

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 novembre 2008 (06.11.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/132377 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/56 (2006.01) **B01D 53/62** (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01)

**ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050478

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 20 mars 2008 (20.03.2008)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MON-
EREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne,
F-75011 Paris (FR). **PULLUMBI, Pluton** [FR/FR]; 150,
avenue de Paris, F-78000 Versailles (FR). **RODRIGUES,
Guillaume** [FR/FR]; 4, rue du Canal, F-78180 Mon-
tigny-le-bretonneux (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0753986 22 mars 2007 (22.03.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE**

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LIMITING OF IMPURITY PEAKS

(54) Titre : ECRETEMENT DES PICS D'IMPURETÉ

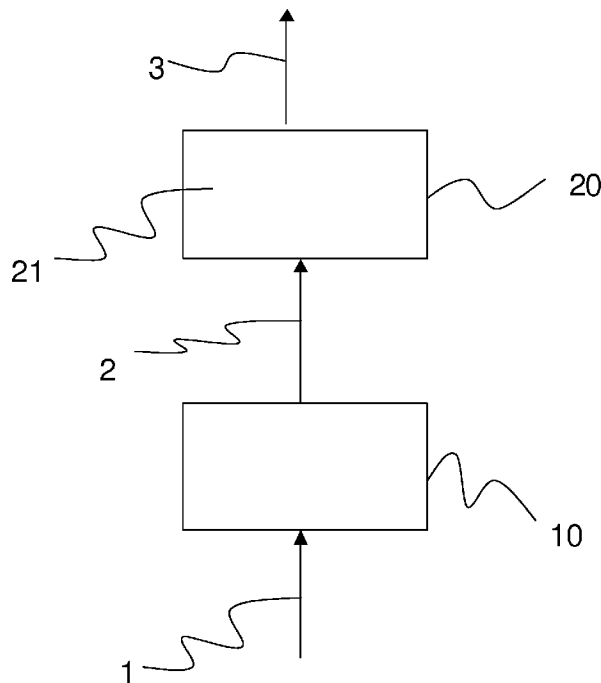


FIGURE 2

(57) Abstract: A process of purifying or separating a feed gas stream containing hydrogen H₂ and a molar content of carbon monoxide (CO) greater than or equal to 1000 ppm, in which: a) said feed gas stream is introduced continuously into a first purification unit (10) of the PSA type containing a first adsorbent on which the CO is preferably adsorbed; b) the gas originating from step a), at least partially purified of CO and having an average molar CO content T less than or equal to T_{acc} and selectively a first maximum CO content T_{Mo} greater than T_{acc}, is recovered; c) the gas originating from step b) is introduced into a downstream adsorber (20) containing at least a second adsorbent (21) on which the CO is preferably adsorbed; d) the H₂-enriched gas originating from step c) having an average CO content T and a maximum CO content T_{Mi} that are both less than or equal to T_{acc}, is recovered, characterized in that T_{acc} is less than or equal to 100 ppm.

(57) Abrégé : Procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène H₂ et une teneur molaire en monoxyde de carbone (CO) supérieure ou égale à 1000 ppm, dans lequel : a) on introduit en continu ledit flux de gaz d'alimentation

dans une première unité (10) de purification de type PSA

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/132377 A2



(81) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

contenant un premier adsorbant sur lequel s'adsorbe préférentiellement le CO; b) on récupère le gaz issu de l'étape a) au moins partiellement purifié en CO et présentant une teneur T moyenne en CO molaire, inférieure ou égale à Tacc, et ponctuellement une première teneur TMo maximale en CO supérieure à Tacc, c) on introduit le gaz issu de l'étape b) dans un adsorbant aval (20) contenant au moins un second adsorbant (21) sur lequel s'adsorbe préférentiellement le CO; d) on récupère le gaz enrichi en H2 issu de l'étape c) présentant une teneur T moyenne en CO et une teneur TMi maximale en CO toutes les deux inférieures ou égales à Tacc; caractérisé en ce que Tacc est inférieure ou égale à 100 ppm.

Ecrêtement des pics d'impureté

La présente invention porte sur un procédé de purification ou de séparation de gaz destiné à produire un mélange gazeux contenant majoritairement de l'hydrogène et minoritairement du CO, dont la teneur en CO doit rester impérativement en dessous d'une valeur déterminée. Elle concerne particulièrement les procédés par adsorption et plus particulièrement encore les procédés de type PSA (Pressure Swing Adsorption = adsorption avec variation de pression).

Les procédés ou unités PSA servent à purifier ou à séparer un flux gazeux d'alimentation. Ils comprennent généralement plusieurs adsorbeurs remplis de matériaux adsorbants sélectifs vis à vis d'un au moins des constituants du flux d'alimentation. Ces adsorbeurs suivent un cycle de modulation de pression comprenant une succession de phases qui définissent des étapes d'adsorption à la haute pression du cycle, de décompression, d'extraction des composants les plus adsorbés et de recompression. Généralement l'arrangement du cycle est tel que la production est fournie de façon continue sans donc avoir la nécessité de prévoir une capacité de stockage.

Un nombre de plus en plus important de procédés industriels exige dorénavant des gaz à pureté contrôlée, notamment à haute et très haute pureté. La pollution par certaines impuretés de ces gaz peut entraîner des conséquences dramatiques pour l'unité ou l'installation consommatrice dudit gaz.

La grande majorité des unités PSA possède une régulation permettant de maintenir la pureté du produit à la spécification requise.

Il peut s'agir par exemple de l'adaptation du temps de cycle. Les procédés PSA traitant les gaz de synthèse H_2/CO (PSA H_2) fonctionnent à débit de gaz d'alimentation donné, la charge de gaz d'alimentation venant par exemple d'une unité de réformage à la vapeur de gaz naturel. Un raccourcissement du temps de cycle permet d'obtenir une fraction hydrogène plus pure, au détriment cependant du rendement d'extraction, c'est à dire de la quantité d'hydrogène effectivement produite.

Il est classique que la teneur en impuretés varie au cours de la phase de production. Dans le cas où le gaz produit est constitué par les composés les moins adsorbables, par exemple dans le cas d'un PSA H_2 , la teneur Y_i d'une impureté donnée i

décroît très rapidement au début de l'étape de production et augmente plus lentement vers la fin de la même étape.

Un exemple type de ces variations est donné sur la Figure 1 qui représente la teneur Y_i en impureté en ppm molaire en fonction du temps de phase ; celui-ci allant de quelques secondes pour les PSA dits rapides (RPSA) à quelques minutes ou dizaines de minutes pour les PSA plus classiques. La teneur élevée en impuretés au début du temps de phase s'explique par le fait que l'adsorbeur en question vient d'être repressurisé par l'intermédiaire de gaz issu d'un adsorbeur en fin d'étape de production : le gaz produit dans les tout premiers instants a donc la composition du gaz produit en fin d'étape de production (effet miroir).

Dans d'autres unités où la repressurisation s'effectue différemment, en particulier dans le cas de repressurisation finale par le gaz d'alimentation, on pourra n'observer que des pics d'impuretés en fin d'étape de production : le matériau adsorbant devenant saturé en impuretés, ces dernières commencent à sortir avec la production (perçage).

A côté de ces fluctuations systématiques, on voit généralement apparaître de temps en temps des pics, en début ou fin d'étape suivant le type de PSA, correspondant à des pollutions accidentelles. Ces pollutions sont dues au fait que l'unité PSA ne réagit pas suffisamment vite à des modifications opératoires.

Les durées de cycles des unités PSA allant de quelques secondes pour les PSA dits rapides (RPSA) à quelques minutes ou dizaines de minutes pour les PSA plus classiques, la régulation de l'unité doit donc réagir très rapidement aux changements inévitables des conditions opératoires (composition de l'alimentation, pression, débit, température..), des conditions extérieures (température, pression atmosphérique) et de divers paramètres tels que temps de manœuvre des vannes, degré d'ouverture...

Il existe différents moyens pour anticiper ces percées accidentelles en impuretés ou au moins pour en limiter l'importance mais aucun système n'est totalement fiable

Dans de nombreuses applications, ce n'est pas la teneur moyenne en impuretés qui est importante mais bien la teneur maximale instantanée. En effet, l'impureté en question peut au-delà d'un certain seuil constituer un poison pour l'unité aval, et provoquer des réactions indésirables, se condenser ou se solidifier.

Pour les PSA H₂, c'est généralement le cas pour la teneur en CO qu'il faut impérativement limiter à une valeur de l'ordre de quelques ppm maximum pour éviter l'empoisonnement de catalyseurs très coûteux. Pour des applications électroniques, la majorité des impuretés doit être maintenue en dessous de 0.1ppm. La teneur en CO doit
5 être également limitée dans l'alimentation en hydrogène des piles à combustible.

