

⑫

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

②2 Date de dépôt : 12.03.21.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : RENOUE Elise.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.09.22 Bulletin 22/37.

⑤6 Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE SOCIETE ANONYME.

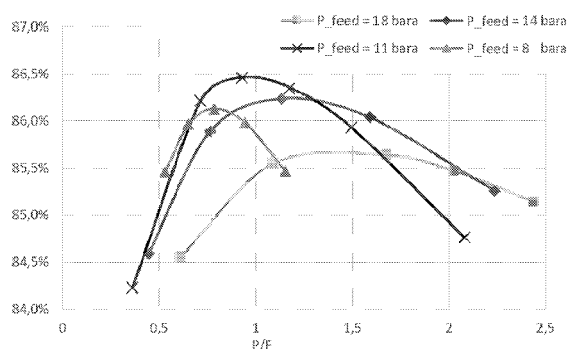
○ Demande(s) d'extension :

⑦4 Mandataire(s) : L'Air Liquide, Société Anonyme pour
l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude.

⑤4 Procédé de traitement d'un gaz par adsorption à modulation de pression à faible ratio d'élution.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement d'un
gaz par adsorption à modulation de pression au moyen
d'une unité comportant au moins quatre bouteilles, l'unité
traitant un gaz d'alimentation à une pression inférieure à 14
bara, le procédé mettant en œuvre une pression d'élution
supérieure à 0,8 bara, avec un ratio d'élution P/F strictement
inférieur à 1.

Figure d'abrégé: Fig. 1



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement d'un gaz par adsorption à modulation de pression à faible ratio d'élution

- [0001] La présente invention concerne un procédé de traitement d'un gaz par adsorption à modulation de pression (PSA, pour « Pressure Swing Adsorption ») notamment pour produire un flux gazeux enrichi à partir d'un flux gazeux d'alimentation, et plus particulièrement les unités de traitement de gaz par adsorption à modulation de pression (unité PSA) mettant en œuvre au moins 4 adsorbants (ou bouteilles).
- [0002] L'invention trouve une application particulièrement avantageuse, mais non exclusive, avec des PSA H₂, O₂ ou CO₂.
- [0003] De manière générale, un procédé par adsorption en phase gazeuse permet de séparer une ou plusieurs molécules d'un mélange gazeux les contenant, en exploitant la différence d'affinité d'un ou plusieurs adsorbants pour les différentes molécules constitutives du mélange. L'affinité d'un adsorbant pour une molécule dépend d'une part de la structure et la composition de l'adsorbant et d'autre part des propriétés de la molécule, en particulier sa taille, sa structure électronique et ses moments multipolaires. Un adsorbant peut être par exemple une zéolite, un charbon actif, une alumine activée éventuellement dopée, un gel de silice, un tamis moléculaire carboné, une structure métallo-organique, un oxyde ou hydroxyde de métaux alcalins ou alcalino-terreux, ou une structure poreuse contenant de préférence une substance capable de réagir réversiblement avec les molécules, substance telle que amines, solvants physique, complexants métalliques, oxydes ou hydroxydes métalliques par exemple.
- [0004] Les matériaux adsorbants les plus classiques sont sous forme de particules (billes, bâtonnets, concassés...) mais existent également sous forme structurée tels les monolithes, roues, contacteurs à passages parallèle, tissus, fibres...
- [0005] On peut distinguer 3 grandes familles de procédé par adsorption : les procédés à charge perdue, les procédés à modulation de température appelés TSA (Température Swing Adsorption) et enfin les procédés PSA (Pressure Swing Adsorption).
- [0006] Dans les procédés à charge perdue, on met en place une nouvelle charge lorsque celle en cours d'utilisation est saturée par les impuretés ou plus généralement quand elle ne peut plus jouer son rôle de protection de manière suffisante.
- [0007] Dans les procédés de type TSA, l'adsorbant en fin d'utilisation est régénéré in situ, c'est-à-dire que les impuretés arrêtées sont évacuées afin que le dit adsorbant récupère l'essentiel de ses capacités d'adsorption et puisse recommencer un cycle d'épuration, l'effet de régénération essentiel étant dû à une élévation de température.
- [0008] Enfin, dans les procédés de type PSA, l'adsorbant en fin de phase de production est

régénéré par la désorption des impuretés obtenue au moyen d'une baisse de leur pression partielle. Cette baisse de pression peut être obtenue par une baisse de la pression totale et/ ou par balayage avec un gaz exempt ou contenant peu d'impuretés.

