés soufrés. Les mêmes éléments que ceux de la figure 1 portent les mêmes références. Le perméat 4 est d'abord refroidi, si nécessaire, dans le refroidisseur 20, puis soumis dans l'enceinte 21 à un traitement à la soude 23 pour éliminer l'hydrogène sulfuré présent dans le mélange gazeux. Les  
25 condensats peuvent être récupérés en 22. Le gaz épuré est conduit par la canalisation 24 à l'échangeur 5 puis au dispositif 6 où sa température est suffisante pour être débarrassé de son monoxyde de carbone. Dans le cas présent, on a représenté successivement un lit d'oxyde de zinc 25 pur éliminer totalement les traces de produit soufré avant l'élimination par  
30 méthanation, en 8, du monoxyde de carbone. L'abaissement de température du gaz puis sa récupération sont identiques à l'exemple de la figure 1.

EXEMPLE

Le mélange gazeux à la composition suivante :

|    |          | % vol.  |
|----|----------|---------|
| 5  | H2       | 66,14   |
|    | N2       | 3,32    |
|    | CO       | 1,27    |
|    | CH4      | 23,25   |
|    | C2 H6    | 3,96    |
| 10 | C3 H8    | 1,40    |
|    | C4 H10   | 0,45    |
|    | C5 H12 + | 0,09    |
|    | H2 O     | 0,12    |
|    | H2 S     | 100 ppm |
| 15 | H Cl     | 2 ppm   |

Son débit est de 12 700 Nm<sup>3</sup>/h, sa pression de 89 bar absolu et sa température de 48°C.

20 Les performances à atteindre sont les suivantes :

- Teneur en H2 > 95 % vol.
- Teneur en CO < 50 ppm
- Pression du produit > 25 bar eff.

25

Le gaz 1 à 48 °C et 89 bar eff. passe à travers l'unité de membranes 2 qui le sépare en deux flux : un perméat 4 riche en H2 à 26,2 bar eff. et 90°C et un résidu (3) à 86,3 bar eff. et 90°C.

30 La teneur en H2 dans le perméat est de 95,6 %, en CO de 0,34 % et en H2S de 80 ppm. Le débit du perméat est 7544 Nm<sup>3</sup>/h.

Puisque la teneur en H2S dans le perméat est de 80 ppm, on choisit un lavage à la soude suivi d'une garde à l'oxyde de zinc pour éliminer H2S.

35 Le perméat (4) issu des membranes est refroidi de 90°C à 40°C dans 20 avant d'entrer dans la colonne de lavage à la soude 21. La teneur en H2S dans le gaz (24) issu de la colonne est d'environ 1 ppm et la quantité de H2S restant peut alors être éliminée par la garde 25 de ZnO dans l'enceinte 7.

L'hydrogène est d'abord réchauffé contre le gaz sortant du méthaneur (dans 5) puis chauffé à environ 250°C dans 6 par de la vapeur.

5 Comme la quantité de H<sub>2</sub>S à éliminer par la garde ZnO est faible, celle-ci peut opérer à la même température que le méthaneur, soit environ 250°C alors qu'une garde seule aurait du opérer à 400°C. En outre, comme la garde ZnO est petite puisque l'essentiel de H<sub>2</sub>S est éliminé par le lavage à la soude et qu'elle travaille à la même température que le méthaneur, le lit de ZnO peut être mis dans la même capacité 7 que le catalyseur de méthanation.

10 Après être passé sur le lit catalytique 25 d'élimination du soufre, l'hydrogène passe toujours dans 7 sur le lit catalytique 8 de méthanation. Cet hydrogène (9) en ressort à environ 275°C et est refroidi contre le gaz entrant dans 5. Une réfrigération finale à 40°C est alors faite dans 10 ainsi qu'une séparation des condensats éventuels dans 11.  
15 L'hydrogène (13) est alors produit.