En l'absence de tout dispositif adéquat, il convient d'adapter le fonctionnement du PSA de telle sorte que la teneur en impuretés des pics systématiques ou accidentels restent en dessous de la valeur maximum spécifiée pour l'impureté en question. Par exemple si la teneur maximale admissible en CO est de 5 ppm molaire, le PSA H₂
10 correspondant sera régulé pour obtenir des pics systématiques en sortie de l'ordre de 1 à 2 ppm, ce qui généralement donnera suffisamment de marge pour passer les pics périodiques accidentels qui pourront alors atteindre 3 à 4 ppm.

Il va de soi qu'un tel type de fonctionnement conduit à une teneur moyenne en impuretés dans la production bien inférieure à la teneur maximale admissible, ici de
15 l'ordre de 0.6 à 0.8 ppm molaire.

On constate que par rapport à cette teneur moyenne, les pics systématiques correspondent à des teneurs en CO de 2 à 3 fois plus élevées, alors que les pics périodiques peuvent atteindre, quant à eux, 6 à 7 fois cette valeur moyenne. La durée de ces pics pour un PSA H₂ standard va généralement être de l'ordre de quelques secondes.
20 Plus généralement, ils ne représentent en durée qu'un faible pourcentage du temps de phase d'un PSA, de l'ordre de quelques pourcents.

Cet excès de pureté moyenne rendu nécessaire par la présence des pics périodiques ou systématiques se paie évidemment par un rendement d'extraction en hydrogène plus faible et donc des pertes de production ou inversement en un besoin en
25 gaz d'alimentation supérieur au besoin réel.

Pour d'autre type d'unités, cela se traduit inévitablement par une consommation énergétique supplémentaire et pratiquement toujours par un surinvestissement.

Plusieurs systèmes ont été proposés pour améliorer le fonctionnement d'unités devant assurer une production d'un fluide dont au moins un des constituants est une
30 impureté devant impérativement rester en dessous d'un seuil prédéterminé.

Le document FR-A-2,735,381 propose d'insérer entre l'unité de production de gaz et l'utilisateur un réservoir contenant un matériau adsorbant permettant de ralentir la

progression d'un pic accidentel afin de se donner le temps d'analyser la production, détecter le problème et mettre à la torche la production hors spécification. Un tel procédé permet de prendre moins de marge sur le fonctionnement de l'unité mais ne résout donc que partiellement le problème. En effet, s'il permet d'éviter la pollution du circuit aval
5 en CO, ce système conduit à arrêter la fourniture en hydrogène en provenance de l'unité dès lors qu'un pic dépasse la teneur maximale admissible.

Le document US-A-3,897,226 propose d'ajouter un adsorbeur complémentaire entre l'unité de production de gaz et l'utilisateur et d'épurer avec cet adsorbeur le gaz issu de l'unité principale dès que la teneur en impuretés dépasse un seuil donné. Là
10 également, ce dispositif permet de gérer les pics accidentels ou se produisant à des intervalles de temps suffisamment long. Le système est complexe dans le sens où il faut contrôler les débits allant vers l'adsorbeur et bi-passant l'adsorbeur afin de rester en dessous du seuil d'impureté limite.

Le document GB-A-2,113,567 propose de rajouter en série avec le cycle
15 d'adsorption principal un adsorbeur épurant de façon complémentaire le gaz de production venant de l'unité principale dès que ce dernier n'est plus à la spécification requise. Cet adsorbeur complémentaire est régénéré à chaque cycle conjointement avec un des adsorbeurs de l'unité principale. Ce système permet d'écarter les pics systématiques d'impuretés mais au prix d'une complication importante de l'unité
20 principale. Ce système permet difficilement de répondre au cas le plus classique de pics systématiques en début et fin d'étape de production.

Un certain nombre de PSA comportent plusieurs adsorbeurs simultanément en production. C'est le cas par exemple des PSA H₂ qui traitent de gros débits de gaz, pour lesquels 2, 3, 4 voire plus adsorbeurs fournissent simultanément de l'hydrogène. Chacun
25 des adsorbeurs ayant commencé son cycle de production à un moment différent, la production est en quelque sorte automatiquement moyennée. Un tel système diminue effectivement l'importance relative des pics systématiques ou accidentels mais ne supprime pas cet effet.

Enfin, EP-A-748765 décrit l'installation d'un réservoir contenant un matériau
30 adsorbant présentant une affinité pour le monoxyde de carbone entre une unité d'épuration de monoxyde de carbone par adsorption pour arrêter l'eau et le CO₂ et une unité de séparation cryogénique. Le but de cette unité est de réguler le débit de

monoxyde de carbone qui varie cycliquement : le matériau adsorbant fourni du CO lorsque le débit de production se trouve réduit et stocke du CO dans le cas inverse. Le réservoir agit comme une capacité de stockage. Il s'agit dans ce cas de variation de l'ordre du % autour de caractéristiques moyennes. A contrario, il ne s'agit pas dans ce
5 procédé de limiter la teneur en CO dans de l'hydrogène pur au niveau du ppm. Il n'est pas non plus envisagé de traiter des fluctuations de teneur en CO pouvant atteindre, voire dépasser 6 à 7 fois la teneur moyenne dans la production. Il est dit que l'adsorbant pouvait être du tamis moléculaire, en particulier le même adsorbant que celui utilisé dans l'épuration principale.

10 Concernant l'arrêt du CO dans les unités PSA H₂, US-A-6605136 enseigne que pour arrêter le CO dans de l'hydrogène, on peut sélectionner une ou plusieurs zéolites avec ou sans liant appartenant choisies parmi CaA, NaX, CaX, BaX, LiX, NaLSX, CaLSX, BaLSX et LiLSX.

15 Il est également divulgué qu'en fonction de la période d'alimentation, il convient d'utiliser des particules de dimensions différentes.

Il est ainsi recommandé par exemple d'utiliser des particules de diamètre 0.3 à 0.8 mm pour des durées d'adsorption de 0.25 à 30 secondes et de 1.2 à 1.6 mm pour des durées d'adsorption de 7 à 120 secondes.

20 Par ailleurs, US-A-2006/0254425 indique que l'essentiel du CO peut être préférentiellement adsorbé dans une couche de charbon actif de densité élevée mais que des zéolites échangées de type A, X, Y, chabazite, mordenite, etc peuvent être utilisées. Il enseigne également que la teneur résiduelle en CO sera avantageusement arrêtée par des zéolites du type CaA, LiX, CaX, LiLSX, CaLSX, Li-mordenite, Ca-mordenite, etc...Il est précisé que des adsorbants ayant une constante de Henry pour le CO
25 supérieure à 2.94 (mmol/g)/bar sont préférées. Il est également précisé qu'un matériau présentant une constante de Henry supérieure à 10(mmol/g)/bar adsorbait trop fortement le composé à arrêter pour être utilement utilisé dans un PSA.

30 Enfin, le document EP-A-1 716 906 qui revendique pour une unité PSA H₂ destinée à arrêter le CO d'utiliser un adsorbant ayant une constante de Henry pour le CO comprise entre 2.5 et 5.5 (mmole/g)/atm , unité approximativement équivalente à l'unité utilisée précédemment (mmole/g)/bar. D'après le tableau 4 , on voit que l'on utilisera préférentiellement de la zéolite 5A échangée entre 70 à 95 % au calcium, de la 5A sans

liant échangée entre 60 et 91% et de la BaX. On évitera d'utiliser des 5A trop ou pas assez échangées au calcium et des zéolites X.

De là, on peut retenir en synthétisant que pour arrêter les traces de CO dans un PSA, on peut utiliser un grand nombre d'adsorbants pourvu qu'ils adsorbent
5 suffisamment mais pas trop le CO, c'est à dire un adsorbant ayant une constante de Henry préférentiellement dans la fourchette de 3 à 5 (mmole/g)/bar. D'autre part, plus le cycle est rapide, plus on utilisera des adsorbants de petite dimension afin d'augmenter la cinétique.

Cependant, l'état de la technique ne divulgue pas de procédé simple pour écrêter
10 à la fois les pics d'impuretés systématiques et les pics d'impuretés accidentels de CO sous forme de traces dans l'hydrogène sachant que ces derniers peuvent atteindre classiquement des teneurs au minimum 6 à 7 fois plus élevées que la teneur moyenne en CO. Dans l'hypothèse où l'on installerait à cette fin une capacité en série avec le PSA, l'état de la technique ne précise pas non plus quel adsorbant serait le plus efficace, en
15 particulier si les adsorbants déjà utilisés dans le PSA sont particulièrement adaptés ou non à ce rôle d'écrêtage des pics de CO.