- [0009] Les procédés par adsorption modulée en pression sont utilisés aussi bien pour éliminer des traces d'impuretés, par exemple de teneur inférieure à un pourcent dans le gaz d'alimentation, que pour séparer des mélanges contenant des dizaines de pourcents de différents gaz. Dans le premier cas, on parle généralement d'épuration (par exemple un séchage de gaz) et de séparation dans le second cas (par exemple une production d'oxygène ou d'azote à partir d'air atmosphérique).
- [0010] Dans le cadre de la présente invention, on désigne par le terme PSA, tout procédé d'épuration ou de séparation de gaz mettant en œuvre une variation cyclique de la pression que voit l'adsorbant entre une pression haute, dite pression d'adsorption, et une pression basse, dite pression de régénération. Ainsi, cette appellation générique de PSA est employée indifféremment pour désigner les procédés cycliques suivants, auxquels il est aussi courant de donner des noms plus spécifiques en fonction des niveaux de pression mis en jeu ou du temps nécessaire à un adsorbeur pour revenir à son point initial (temps de cycle) :
- [0011] – les procédés VSA dans lesquels l'adsorption s'effectue sensiblement à la pression atmosphérique, préférentiellement entre 0.95 et 1.25 bar abs et la pression de désorption est inférieure à la pression atmosphérique, typiquement de 50 à 400 mbar abs ;
- les procédés MPSA ou VPSA dans lesquels l'adsorption s'effectue à une pression haute supérieure à la pression atmosphérique, typiquement entre 1.5 et 6 bar abs, et la désorption à une pression basse inférieure à la pression atmosphérique, généralement comprise entre 200 et 600 mbar abs ;
- les procédés PSA proprement dits dans lesquels la pression haute est sensiblement supérieure à la pression atmosphérique, typiquement entre 3 et 50 bar abs et la pression basse sensiblement égale ou supérieure à la pression atmosphérique, généralement entre 1 et 9 bar abs ;
- les procédés RPSA (Rapid PSA) pour lesquels la durée du cycle de pression est typiquement inférieure à la minute ;
- les procédés URPSA (Ultra Rapid PSA) pour lesquels la durée du cycle de pression est de l'ordre de quelques secondes maximum.
- [0012] Il convient de noter que ces diverses appellations ne sont pas standardisées et que les limites sont sujettes à variation.
- [0013] On rappelle que sauf avis contraire, l'utilisation du terme PSA recouvre ici toutes ces variantes.
- [0014] Un adsorbeur va donc commencer une période d'adsorption jusqu'à ce qu'il soit

chargé dans le ou les constituants à arrêter à la pression haute puis va être régénéré par dépressurisation et extraction des composés adsorbés avant d'être remis en état pour recommencer une nouvelle période d'adsorption. L'adsorbeur a alors effectué un cycle de pression et le principe même du procédé PSA est d'enchaîner ces cycles les uns après les autres ; il s'agit donc d'un procédé cyclique. Le temps que met un adsorbeur pour revenir dans son état initial est appelé temps de cycle. Par principe, chaque adsorbeur suit le même cycle avec un décalage temporel qu'on appelle temps de phase ou plus simplement phase. On a donc la relation : temps de phase = temps de cycle / nombre d'adsorbeurs. On voit que le nombre de phases est égal au nombre d'adsorbeurs.

[0015] Ce cycle comporte généralement des périodes parmi :

- [0016] – Production ou Adsorption au cours de laquelle le gaz d'alimentation est introduit par une des extrémités de l'adsorbeur, les composés les plus adsorbables sont adsorbés préférentiellement et le gaz enrichi en composés les moins adsorbables (gaz produit) est extrait par la seconde extrémité. L'adsorption peut se faire à pression montante, à pression sensiblement constante, voire à pression légèrement descendante ;
- Dépressurisation au cours de laquelle l'adsorbeur qui n'est plus alimenté en gaz d'alimentation est évacué par au moins une de ses extrémités d'une partie des composés contenus dans l'adsorbant et les volumes libres. En prenant comme référence le sens de circulation du fluide en période d'adsorption, on peut définir des dépressurisations à co-courant, à contre-courant ou simultanément à co-courant et contre-courant ;
- Elution ou Purge, au cours de laquelle un gaz enrichi en les constituants les moins adsorbables (gaz de purge) circule à travers le lit d'adsorbant afin d'aider à la désorption des composés les plus adsorbables. La Purge se fait généralement à contre-courant ;
- Repressurisation au cours de laquelle l'adsorbeur est au moins partiellement repressurisé avant de reprendre une période d'Adsorption. La repressurisation peut se faire à contre-courant et/ou à co-courant ;
- Temps mort au cours de laquelle l'adsorbeur reste dans le même état. Ces temps morts peuvent faire partie intégrante du cycle, permettant la synchronisation d'étapes entre adsorbeurs ou faire partie d'une étape qui s'est terminée avant le temps imparti. Les vannes peuvent être fermées ou rester en l'état, selon les caractéristiques du cycle.

