

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502525

(P2004-502525A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
BO1D 53/04	BO1D 53/04	B	4D012
BO1D 53/02	BO1D 53/02	Z	4G066
BO1J 20/18	BO1J 20/18	D	4G140
CO1B 3/56	CO1B 3/56	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2002-508546 (P2002-508546)	(71) 出願人	591054521 セカ ソシエテ アノニム
(86) (22) 出願日	平成13年7月2日 (2001.7.2)		CECA SOCIETE ANONYM E
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月27日 (2002.12.27)		フランス国 92800 ピュトー クー ル ミシュレ 4-8
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002115	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02002/004096	(72) 発明者	ル ベク, レミ フランス国 64170 ラバスチド セ ゼラク (番地なし)
(87) 国際公開日	平成14年1月17日 (2002.1.17)	Fターム(参考)	4D012 CA07 CB13 CD07 CG01 CG06 CH05 CJ02
(31) 優先権主張番号	00/08905		
(32) 優先日	平成12年7月7日 (2000.7.7)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルシウムゼオライト X を用いた水素を主にしたガス混合物を精製する方法

(57) 【要約】

【課題】少なくともCOとN₂で汚染されたPSA型の水素ガスの精製方法の改良。精製された水素の生産性および収率が良く成り、生産コストが下がる。

【解決手段】ガス流体を少なくとも5Aゼオライトを主成分とする吸着剤と、カルシウム交換したXゼオライトを主成分とする吸着剤とから成る吸着帯域を通す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の (a) ~ (c) の一連の処理段階から成ることを特徴とする、一酸化炭素および窒素によって汚染され、場合によってはさらに他の不純物、例えば二酸化炭素、水または圧力振動吸着すなわち P S A 型の C 1 - C 8 炭化水素を少なくとも一種含む水素を主としたガス混合物の精製方法：

(a) 一酸化炭素および窒素によって汚染され、場合によってはさらに他の不純物、例えば二酸化炭素、水または圧力振動吸着すなわち P S A 型の C 1 - C 8 炭化水素を少なくとも一種含む水素を主としたガス混合物を下記 (1) ~ (3) から成る吸着帯域を通し：

(1) 二酸化炭素、メタン、エタン、ブタン、プロパン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンタイプの飽和または不飽和の直鎖、分岐鎖または環式の C 1 - C 8 炭化水素または水のような不純物の一種または複数の選択吸着剤から成る任意成分としての少なくとも一つの第 1 の吸着ベッド、

(2) 一酸化炭素を選択的に吸着できる第 2 の吸着剤、好ましくは交換可能な部位の少なくとも 35%、好ましくは少なくとも 60% をカルシウムイオンが占めている A 型ゼオライト、

(3) 交換可能な部位の少なくとも 60%、好ましくは少なくとも 80% をカルシウムイオンが占め、必要な場合にはさらにリチウムイオンが占めている、Si / Al 比が 2 以下、好ましくは 1 のゼオライト L S X (Low Silica X、珪土の少ないゼオライト X) として市販のホージャサイト型ゼオライト X からなる窒素を選択的に吸着する第 3 の吸着剤、

(b) 上記の吸着帯域圧力に圧力勾配を作り且つ圧力を少しづつ低下させて、吸着帯域の入口に一酸化炭素、窒素およびその他の不純物を回収することによって一酸化炭素、窒素および吸着剤に吸着されたその他の不純物を脱着させ、

(c) 吸着帯域の出口から純粋な水素流を導入することによって吸着帯域の圧力を再上昇させる。

【請求項 2】

一方が減圧相にあり、他方が再加圧相にある 2 つの吸着剤ベッドの間にバランス相とよばれる中間相を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

脱着段階 (b) の最後に精製された水素の一部を再循環するパージ相を有する請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 2 および / または第 3 の吸着剤のゼオライトが結合剤によって凝集している請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

結合剤のゼオライト化 (ゼオライト化) 段階を有し、それと一緒に第 2 および / または第 3 の吸着剤のゼオライトが凝集する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

第 1 の吸着剤ベッドが活性炭、アルミナまたはシリカゲルを単独で有するか、これらを乾式混合した形、好ましくは互いに分離した層の形で有する請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