Partant de là, un problème qui se pose est de fournir un procédé simple d'application mettant en œuvre un matériau adsorbant permettant d'assurer une production d'hydrogène avec une teneur en CO impérativement en dessous d'une valeur
20 donnée.

Une solution de l'invention est un procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation contenant de l'hydrogène H_2 et une teneur molaire en monoxyde de carbone (CO) supérieure ou égale à 1000 ppm, dans lequel :

a) on introduit en continu ledit flux de gaz d'alimentation dans une première
25 unité (10) de purification de type PSA contenant un premier adsorbant sur lequel s'adsorbe préférentiellement le CO;

b) on récupère le gaz issu de l'étape a) au moins partiellement purifié en CO et présentant une teneur T moyenne en CO molaire, inférieure ou égale à T_{acc} , étant elle-même inférieure ou égale à 100 ppm, et ponctuellement une première teneur TM_0
30 maximale en CO supérieure à T_{acc} ;

c) on introduit en continu la totalité du gaz issu de l'étape b) dans un adsorbeur aval (20) contenant au moins un second adsorbant (21) sur lequel s'adsorbe préférentiellement le CO ;

d) on récupère le gaz enrichi en H₂ issu de l'étape c) présentant une teneur T moyenne en CO et une teneur TM₁ maximale en CO toutes les deux inférieures ou égales à T_{acc}.

T_{acc} est la teneur en CO acceptable par le procédé aval. T_{acc} est de préférence inférieure à 50 ppm, de préférence encore inférieure à 25 ppm et plus préférentiellement inférieure à 10 ppm.

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

- à l'étape d) la teneur TM₁ maximale en CO est telle que $(TM_1 - T) < \frac{1}{2}(TM_0 - T)$, préférentiellement $(TM_1 - T) < \frac{1}{5}(TM_0 - T)$, préférentiellement encore $(TM_1 - T) < \frac{1}{10}(TM_0 - T)$;

- à l'étape b) la teneur TM₀ maximale en CO est telle que $TM_0 \geq 1,1 \times T$, de préférence $TM_0 \geq 2 \times T$.

- à l'étape c) le second adsorbant présente à 20°C, une constante de Henry pour le CO supérieure ou égale à 2,5 (mmole/g)/bar, préférentiellement supérieure ou égale à 5 (mmole/g)/bar ;

- le premier et le second adsorbant sont soit identiques, soit différents lorsque le second adsorbant présente une cinétique d'adsorption inférieure à celle du premier adsorbant;

- le second adsorbant est de type granulaire, en particulier sous forme de billes ou de bâtonnets, alors que le premier adsorbant est de type monolithique, en particulier sous forme de feuilles ;

- le second adsorbant est choisi parmi une zéolithe X, de préférence une zéolithe LSX, une zéolithe 5A ou une zéolithe échangée, en particulier une zéolithe échangée à plus de 50% ;

- l'adsorbeur aval contient au moins deux matériaux adsorbants différents ;

- le flux de gaz d'alimentation est obtenu par reformage à la vapeur, par oxydation partielle d'hydrocarbures ou d'alcools, par gazéification du charbon ou des résidus, ou par des procédés mixtes ;

- le gaz issu de l'étape d) est destiné à un réseau de type pipe line, une unité chimique, pétrochimique, une unité faisant partie d'une raffinerie ou à l'alimentation d'une pile à combustible.

L'invention va être décrite plus en détail au moyen des figures 2 à 5.

5 Sur la Figure 2, l'unité 10 représente une unité de purification du gaz d'alimentation 1. Cette unité est par exemple un PSA hydrogène traitant un débit de charge de 165 000 Nm³/h d'un gaz issu d'un réformage à la vapeur, à une pression de 20 bar abs, une température de 35°C et ayant une composition correspondant à 70% mole H₂, 22 % CO₂, 4% CH₄, 4% CO (gaz sec).

10 Cette unité de purification 10 permet d'éliminer de façon quasi totale le CO₂, le CH₄ et le CO.

L'adsorbant utilisé en tant que dernier lit pour arrêter le CO est un adsorbant commercial de type 5A, disponible auprès de fournisseurs tels que UOP, CECA, ZEOCHEM.

15 Le flux de production 2 de cette unité consiste en un peu plus de 100 000 Nm³/h d'hydrogène avec une teneur résiduelle en monoxyde de carbone variant régulièrement entre 0.5 et 1.5 ppm et périodiquement présentant des pics autour de 3 à 4 ppm.

Un tel fonctionnement permet d'assurer une production d'hydrogène à moins de 5 ppm de CO sur de longues périodes de temps mais ne permet bien sûr pas de respecter
20 la spécification de 1 ppm max. La teneur en CO₂ et CH₄ est dans ces conditions inférieure au ppm et ne pose aucun problème vis à vis de la spécification de pureté de l'hydrogène.

Cette production 2 est introduite en totalité et en continu dans un adsorbeur aval 20 contenant un second adsorbant 21.

25 En sortie de l'adsorbeur aval 20, le fluide 3 a une teneur en CO pratiquement constante autour de 0.8 ppm, restant en pratique dans une fourchette de teneur 0.75/0.85 ppm.

La figure 5 montre que l'adsorbeur aval 20 contenant le second adsorbant 21 joue le rôle d'un écrêteur vis-à-vis des pics d'impureté. En effet, une première courbe A
30 donne la teneur en impuretés en ppm molaire du flux de gaz entrant dans l'adsorbeur 20 au cours du temps en minutes ; une deuxième courbe B donne la teneur en impuretés en ppm molaire du flux de gaz sortant de l'adsorbeur 20 au cours du temps en minutes et

une troisième courbe C donne la teneur moyenne en impuretés en ppm molaire du flux de gaz sortant ou entrant de l'adsorbeur 20 au cours du temps en minute. De là, on voit que la courbe B ne présente pas l'amplitude en ordonnée de la courbe A et tend à se rapprocher de la courbe C. En fait, dès l'apparition d'un pic de CO, la pression partielle de CO croît, et part conséquent, la quantité de CO adsorbée augmente localement au passage du pic : ceci a pour effet de résorber le pic de CO. Le gaz en arrière du pic est riche en hydrogène H_2 , ce qui provoque un « relarguage » du CO adsorbé précédemment au niveau du pic (le CO adsorbée est élué par le gaz enrichi en H_2). Ce couplage Adsorption/Elution explique la propagation du pic d'impureté à travers le lit.

10 Ce phénomène est connu et appliqué en chromatographie mais ici, au lieu de vouloir conserver et/ ou isoler des pics, on va rechercher l'effet inverse, c'est à dire un effet d'étalement (figure 8).

Selon que la cinétique d'adsorption est plus ou moins lente, le CO passera plus ou moins vite de la phase adsorbée à la phase gazeuse. Ce retard de transfert entre les 2 phases permet un étalement du pic d'impureté. On notera qu'une cinétique d'adsorption trop faible va défavoriser l'étalement des pics en ce sens que le pic d'impureté va se déplacer au travers de l'adsorbant sans que le CO soit adsorbé: le pic sera alors peu déformé. Au contraire, avec une cinétique d'adsorption trop rapide du type de celle utilisée en chromatographie, le pic de CO sera instantanément adsorbé et relargué. L'effet de retard de l'adsorbant sera alors réduit et l'étalement du pic sera moindre.

Le procédé selon l'invention permet, sans crainte de pollution, de réduire les marges prises dans l'état de la technique sur le fonctionnement et de régler le PSA mis en œuvre à l'étape a) pour produire de l'hydrogène avec une teneur moyenne de 0.8 molaire de CO soit 3 à 4 fois plus élevée que le réglage initialement prévu – de l'ordre de 0.2ppm- sans adjonction de l'adsorbeur aval 20. Une telle modification permet de produire environ 500 Nm^3/h supplémentaire ou de diminuer le débit d'alimentation nécessaire, c'est à dire la consommation de gaz naturel tout en respectant plus sûrement la condition sur la teneur maximale en CO.

30 On notera qu'un faible volume d'adsorbant 21 est suffisant pour moyennner la teneur en impureté du gaz de façon très efficace à partir du moment où l'adsorbant est

choisi judicieusement. Dans le cas de l'exemple, il suffit de quelques m^3 d'adsorbant pour lisser la production d'un PSA produisant plus de $100\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ d'hydrogène.