[0017] Dans les cycles PSA, il est d'usage courant d'utiliser une ou des étape(s) d'alimentation-élution consistant à dépressuriser à co-courant une bouteille afin de fournir le gaz utilisé pour éluer une ou plusieurs autres bouteilles du PSA.

- [0018] Il est connu que la quantité de gaz d'élution prélevée au cours des étapes d'alimentation-élution impacte les performances du procédé. Il est classique d'utiliser le ratio d'élution P/F qui est le rapport, en mètres cubes réels, c'est-à-dire dans les conditions opératoires respectives de pression et de température, de la quantité de gaz d'élution utilisée P sur la quantité de gaz d'alimentation F entrée dans l'adsorbent pendant le cycle. De nombreux documents indiquent que le ratio d'élution P/F doit être supérieur à 1 pour obtenir un gaz produit substantiellement pur.
- [0019] On peut citer par exemple « Pressure Swing Adsorption » de Ruthven, Farooq et Knaebel (chapitre 6.1.4) qui indique un minimum théorique de P/F égal à 1 et une valeur minimum recommandée de 1,15 dans le cas d'un PSA sécheur d'air.
- [0020] On peut citer en outre « Adsorption Technology and Design » de Crittenden et Thomas (chapitre 5.7) qui recommande un ratio P/F entre 1 et 2 pour les PSA en général.
- [0021] Des ratios P/F sont souvent utilisés dans la littérature avec des définitions différentes.
- [0022] Par exemple, le document US5248321 appelle P/F le rapport du débit molaire d'élution sur celui d'alimentation. Le P/F estimé selon notre définition reste légèrement inférieur à 1, mais il s'agit d'un procédé VSA avec régénération sous vide poussé (0,03 bara).
- [0023] Le document US8901359 décrit un procédé de séchage d'éthanol de l'art antérieur avec un P/F typique de 0,07 et explique que la valeur recommandée est généralement proche de 1, mais que le ratio P/F est limité par le temps disponible pour l'étape d'élution dans un cycle PSA à 2 ou 3 bouteilles.
- [0024] Le document US8901359 consiste à augmenter le ratio P/F à une valeur proche de 1 en augmentant le temps alloué à l'élution afin d'améliorer la performance du procédé de séchage.
- [0025] Il en découle que, dans le cas d'un PSA avec au moins 4 bouteilles où le temps alloué à l'élution peut être plus grand, un P/F d'environ 1 donnerait de meilleures performances.
- [0026] Dans certains cas de séparation à réaliser, comprimer le gaz à séparer à une pression élevée représente un coût énergétique prohibitif (élimination du CO₂ dans un gaz de haut fourneau). Il est alors préférable de concevoir un PSA fonctionnant à moyenne pression. Dans ce cas, la contrainte de maintenir un ratio P/F supérieur à 1 induit une limitation des performances. En effet, le volume réel correspondant à une même quantité (massique ou molaire) de gaz d'alimentation est inversement proportionnel à la pression, ce qui conduit automatiquement dès lors qu'on utilise une pression de fonctionnement plus basse, à même ratio P/F et à pression d'élution constante, à augmenter en proportion le débit d'élution. Ce débit supplémentaire de gaz d'élution correspond à une perte de produit valorisable qui part avec le résiduaire.