第 3 の吸着剤ベッドのゼオライトが、カルシウムとリチウムの交換比の合計に対するカルシウムの交換比と割合： $C a / C a + L i$ が 0.7 以上、好ましくは約 1 である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、一酸化炭素と窒素によって汚染され、場合によってはさらに各種の不純物、例

10

20

30

40

50

例えば二酸化炭素、水および飽和または不飽和の直鎖、分岐または環状 C 1 - C 8 炭化水素によって汚染された水素を主成分とするガス混合物の精製方法に関するものでなる。

【 0 0 0 2 】

【 従 来 の 技 術 】

高純度水素の生産は工業的に極めて重要性であり、多くの合成プロセス、例えば水素化分解、メタノール生産、オキソアルコール生産および各種異性化物の製造において広く用いられている。

本発明方法は、通常の P S A 型水素分離方法または吸着剤としてゼオライトを用いた圧力変動吸着法を改良したものである。吸着による水素の精製は工業的に極めて重要な方法であり、例えば、天然ガスの接触改質や炭化水素の接触分解、熱分解または水素化分解によって得られるガス混合物から水素が回収される。圧力振動吸着（以下、P S A）の原理は C . M . S k a r s t r o m の米国特許第 2 9 4 4 6 2 7 号にまず最初に記載され、この原理を使用した最初の工業的プラントは 1 9 6 7 年の米国特許第 3 4 3 0 4 1 8 号に開示されている。

10

【 0 0 0 3 】

圧力振動吸着で水素を精製する工業的方法（P S A H₂）では複数の同じ吸着剤または吸着剤を収容したカラムを用いて連続運転が行われている。一般に、吸着剤は一種以上の特定の成分を吸着、脱着する能力によって選択される。P S A 法における吸着剤の選択は難しく、被処理混合物の種類に依存するが、精製される混合物は一般に複数の不純物を含むので、これら不純物の一つ以上を吸着、脱着可能な吸着剤が望ましい。しかし、所定成分の吸着特性および吸着選択性は、例えば競合または吸着毒のために、ガス混合物中に存在する他の不純物によって影響されることが多い。

20

【 0 0 0 4 】

こうした種々考慮すべき点があるため、吸着剤を改善して P S A 法を最適化するには複雑な問題を解決しなければならない。吸着剤選択で考慮に入れなければならない基準は各種不純物に対する選択吸着能と、その機械的強度（一定高さに充填しても吸着剤が潰れないこと）と、圧損が少ないことである。

被精製ガスが複数の不純物を含む場合には、カラム中に 1 種ではなく複数の吸着剤を層状に配置したベッドに被精製ガスを通して、各不純物を各種吸着剤にその親和性に依拠して選択的に吸着させる必要がある。

30

【 0 0 0 5 】

P S A 法は圧力サイクルを用いて運転される：第 1 相では吸着剤ベッドで混合物中の少なくとも一成分を吸着剤ベッドで吸着して、少なくともその成分を分離する。第 2 相では圧力を下げて吸着剤を再生する。各新サイクルでは、脱着が効率的かつ完全で、各新サイクルで全く同じ状態に再生されていることが必須である。しかし、ガス混合物の特定成分の吸着、脱着の能力は P S A 法の各種運転条件、特に温度および圧力条件に依存することは明らかである。

【 0 0 0 6 】

P S A 法を最適化するには各吸着剤ベッドの「減圧」および「圧縮」相とよばれる中間相を同期させ、特に、2つの吸着剤ベッドの圧力を同じにする段階を入れ、2つのベッドの一つを減圧相にし、他方を再加圧相にしてエネルギーを節減するのが有利である。各相は管路と弁のセットによって切り替えられる。

40

吸着剤ベッドの容積は使用可能な最大寸法、例えば吸着剤の各粒子の機械的強度や、吸着剤を収容する容器として使用可能な最大値寸法によって制限される。この理由から、現在の P S A H₂ プラントでは互いに並列に配置された 4 ~ 1 2 の吸着剤ベッドが用いられる。

【 0 0 0 7 】

工業的的な P S A H₂ プラントの吸着装置は以下の最小数 4 のカラムからなる：

(1) 吸着相にあるカラム、

(2) 減圧相にあるカラム（これは吸着相のカラムに対して並流（c o c u r r e n）

50

か向流 (counter current) で、一般には向流である)