Compte tenu de l'absence totale de données pouvant être utilisées pour dimensionner une telle unité ainsi d'ailleurs que d'indications laissant à penser qu'un tel système pouvait répondre au problème posé, le choix de l'adsorbant a fait l'objet de séries de tests qui ont conduit à mettre en évidence les deux caractéristiques essentielles que devait présenter cet adsorbant pour pouvoir répondre au dit-problème, c'est à dire pour être capable de supprimer les pics de CO et lisser la teneur de la production.

Les premiers essais ont consisté à déterminer les constantes de Henry de divers adsorbants dont ceux classiquement utilisés dans les PSA pour l'arrêt du CO (13X, 5A..) puis la cinétique d'adsorption vis à vis du CO dans les conditions opératoires, ces paramètres paraissant fondamentaux pour l'adsorption du CO en traces, en tout cas dans les unités PSA.

On a ensuite utilisé la simulation pour voir l'effet de l'un et l'autre paramètre (constante de Henry et cinétique) en vue de tenter de résoudre notre problème.

Dans les applications où l'impureté dimensionnante est sous forme de traces, c'est à dire lorsque sa pression partielle est faible, la constante de Henry s'avère effectivement être un bon paramètre pour caractériser l'adsorption. Par impureté dimensionnante, on entend l'impureté dont l'arrêt au niveau requis détermine les performances de l'unité d'adsorption. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit du CO. La constante de Henry est le rapport de la capacité d'adsorption Q à la pression d'adsorption P quand ladite pression P tend vers 0.

Comme il n'est pas possible d'effectuer des mesures à pression nulle, on doit définir une procédure pour déterminer cette valeur.

L'état initial de l'adsorbant étant déterminant pour l'adsorption de traces, les échantillons sont régénérés de 350° à 450°C selon le type de zéolite sous un vide de 10^{-5} mbar pendant 8 heures.

On mesure l'adsorption de CO de sorte d'obtenir une douzaine de points de mesure régulièrement espacés dans la zone de pression partielle facilement atteignable dans un laboratoire possédant les équipements adéquat – on a obtenu ainsi des points à des pressions partielles de 1 mbar à 1 bar à une température de 20°C .

On détermine au moyen d'un solveur (du type d'Excel®) les constantes de l'équation de

Langmuir $Q = A * \frac{P}{(1 + B * P)}$ (equation 1) qui minimise l'écart relatif entre mesures X_i

et points calculés Y_i , c'est à dire qui minimise la somme des $\frac{(Y_i - X_i)^2}{X_i^2}$.

On définit ici la constante de Henry par $H = A$.

- 5 L'unité retenue pour H est (mmole/g)/bar, c'est à dire milli-mole de CO adsorbé par gramme d'adsorbant et par bar.

Les zéolites testées sont des zéolites commerciales essentiellement de chez UOP, CECA, ZEOCHEM, AXENS....

- 10 Les essais et leur traitement subséquent ont conduit aux résultats suivant pour une température de 20°C :

- Zéolite 13 X : H compris entre 1.8 et 2.7

- Zéolite 5A : H compris entre 4.4 et 8.8

- Zéolite CaX : H compris entre 12 et 18

- Zéolite LiLSX : H de l'ordre de 20

- 15 - Zéolite CaLSX : H de l'ordre de 25

On notera qu'au vu de tests effectués, les adsorbants de type Heulandite, Chabazite ou Mordenite possédant un faible ratio Si/Al, c'est-à-dire inférieure à 10 sont adaptés au procédé selon l'invention.

- 20 On voit que les différentes zéolites ont des constantes de Henry variant sur plus d'un ordre de grandeur. D'autre part, les valeurs déterminées suivant la procédure décrite paraissent un peu plus élevées que d'autres valeurs trouvées dans la littérature.

- 25 Il peut s'agir d'écart entre adsorbants eux mêmes, même s'ils appartiennent à la même famille, par exemple des zéolites X qui correspondent à une structure de type faujasite dont le ratio Si/Al est inférieur à 1.5. Il est bien connu dans la littérature qu'en faisant varier le ratio Si/Al de 1 (dans ce cas la structure est connue sous le nom de LSX) à 1.5, on peut faire varier de manière continue la constante de Henry. Le type de cation peut également jouer un rôle majeur sur la constante de Henry, par exemple pour la famille des zéolites A (LTA) le ratio Si/Al est fixe et égal à 1, les variations de la constante de Henry observée proviennent de la nature des cations présents.

Il peut également s'agir de l'état d'activation du produit, les traces d'humidité ayant un effet important sur l'adsorption en traces. L'indication de l'état d'activation de l'adsorbant n'est pas toujours indiqué dans les documents rendant impossible toute comparaison directe.

5 Enfin, il peut s'agir de la procédure de détermination elle-même. Il est couramment fait l'hypothèse qu'aux basses pressions facilement mesurables en laboratoire l'isotherme est linéaire, ce qui n'est généralement pas le cas en particulier avec les adsorbants présentant une grande hétérogénéité énergétique. L'utilisation de la
10 procédure décrite ci-dessus permet de prendre en compte la courbure résiduelle aux basses pressions mesurables via le coefficient B de l'équation (1). Cela conduit automatiquement à des valeurs plus élevées pour la pente à l'origine de l'isotherme, c'est à dire pour la constante de Henry. En effet, pour une même valeur de Q, B n'étant pas nul, A doit avoir une valeur plus élevée pour compenser l'augmentation de la valeur du dénominateur.

15 La cinétique quant à elle est déterminée via le traitement d'une courbe de percée. Une telle procédure est décrite dans la littérature et seules les grandes lignes sont exposées ci-dessous. L'adsorbant à tester, régénéré comme précisé précédemment, est placé dans une colonne de dimension suffisante pour d'une part que les effets de bord soient négligeables (on retiendra un diamètre supérieur à 10 fois le diamètre équivalent
20 des particules) et d'autre part que les effets d'entrée soient également négligeable (on retiendra une longueur suffisamment importante pour que les quantités de CO dans les volumes libres soient faibles vis à vis des volumes de CO adsorbé).

 L'adsorbant est d'abord balayé par de l'hydrogène pur dans les conditions opératoires retenues, ici 25 bar abs et 20°C puis la composition en entrée est changée
25 le plus vite possible, ici en introduisant quelques dizaines de ppm de CO dans l'hydrogène en gardant constantes les autres conditions opératoires (pression, température).

 La courbe de percée du CO est enregistrée et ensuite simulée à l'aide d'un programme de simulation adéquat. Le programme utilisé pour la simulation repose sur
30 les principes de conservation de la masse (incluant la dispersion axiale), de conservation de l'enthalpie (non-isotherme), de conservation de la quantité de mouvement et utilise le modèle de Fick (voir "Principles of adsorption and adsorption processes", John-Wiley &

Sons, 1984; D. M. Ruthven; ou "Gas separation by adsorption processes", Butterworth, 1987, Ralph T. Yang), non simplifié à la formule LDF (Linear Driving Force), pour l'évaluation fine de la cinétique des transferts solide-gaz au sein de la masse d'adsorbant. De tels modèles de simulation sont notamment décrits dans Pressure Swing Adsorption, 5 Ruthven, Farooq et Knaebel, VCH Publishers, 1994, pages 172-209; et dans Fluid Flow Through Packed Columns, S. Ergun, Chem. Engr. Prog., 48(2), 89(1952). La résolution des équations peut, quant à elle, être réalisée par exemple par un code interne ou au moyen du programme ADSIM commercialisé par la société AspenTech™. L'homme du métier est parfaitement en mesure de choisir un programme de simulation adéquat parmi 10 les nombreux programmes disponibles sur le marché et d'y introduire les données suivantes.

On utilise les équations des isothermes de l'hydrogène et du CO déterminées à partir des points expérimentaux, comme précisé plus haut pour le CO (équation 1).

A titre indicatif, une procédure du même type est décrite dans US 6,605,136, 15 colonnes 5 et 6.

Le coefficient cinétique $K \text{ (s}^{-1}\text{)}$ est ajusté, à l'aide du programme décrit précédemment, jusqu'à ce que la simulation et la courbe expérimentale soient en accord. On effectue des percées expérimentales pour plusieurs débits de plus en plus importants jusqu'à obtenir un coefficient constant. De la sorte, on s'assure qu'il s'agit réellement 20 d'une cinétique liée à l'adsorbant et non à une résistance de film due à une vitesse de circulation trop faible à travers du lit. Cette résistance de film pourrait être prise en compte par un modèle implémenté dans la simulation mais la précision sur la cinétique intrinsèque serait alors moindre. Dans les conditions expérimentales telles que la résistance au transfert de matière au travers du film externe de la bille est négligeable, on 25 voit en utilisant des particules de taille différente d'un même produit que la résistance principale est de type macropore, c'est à dire que la cinétique varie de façon inversement proportionnelle au carré du diamètre de la particule.