- [0027] Dans le cas d'un gaz de haut fourneau dont on souhaite retirer du CO₂, on a étudié les performances d'un PSA à 8 bouteilles et 2 équilibres à différentes pressions et P/F.
- [0028] Il en ressort que, contrairement aux attentes, pour une pression opératoire inférieure à 14 bara, le ratio P/F donnant le rendement optimal est inférieur à 1.
- [0029] On observe également qu'augmenter la pression opératoire au-dessus de 14 bara conduit à un rendement optimal du PSA moins bon.
- [0030] La présente invention vise à remédier efficacement à ces inconvénients en proposant un de traitement d'un gaz par adsorption à modulation de pression au moyen d'une unité de traitement de gaz par adsorption à modulation de pression comportant au moins quatre adsorbants, l'unité traitant un gaz d'alimentation à une pression inférieure à 14 bara, le procédé mettant en œuvre une pression d'élution supérieure à 0,8 bara, avec un ratio d'élution P/F strictement inférieur à 1, ledit ratio représentant la quantité de gaz d'élution utilisée P sur la quantité de gaz d'alimentation F entrée dans l'adsorbant pendant un cycle de pression, ladite quantité de gaz d'élution utilisée P et ladite quantité de gaz d'alimentation F étant exprimées chacune en mètres cubes réels, c'est-à-dire dans des conditions opératoires respectives de pression et de température.
- [0031] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen des figures qui l'accompagnent. Ces figures ne sont données qu'à titre illustratif mais nullement limitatif de l'invention.
- [0032] [Fig.1] La [Fig.1] est un graphique représentant le rendement d'une unité en fonction du ratio d'élution P/F, pour différentes pressions opératoires.
- [0033] Comme visible sur la [Fig.1], on a représenté 4 courbes montrant chacune, l'évolution du rendement d'une unité comportant 4 adsorbants. Chaque courbe est relative à une pression opératoire spécifique (respectivement 8, 11, 14 et 18 bara). La pression opératoire est la pression du gaz d'alimentation de l'unité. Pour chacune de ces courbes, la pression d'élution est supérieure à 0,8 bara.
- [0034] On constate que l'on obtient un rendement optimal, pour des pressions opératoires inférieures à 14 bara et lorsque le ratio d'élution P/F est strictement inférieur à 1.
- [0035] On constate que pour chacune des pressions, on obtient un rendement optimal pour une valeur particulière de P/F. Cette courbe en cloche (rendement vs ratio P/F) est habituelle, signifiant qu'à gauche de la valeur optimale de P/F, on ne régénère pas suffisamment l'adsorbant alors qu'inversement à droite, on utilise plus de gaz d'élution que nécessaire.
- [0036] On constate également qu'en fonction de la pression du gaz d'alimentation, la valeur maximale du rendement suit également une courbe en cloche avec le meilleur rendement obtenu pour 11 bara.
- [0037] Le fait d'obtenir une valeur maximale du rendement pour une pression aussi basse est

relativement surprenant car cet effet se rencontre d'ordinaire lorsqu'on opère à des pressions nettement plus élevées, telles que l'adsorbant soit proche d'être totalement saturé, c'est-à-dire qu'il a alors atteint son taux de remplissage théorique limite. On notera aussi qu'un fonctionnement à 8 bara, pression pour laquelle on perd peu en rendement par rapport à la meilleure solution possible, peut être intéressant dès lors que cela conduit à limiter la compression du gaz d'alimentation avec des gains correspondant en énergie et en investissement.