20

25

30

35

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour récupérer de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux contenant au moins environ 20 % en volume d'hydrogène et moins  
5 d'environ 35 % en volume de monoxyde de carbone, dans lequel ledit monoxyde de carbone est substantiellement éliminé par réaction avec une partie de l'hydrogène présent dans le mélange gazeux pour former un hydrocarbure et de l'eau, caractérisé par le fait que l'étape d'élimination du monoxyde de carbone est précédée d'une étape de perméation dudit mélange gazeux à travers une membrane plus perméable à  
10 l'hydrogène qu'au monoxyde de carbone, le mélange gazeux ayant traversé ladite membrane (perméat) étant enrichi en hydrogène et appauvri en monoxyde de carbone, étant ensuite soumis à une étape de traitement au cours de laquelle le monoxyde de carbone est substantiellement éliminé,  
15 tandis que le mélange gazeux n'ayant pas traversé la membrane est éliminé ou utilisé comme gaz combustible.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de traitement du monoxyde de carbone CO est une étape de méthanation.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le mélange gazeux  
20 comporte des agents susceptibles d'endommager ou de détruire le catalyseur de méthanation, caractérisé en ce que le perméat est soumis à une étape d'élimination desdits agents avant d'être soumis à l'étape de méthanation.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que lesdits  
25 agents sont des produits soufrés tels que l'hydrogène sulfuré H<sub>2</sub>S ou des mercaptans.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le perméat contient jusqu'à substantiellement 20 ppm d'un produit soufré, caractérisé en ce que l'étape d'élimination desdits produits soufrés est  
30 réalisée par passage sur un lit catalytique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le lit catalytique est à base d'oxyde zinc ZnO et en ce que l'épaisseur et la densité du lit ainsi que le débit du perméat à travers ledit lit sont tels que la concentration en produit soufré dans le perméat après leur  
35 étape d'élimination est substantiellement voisine de ou inférieure à 10 ppb.
7. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le perméat contient à la

sortie de la membrane substantiellement de 20 à 100 ppm d'un produit soufré, caractérisé en ce que l'étape d'élimination desdits produits soufrés est réalisée par un lavage à la soude, suivi par un passage sur un lit catalytique à base d'oxyde de zinc.

5 8. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le perméat contient, à la sortie de la membrane, substantiellement 100 ppm ou plus d'un produit soufré, caractérisé en ce que l'étape d'élimination desdits produits soufrés est réalisée par un lavage aux amines de manière à  
10 d'un passage sur un lit catalytique à base d'oxyde de zinc.

9. Procédé selon l'une des revendication 1 à 8, caractérisé en ce que le perméat est chauffé avant l'étape de méthanation une partie de la chaleur étant récupérée par échange thermique avec le gaz issu de l'étape de méthanation.

15 10. Dispositif de récupération de l'hydrogène dans un mélange gazeux contenant au moins environ 20 % en volume d'hydrogène et moins d'environ 35 % en volume de monoxyde de carbone, dans lequel ledit monoxyde de carbone est substantiellement éliminé dans une unité de méthanation, caractérisé en ce qu'il comporte :

20 - une unité de perméation dudit mélange gazeux à travers une membrane plus perméable à l'hydrogène qu'au monoxyde de carbone,  
- une unité de méthanation (8) dont l'entrée reçoit le perméat (7) enrichi en hydrogène issu de l'unité de perméation (2) et dont la sortie (9) délivre un courant gazeux débarrassé substantiellement du monoxyde de  
25 carbone.

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que, le mélange gazeux comportant des produits soufrés comme de l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) ou des mercaptans, ledit dispositif comporte une unité de désulfuration disposée entre la sortie de l'unité de perméation (2) et  
30 l'entrée de l'unité de méthanation.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'unité de désulfuration comporte une garde en oxyde zinc (ZNO).

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que la concentration en produits sulfurés étant supérieure à 100 ppm en volume  
35 dans le mélange gazeux en sortie de l'unité de perméation (2), l'unité de désulfuration comporte en entrée une tour de lavage aux amines.

14. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que la concentration en produits sulfurés étant comprise entre 100 ppm et 20 ppm en volume dans le mélange gazeux en sortie de l'unité de perméation (2), l'unité de désulfuration comporte en entrée une tour de lavage à la soude.
15. Dispositif selon la revendication 12, l'unité de méthanation (8) étant portée à une température inférieure à 400°C et la concentration en produits soufrés du mélange gazeux en entrée de l'unité de méthanation étant de l'ordre de 1 ppm, caractérisé en ce que la garde d'oxyde de zinc (ZnO) est disposé en entrée de l'unité de méthanation (8).
16. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans une unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage.