C'est à dire qu'entre une particule de diamètre 0.5 mm et une de diamètre de 5 mm, on pourra avoir un facteur de 100.

30 Compte tenu des différences déjà observées entre produits et entre fournisseurs, les variations peuvent largement dépasser ces 2 ordres de grandeur.

De plus, pour les RPSA mettant en jeu des cycles très rapides, l'adsorbant va généralement se présenter sous forme de feuilles enroulées imprégnées de cristaux de zéolite, sous forme de tissu, plus généralement sous forme de monolithe avec des diamètres équivalents de l'ordre ou inférieur à 0.1mm.

- 5 De façon générale la cinétique utilisée dans les RPSA est entre 5 et 1000 fois plus rapide que celle des PSA H2 classique.

On définit pour la suite la dimension caractéristique d'une particule comme le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule en question. D'autres définitions existent mais conduisent à des expressions mathématiques plus complexes.

- 10 Ainsi, la dimension caractéristique D ou diamètre équivalent d'une bille est celui de la sphère de même dimension, alors que celle d'une particule cylindrique (pastille ou extrudé e.g.) de diamètre d et de longueur ou hauteur l est telle que :

$$D^3 = 3/2 \times d^2 \times l$$

- 15 Par simplicité, on définit le diamètre d'un concassé comme celui de la sphère la plus petite le contenant.

A partir de là, on peut définir le diamètre équivalent moyen d'une population de particules ayant des diamètres unitaires un peu différents, comme Dm à partir de la relation :

$$1/D_m = \text{somme } X_i/D_i$$

où Xi est la fraction volumique de la classe des particules de diamètre équivalent Di.

- 20 On peut définir de façon diverse le diamètre équivalent d'une particule dès lors qu'elle n'est pas sphérique. L'important est de rester homogène entre l'interprétation des essais expérimentaux et les simulations pour la détermination de l'unité industrielle.

- 25 Le tableau ci-dessous montre l'impact de la constante de Henry du CO sur l'étalement d'un pic pour 3 volumes d'adsorbant donnés, en pratique pour 3 longueurs de remplissage d'un même adsorbant cylindrique référencées L/3, L, 3L...

On a défini ici le facteur d'étalement comme le rapport de l'écart résiduel en sortie d'adsorbant sur l'écart initial.

- 30 En pratique, afin d'avoir des réponses facilement exploitable, on a créé un pic TM₀ de 10 ppm d'une durée de 30 secondes dans un fluide dont la teneur normale en CO, (T), était de 1 ppm et utilisé la simulation afin de déterminer la teneur maximale en sortie (TM1). Cette dernière (la simulation) permet en effet de séparer les effets dus à l'isotherme (via la constante de Henry) des effets dus à la cinétique..

Le facteur d'étalement s'exprime ainsi de la manière suivante : $\frac{(TM_1 - T)}{(TM_0 - T)}$.

La cinétique a été maintenue constante et correspond à la cinétique mesurée sur une zéolite 13X du commerce de diamètre équivalent 1.6mm. En pratique, cette cinétique correspond aux adsorbants industriels utilisés dans les PSA H2 avec des diamètres équivalents dans la fourchette 1.4 à 2.1 mm.

La référence H/3 correspond à une zéolite 13 X (constante de Henry de 2.23 (mmole/g)/bar50), la référence H à une zéolite ayant une constante de Henry de 6.69 (type 5A) et la référence 3H à une constante de Henry de 20 (CaX ou LiLSX).

Tableau 1 : facteur d'étalement d'un pic de 10 ppm de CO en fonction de la constante de Henry et de la longueur de l'adsorbent à cinétique constante

	L/3	L	3L
H/3	0.29	0.17	0.09
H	0.10	0.06	0.03
3H	0.034	0.018	0.01

On constate premièrement qu'il est possible d'étaler un pic de CO avec un ratio supérieur ou égal à 10 (c'est à dire avec un facteur d'étalement de 0.1 dans le tableau) en utilisant un adsorbent de volume suffisant avec les différents tamis testés. L'adjonction d'un simple volume de tamis en aval du PSA permet donc d'atteindre l'objectif recherché sans avoir recours à des circuits de bi-passe, des régulations de débit ou des étapes de régénération.

On dispose donc d'un procédé notablement plus simple que ceux décrits dans l'Art Antérieur pour ce genre de problème.

Par ailleurs, s'il est possible d'atteindre des facteurs d'étalement importants dans tous les cas, l'utilisation d'adsorbants présentant une constante de Henry élevée, voire très élevée permet de réduire considérablement la longueur, c'est à dire le volume d'adsorbant à utiliser.

Ainsi, il sera donc préférentiellement utilisé un tamis de constante de Henry supérieure à celle de ou des adsorbants utilisés dans le PSA H₂, l'enseignement

montrant que pour ces dernières unités, il convient d'utiliser des matériaux avec des constantes de Henry de valeur limitée. Il sera donc intéressant d'utiliser des CaX, LiX, LiLSX, CaLSX ou éventuellement des 5A présentant de fortes caractéristiques d'adsorption.

- 5 Mais il a été également observé que la cinétique jouait un rôle important dans le facteur d'étalement.

- Pour 3 valeurs de la constante de Henry, on a fait varier la cinétique K de plus d'un ordre de grandeur, ce qui correspond en pratique à utiliser des particules de 1 à 5 mm de diamètre équivalent. Par rapport à la cinétique K du produit de base, on a ainsi
10 testé deux cinétiques plus lentes (K/3 et K/9) et une cinétique plus rapide (3K).

La cinétique référencée K/3 correspond à un adsorbant de diamètre équivalent dans la fourchette approximative 2.5 / 3.5 mm.

Comme précédemment, 3 longueurs d'adsorbants ont été testées (L/3, L, 3L)

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 2, 3 et 4 ci-dessous :

15

Tableau 2: facteur d'étalement d'un pic de 10 ppm de CO en fonction de la cinétique et de la longueur de l'adsorbant (cas d'une zéolite X)

	L/3	L	3L
K/9	0.42	0.10	0.03
K/3	0.28	0.10	0.07
K	0.29	0.17	0.09
3K	0.46	0.27	0.13

20

Tableau 3: facteur d'étalement d'un pic de 10 ppm de CO en fonction de la cinétique et de la longueur de l'adsorbant (cas d'une zéolite 5A)

	L/3	L	3L
K/9	0.18	0.03	0.01
K/3	0.1	0.03	0.02
K	0.1	0.06	0.03
3K	0.17	0.09	0.04

Tableau 4: facteur d'étalement d'un pic de 10 ppm de CO en fonction de la cinétique et de la longueur de l'adsorbeur (cas d'une zéolite CaX/LiLSX)

	L/3	L	3L
K/9	0.054	0.009	0.001
K/3	0.034	0.011	0.006
K	0.034	0.018	0.01
3K	0.062	0.03	0.016

On constate que pour obtenir des facteurs d'étalement important, de l'ordre de 10 ou plus, qui permettent en pratique d'obtenir en sortie d'adsorbeur aval 20 une teneur en impureté CO quasiment totalement moyennée en fonctionnement normal, on a intérêt à utiliser des adsorbants à constante de Henry élevée et à cinétique moyenne ou faible.

Cela signifie en pratique que derrière un PSA H2 standard, c'est à dire avec une durée d'adsorption supérieure à 30s, généralement dans la fourchette 60 à 150secondes, on utilisera comme adsorbant préférentiel pour l'adsorbeur aval 20 un adsorbant avec une constante de Henry égale ou supérieure à celle préconisée pour l'adsorbant du PSA, préférentiellement donc supérieure à 5.5 (mmole/g)/bar et avec une cinétique égale ou inférieure à celle de l'adsorbant du PSA.

Par adsorbant du PSA, on entend le ou les adsorbants destinés à arrêter le CO, c'est à dire en particulier l'adsorbant constituant la dernière couche du lit dans un PSA H2 traitant un gaz de synthèse...