- [0038] On constate également de façon surprenante que les rendements optimaux sont atteints, pour des pressions opératoires inférieures à 14 bara, lorsque le ratio d'élution P/F est strictement inférieur à 1 et ce même pour des pressions de fonctionnement particulièrement basse, comme par exemple avec un P/F optimal de l'ordre de 0,75 à 8 bara.
- [0039] Les résultats de cette étude montrent de façon plus générale que dans la recherche d'une solution optimale, il convient de ne pas se limiter ni à l'enseignement de règles anciennes, établies souvent dans des cas plus simples que ceux rencontrés à présent, ni à l'enseignement tiré d'un cas particulier et généralisé trop hâtivement.
- [0040] On vient en effet de voir ici que des unités de type PSA pouvaient, contrairement à une idée très répandue, non seulement fonctionner avec un purge ratio inférieur à 1, mais encore que cela pouvait correspondre à un optimum. Il n'est effectivement pas aisé de pouvoir justifier a priori de façon théorique et quantitative un tel résultat.
- [0041] On conçoit cependant que dès lors qu'il y a plusieurs constituants à arrêter, à savoir un premier constituant et un deuxième constituant, afin de produire un flux enrichi dans le constituant le moins adsorbable à partir d'une alimentation renfermant ces trois constituants (le constituant le moins adsorbable et les premier et deuxième constituants), l'utilisation d'un ratio global du type P/F tel que défini précédemment ne peut qu'être approximatif.
- [0042] En effet dans le cas général, on utilisera dans ce type de procédé un PSA multi-lits avec une première couche d'adsorbant dédiée essentiellement à retenir le premier constituant et une deuxième couche d'adsorbant dédiée à l'arrêt du deuxième constituant. Le débit de gaz d'alimentation traversant l'adsorbeur et sa composition varient de l'entrée à la sortie et il en est de même pour le gaz d'élution.
- [0043] C'est vrai en particulier si l'on considère séparément les première et deuxième couches d'adsorbant : le gaz traversant la deuxième couche d'adsorbant ne contient plus le premier constituant arrêté préalablement dans la première couche d'adsorbant alors que le gaz de purge qui va éluer cette première couche d'adsorbant va comprendre outre la quantité initiale de gaz d'élution injectée à travers la deuxième couche d'adsorbant (en pratique, un flux constitué essentiellement du constituant le moins adsorbable) la fraction désorbée du deuxième constituant.

- [0044] On conçoit que l'estimation de la puissance réelle de régénération va être différente d'une couche d'adsorbant à l'autre et, de ce fait est plus complexe que dans le cas du simple arrêt de traces d'une impureté dans un gaz peu adsorbable pour lequel une approche théorique peut effectivement conduire à utiliser un purge factor un peu supérieur à 1.
- [0045] On peut faire ce type de raisonnement, certes qualitatif et approximatif, avec d'autres paramètres influençant les performances des unités de type PSA pour lesquels il existe également des à priori pouvant conduire le concepteur de l'unité sur une mauvaise piste. Ainsi, il ne devrait plus être surprenant pour l'homme du métier de s'apercevoir par exemple que dans certains cas :
- [0046] – rajouter des étapes d'équilibrage n'améliore pas le rendement ;
- augmenter la pression d'alimentation ou le ratio HP/BP n'est pas toujours favorable et qu'il peut exister un optimum comme le démontre la présente étude ;
- rallonger certaines étapes pour être à l'équilibre (adsorption, élution...) et en raccourcir d'autres pour créer une limitation cinétique (équilibrages...) peut être intéressant ;
- utiliser un gaz d'alimentation trop pur conduit à une baisse du rendement d'extraction ;
- baisser le rendement ne permet pas d'augmenter la pureté.
- [0047] Appliquer ce type d'approche a pour conséquence lors de la recherche de la solution d'élargir les plages de valeur dans lesquelles on veut faire varier un paramètre donné jouant sur les performances d'une unité (par exemple explorer un ratio P/F allant de 0,5 à 1,5 au lieu de 1,05 à 1,25) et de rajouter des paramètres (par exemple raccourcir une étape en la prolongeant par un temps mort que l'on fera varier).
- [0048] Cela peut conduire à une multiplication des cas possibles qui ne serait plus compatible ni avec les moyens informatiques disponibles ni avec le temps imparti au projet.
- [0049] Il convient alors de coupler le simulateur de procédé d'adsorption avec un logiciel de recherche d'optimum dans un système multi-paramètres. Avec un tel système, il n'y a pas besoin de déterminer toutes les possibilités pour retenir la meilleure, le logiciel trouvant de lui-même le cheminement pour arriver beaucoup plus rapidement au résultat.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de traitement d'un gaz par adsorption à modulation de pression au moyen d'une unité de traitement de gaz par adsorption à modulation de pression comportant au moins quatre adsorbateurs, l'unité traitant un gaz d'alimentation à une pression inférieure à 14 bara, le procédé mettant en œuvre une pression d'élution supérieure à 0,8 bara, avec un ratio d'élution P/F strictement inférieur à 1, ledit ratio représentant la quantité de gaz d'élution utilisée P sur la quantité de gaz d'alimentation F entrée dans l'adsorbateur pendant un cycle de pression, ladite quantité de gaz d'élution utilisée P et ladite quantité de gaz d'alimentation F étant exprimées chacune en mètres cubes réels, c'est-à-dire dans des conditions opératoires respectives de pression et de température.

[Fig. 1]