15

20

25

30

35

1/1

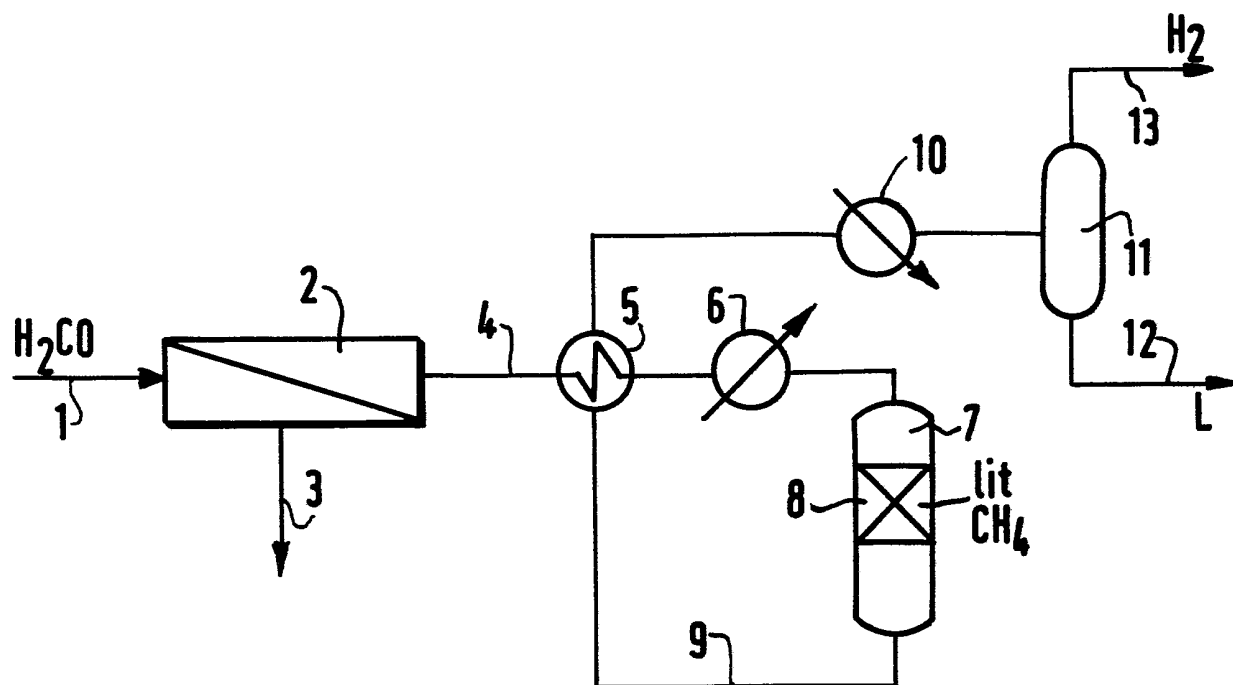


FIG. 1

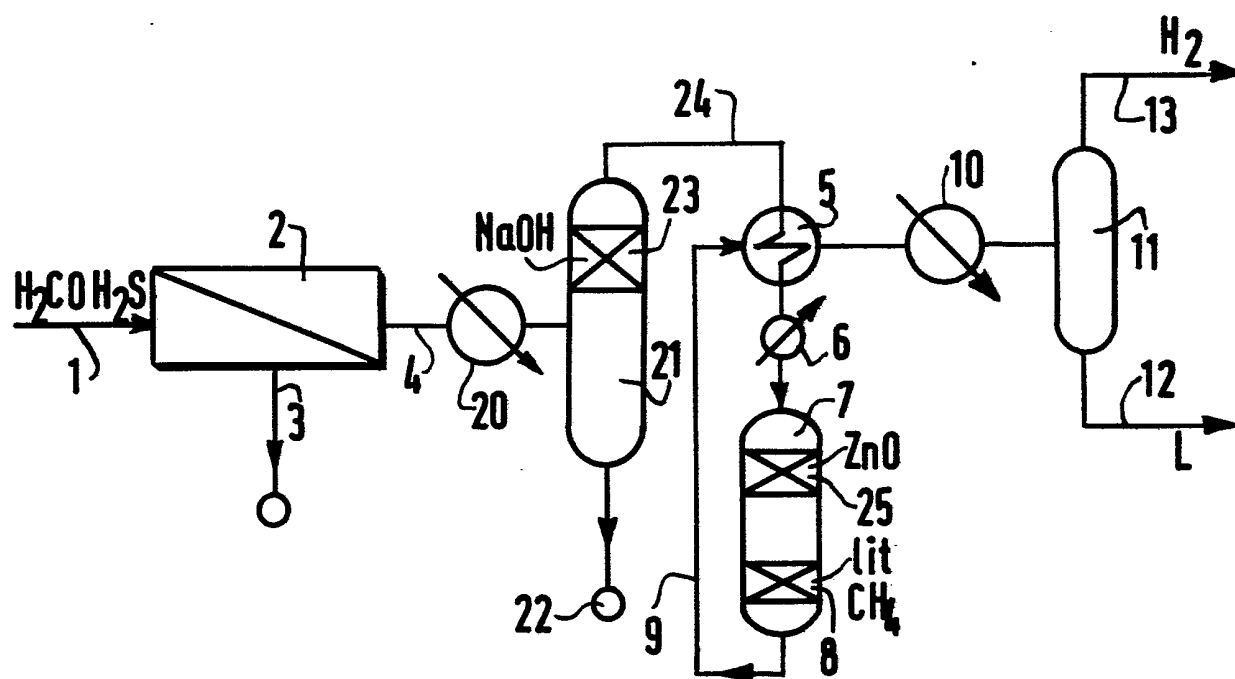


FIG. 2

**INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

## RAPPORT DE RECHERCHE

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

FR 8916869  
FA 435539

[illegible]