Dans tous les cas, comme déjà mentionné, le facteur d'étalement est d'autant plus faible que la longueur du lit est grande. Néanmoins, lors d'un dimensionnement, on installera pour des raisons économiques le volume d'adsorbant le plus faible possible permettant d'obtenir le facteur d'étalement recherché. En effet, pour des équipements de cette taille, la différence de coût entre zéolites n'est pas prépondérante vis à vis de l'équipement lui-même. On constate sur les tableaux 2, 3 et 4 pour la longueur minimale L/3 qu'il existe un optimum cinétique minimisant le facteur d'étalement. Cela se voit sur la Figure 4 où figure un graphique représentant en ordonnée le facteur d'étalement et en abscisse le coefficient cinétique du lit d'adsorption le plus court (référence L/3). Trois courbes représentant le comportement de trois types de zéolite sont représentées

sur ledit graphique. De là, pour une constante de Henry donnée, on choisira donc l'adsorbant qui possède la cinétique la plus adaptée. On pourra préférentiellement choisir le diamètre de bille ou la distribution de volume macroporeux permettant de se rapprocher de l'optimum.

- 5 En pratique, pour obtenir un facteur d'étalement égal ou supérieur à 10 avec un volume d'adsorbant réduit, on utilisera un adsorbant avec une constante de Henry égale ou supérieure à 5 (mmole/g)/bar et avec une cinétique correspondant à un adsorbant de diamètre équivalent dans la fourchette 1 à 3.5 mm., préférentiellement entre 2 et 3 mm, sachant que la cinétique de base (K), comme indiqué précédemment, correspond à des
10 adsorbants industriels de diamètre 1.4 à 2.1 mm.

- Pour des granulométries plus importantes, en particulier au delà de 5mm, la cinétique devient trop mauvaise et avec le dimensionnement retenu, le facteur d'étalement croît et obtenir la valeur de 0.1 nécessite des zéolites adsorbant très fortement, probablement non commerciales et de ce fait onéreuse.. Pour des
15 granulométries plus faibles, on baisse en performance (facteur d'étalement croît) et on augmente les pertes de charge inutilement.

- Pour les RPSA, on utilisera préférentiellement comme adsorbant pour l'adsorbeur aval 20 un adsorbant avec une constante de Henry égale ou supérieure à celle de l'adsorbant du PSA et avec une cinétique beaucoup plus faible. On utilisera
20 donc préférentiellement des particules, billes ou bâtonnet par exemple, même si l'adsorbant du RPSA est sous forme de monolithe.

- L'adsorbeur aval 20 sera préférentiellement du type standard c'est à dire cylindrique à axe vertical, avec une circulation de haut en bas. La charge adsorbante peut être retenue entre deux lits de billes inertes de faible épaisseur favorisant la
25 distribution gazeuse au sein de l'adsorbant.

D'autres types d'adsorbeurs peuvent être utilisés comme adsorbeur radial ou adsorbeur cylindrique à axe horizontal suivant les quantités d'adsorbant à installer et les conditions opératoires.

- L'installation, mise en œuvre par le procédé selon l'invention, peut comporter un
30 filtre à particules incorporé ou pas dans l'adsorbeur aval 20, des mesures de pertes de charges et des moyens d'isolement pour intervenir si nécessaire sur l'adsorbeur aval 20.

Si nécessaire, en cas de pics importants et périodiques, on peut créer des temps de séjour de durée différente dans l'adsorbeur aval 20. Il suffit pour cela par exemple d'utiliser deux types de matériaux adsorbants de caractéristiques différentes et/ou offrant au gaz d'alimentation 2 des trajets de longueur différente.

5 Quelques exemples de réalisation sont représentés sur la figure 3. L'adsorbeur 3a dans lequel l'adsorbant est déposé sur une grille inclinée offre au gaz des trajets différents.

 L'adsorbeur 3b est rempli de 2 matériaux différents séparés par une grille inclinée. Préférentiellement, pour en faciliter le calcul, les deux adsorbants auront une
10 granulométrie commune. Les vitesses locales seront alors identiques dans une même section. Un des deux adsorbants pourra être une zéolite 3A inerte vis à vis du CO. L'adsorbeur 3c contient des cylindres concentriques. Les espaces entre cylindre sont remplis d'adsorbants différents ou par le même adsorbant mais à des hauteurs différentes.

15 De là, on peut concevoir des systèmes d'adsorption variés alliant matériaux et/ou trajets différents pour favoriser l'écrêtage de pics d'impuretés. Il va sans dire que de tels systèmes sont plus complexes à dimensionner qu'un unique lit d'adsorbant et ne seront utilisés que si un simple écrêtage via un adsorbeur classique s'avère insuffisant.

 L'invention est décrite et revendiquée dans le cadre de PSA H2 comportant une
20 spécification de teneur maximale en CO dans l'hydrogène pouvant aller jusqu'à une centaine de ppm. C'est aujourd'hui le procédé important présentant ce type de contrainte à cause des utilisations de l'hydrogène. Il va de soi que demain une telle approche pourrait être étendue à d'autres moyens de production de gaz présentant des pics d'impuretés inacceptables pour le procédé aval. Elle peut être également utilisée si le
25 gaz produit est le gaz le plus adsorbable. Dans ce cas, la teneur en un gaz plus léger (moins adsorbable), considéré comme une impureté, va présenter elle aussi des variations au cours de la phase de production.

Revendications

1. Procédé de purification ou de séparation d'un flux de gaz d'alimentation
5 contenant de l'hydrogène H_2 et une teneur molaire en monoxyde de carbone (CO) supérieure ou égale à 1000 ppm, dans lequel :

a) on introduit en continu ledit flux de gaz d'alimentation dans une première
unité (10) de purification de type PSA contenant un premier adsorbant sur lequel
s'adsorbe préférentiellement le CO;

10 b) on récupère le gaz issu de l'étape a) au moins partiellement purifié en CO et
présentant une teneur T moyenne en CO molaire, inférieure ou égale à T_{acc} , étant elle-
même inférieure ou égale à 100 ppm, et ponctuellement une première teneur TM_0
maximale en CO supérieure à T_{acc} ;

c) on introduit en continu la totalité du gaz issu de l'étape b) dans un adsorbeur
15 aval (20) contenant au moins un second adsorbant (21) sur lequel s'adsorbe
préférentiellement le CO ;

d) on récupère le gaz enrichi en H_2 issu de l'étape c) présentant une teneur T
moyenne en CO et une teneur TM_1 maximale en CO toutes les deux inférieures ou
égales à T_{acc} .

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape d) la teneur
 TM_1 maximale en CO est telle que $(TM_1 - T) < \frac{1}{2}(TM_0 - T)$, préférentiellement $(TM_1 - T) < \frac{1}{5}(TM_0 - T)$, préférentiellement encore $(TM_1 - T) < \frac{1}{10}(TM_0 - T)$.

25 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à
l'étape b), la teneur TM_0 maximale en CO est telle que $TM_0 \geq 1,1 \times T$, de préférence
 $TM_0 \geq 2 \times T$.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'à
30 l'étape c), le second adsorbant (21) présente à 20°C, une constante de Henry pour le CO
supérieure ou égale à 2,5 (mmole/g)/bar, préférentiellement supérieure ou égale à 5
(mmole/g)/bar.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier et le second adsorbant sont soit identiques, soit différents, lorsque le second adsorbant (21) présente une cinétique d'adsorption inférieure à celle du premier adsorbant.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second adsorbant (21) est de type granulaire, en particulier sous forme de billes ou de bâtonnets, alors que le premier adsorbant est de type monolithique, en particulier sous forme de feuilles.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second adsorbant (21) est choisi parmi une zéolithe X, de préférence une zéolithe LSX, une zéolithe 5A ou une zéolithe échangée, en particulier une zéolithe échangée à plus de 50%.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'adsorbeur aval (20) contient au moins deux matériaux adsorbants différents.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le flux de gaz d'alimentation est obtenu par reformage à la vapeur, par oxydation partielle d'hydrocarbures ou d'alcools, par gazéification du charbon ou des résidus, ou par des procédés mixtes.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz issu de l'étape d) est destiné à un réseau de type pipe line, une unité chimique, pétrochimique, une unité faisant partie d'une raffinerie ou à l'alimentation d'une pile à combustible.

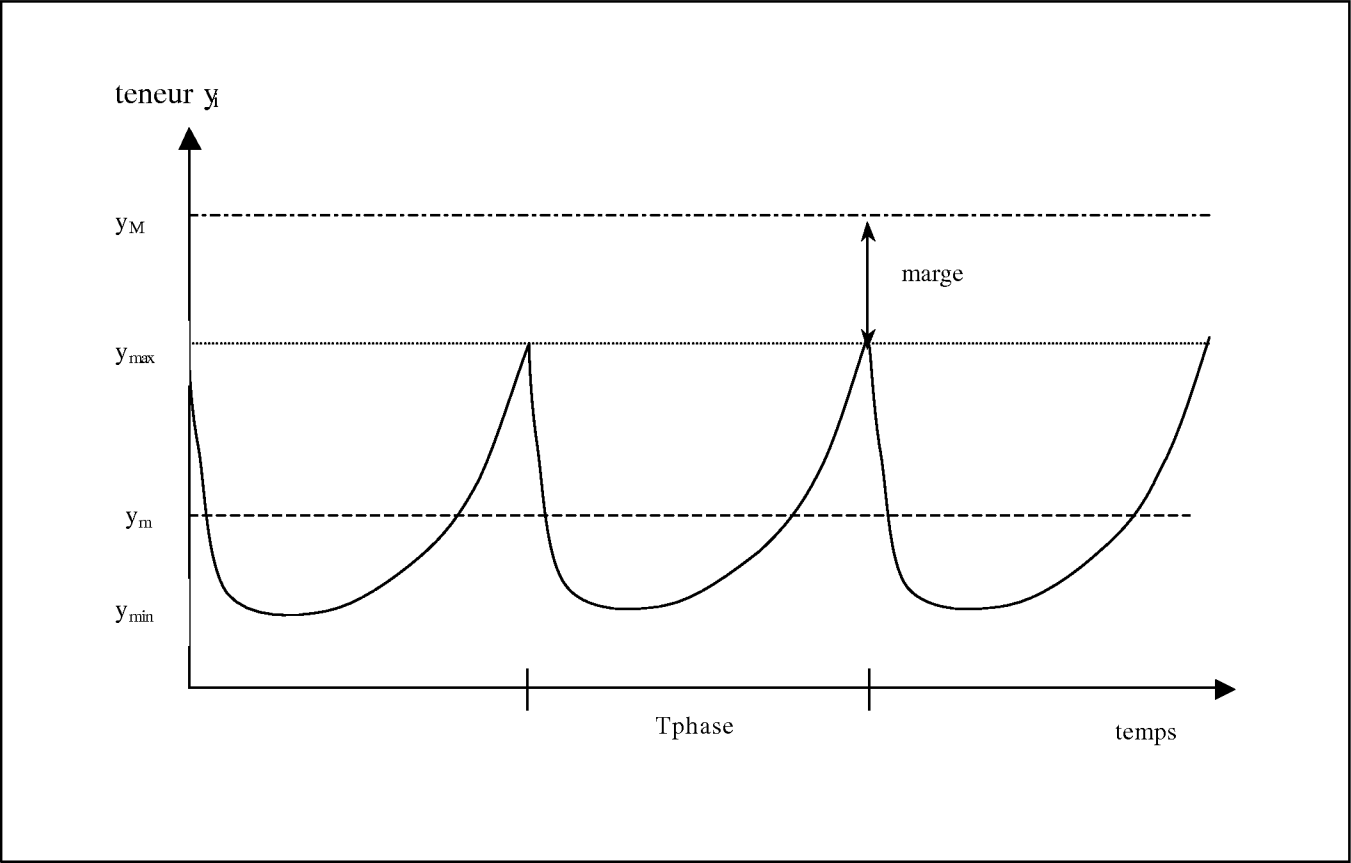


FIGURE 1

2/5

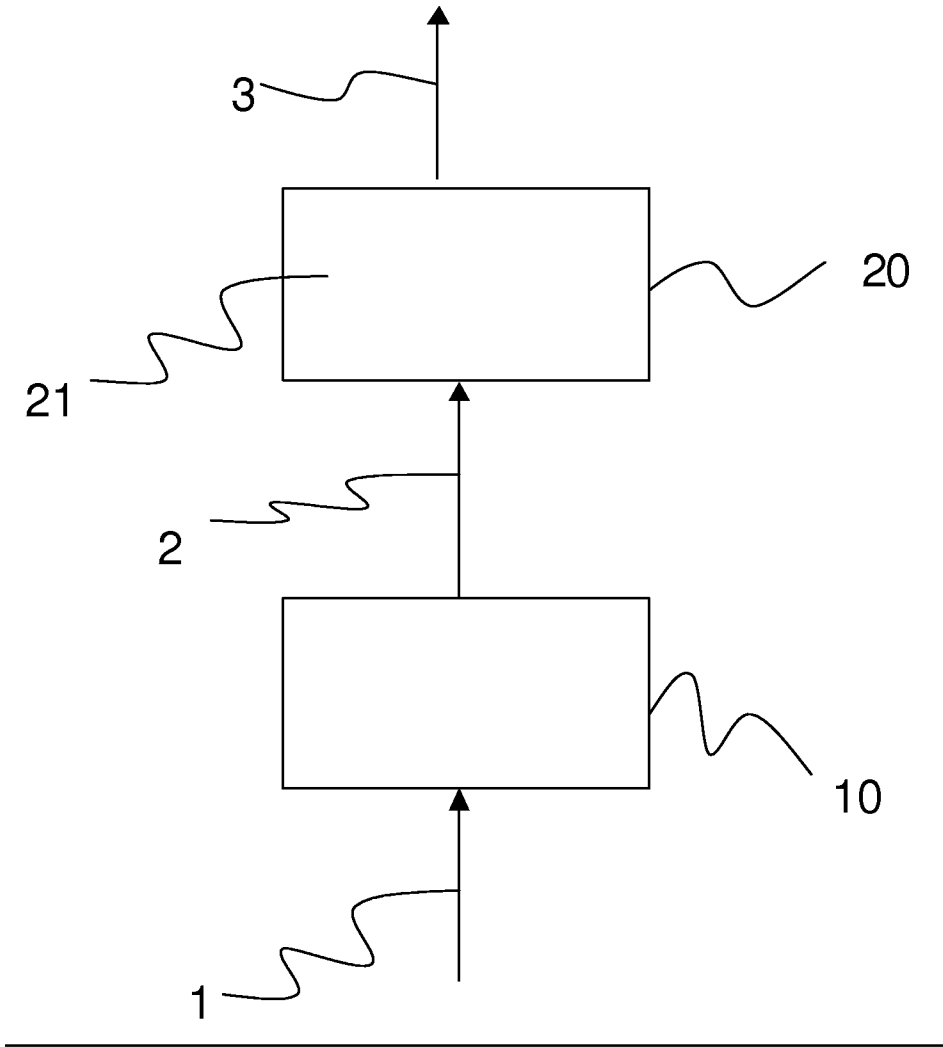


FIGURE 2

3/5

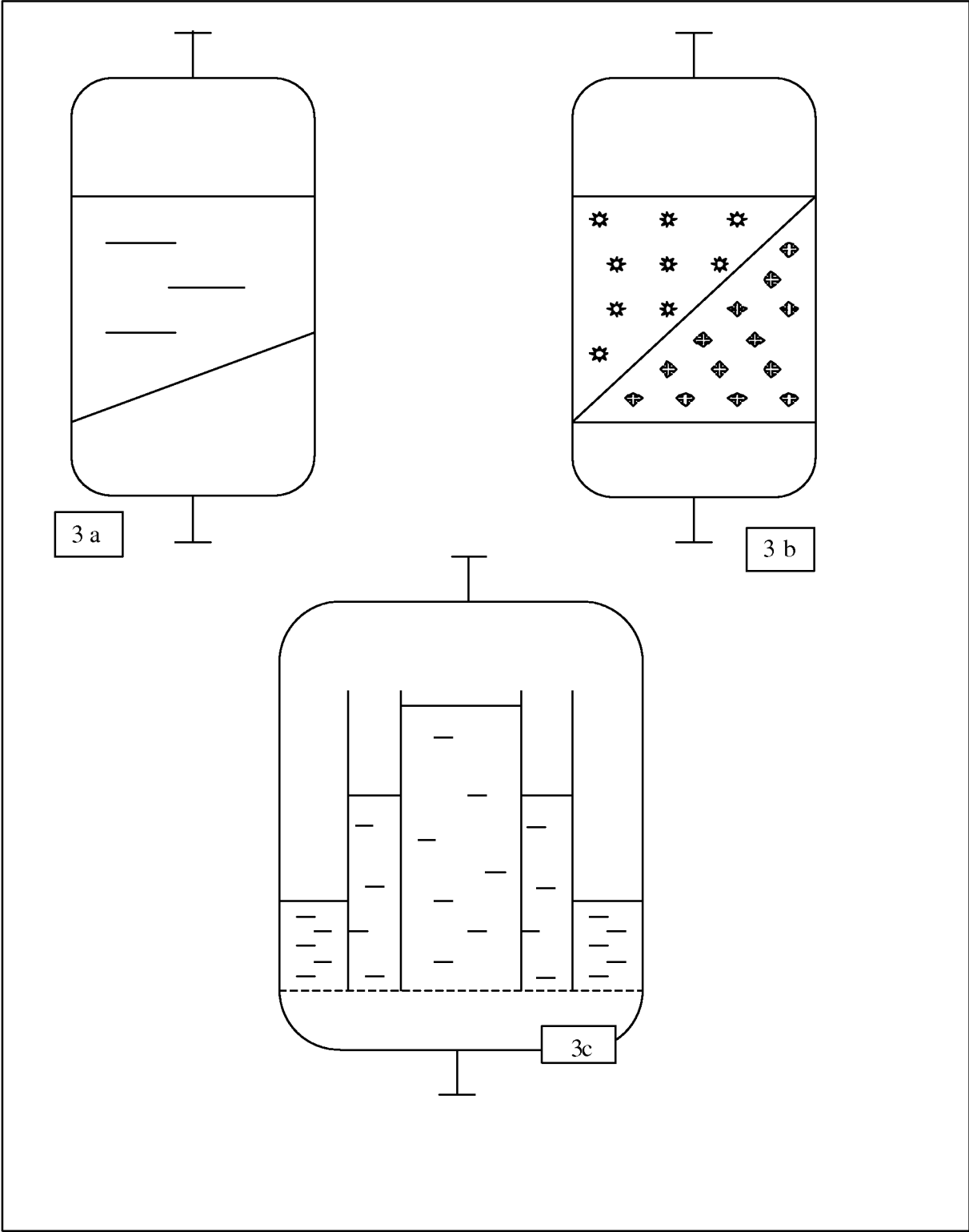
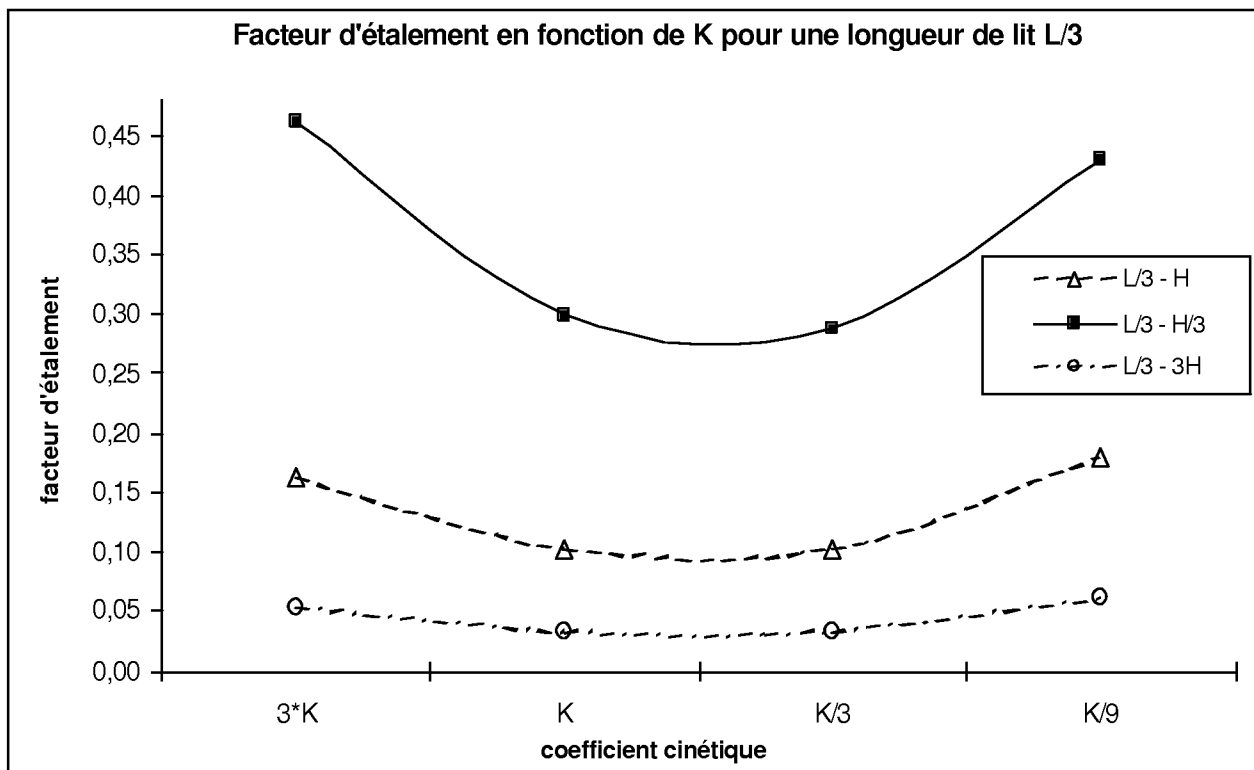
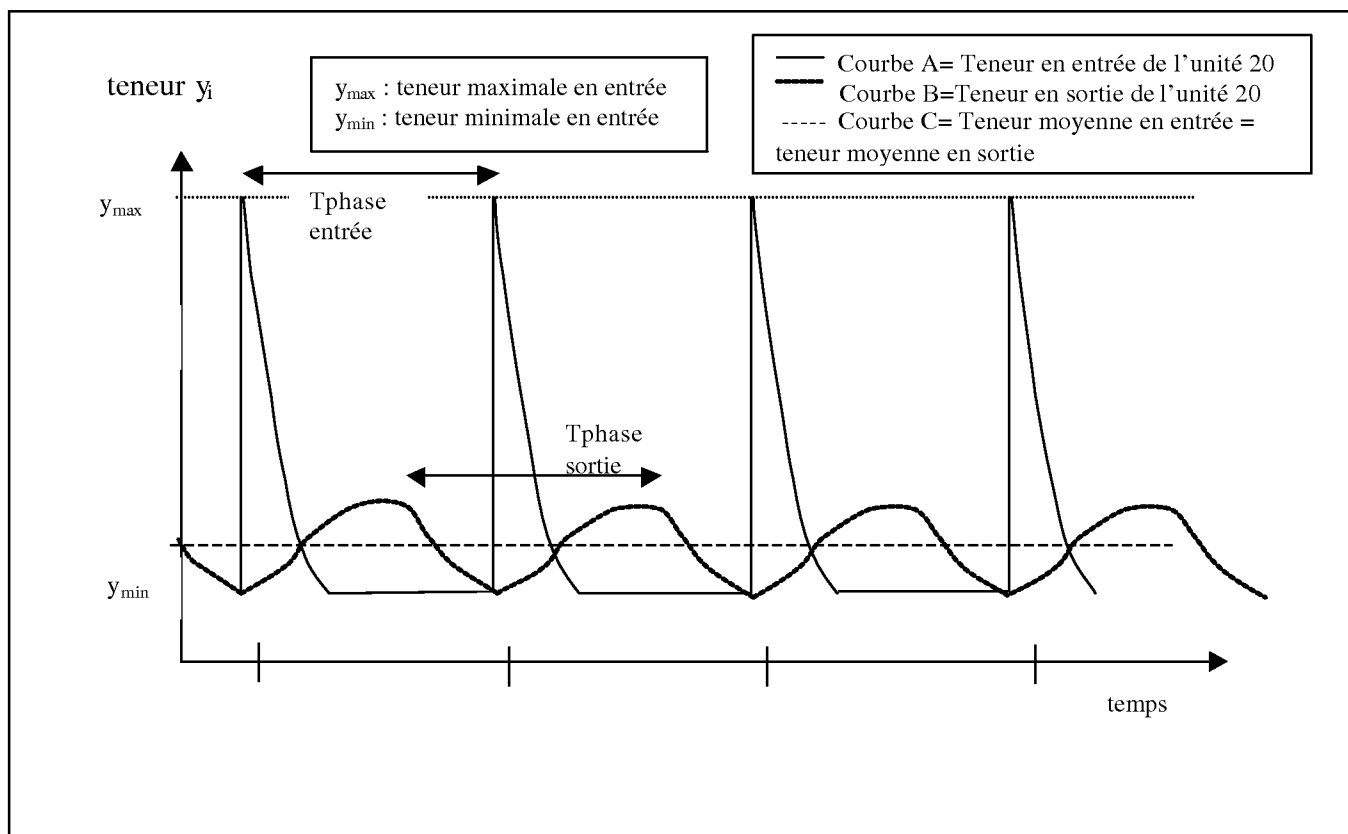


FIGURE 3

4/5

**FIGURE 4**

5/5

**FIGURE 5**