(3) パージ相にあるカラム (精製された水素の一部の再循環) (これは吸着相のカラムに対して並流または向流で、一般には向流である)

(4) 精製された水素で再加圧相にあるカラム (これは吸着相のカラムに対して並流または向流で、一般には向流である) 。

例えば、吸着相の圧力は一般に 2 ~ 5 MP a で、パージ圧力は一般に 0 . 1 ~ 0 . 5 MP a である。

【 0 0 0 8 】

P S A H₂ 法を最適化するために多くの組み合わせが存在する : 吸着器の数、平衡圧力レベル等に関する一般的な説明は下記文献を参照されたい :

10

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 F . G . W i e s s n e r , G a s S e p a r a t i o n a n d P u r i f i c a t i o n , 1 9 8 8 , v o l . 2 , S e p t . , p . 1 1 5

【 非特許文献 2 】 S . S i r c a r , A d s o r p t i o n : S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y , p . 2 8 5 , 1 9 8 9 , e d i t e d b y A . E . R o d r i g e s e t a l .

水素を主成分とし、不純物として C O、C O₂、C H₄、N₂、H₂O を含むガス混合物から水素を製造する方法は下記文献に記載されている。

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 U S 3 4 3 0 4 1 8 号

20

この特許では 2 種類の吸着剤を組み合わせる。第 1 の吸着剤は C H₄、C O₂ および H₂O を除去する活性炭で、第 2 の吸着剤は窒素と一酸化炭素を除去できる A 型のカルシウムゼオライトである。

【 0 0 1 1 】

現在の大抵の興行的 P S A H₂ プラントは C O と N₂ を吸着する吸着剤として 5 A 型と一般によばれる C a A 型のゼオライトを使用している。

P S A H₂ 法を改善するため、特に水素収率を良くするために、並列運転させる吸着剤ベッドの数と配置方法について種々の改良が成されており、下記文献にその例が記載されている。

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 3 8 1 1 8 9 号

30

【 特許文献 3 】 フランス国特許第 2 3 3 0 4 3 3 号

【 0 0 1 2 】

下記文献にはゼオライト 5 A の代わりに C a X 型ゼオライトを用いて水素純度がわずかに改善することが記載されている。

【 特許文献 3 】 米国特許第 4 4 7 7 2 6 7 号

既存の工業的 P S A H₂ プラントの吸着剤ベッドは、水と重質炭化水素を取るためのアルミナおよび / またはシリカゲルの第 1 の層と、C O₂、メタンおよび軽質炭化水素を取るための活性炭の層と、一酸化炭素と窒素を取るための分子篩またはゼオライトの最後の層とから成ることが多い。各層の比は被精製ガスの組成とプロセスの運転条件とに依存する。この点に関しては下記文献を参照されたい。

40

【 非特許文献 3 】 (C . - H . L e e e t a l . , A I C h E J o u r n a l , M a r c h 1 9 9 9 , v o l . 4 5 , n o . 3 , p . 5 3 5

【 0 0 1 3 】

下記文献には、二酸化炭素、飽和または不飽和の直鎖、分岐鎖または環式 C 1 - C 8 炭化水素のような不純物を除去するためのシリカゲル、活性炭型の吸着剤と、ゼオライト 5 A の代わりに一酸化炭素と窒素を吸着するための少なくとも 8 0 % をリチウムで交換した S i / A l 比が 1 . 5 のホージャサイト型ゼオライトとを組み合わせることが開示されている。

【 特許文献 4 】 国際特許第 W O 9 7 / 4 5 3 6 3 号

この組み合わせによって水素収率と生産性が大幅に増加する。

50

【0014】

下記文献にはCOおよびN₂を吸着するために5A分子篩の代わりにSi/Al比が1~1.5で、少なくとも85%がリチウムで交換されるか、Li/Li+Caのモル比が>0.7であるリチウム+カルシウムで交換したホージャサイト型のゼオライトを用いることを開示している。

【特許文献5】欧州特許第855 209号

【0015】

下記文献4、5で提案された技術的解決策はゼオライト5Aを用いた従来方法に比べて精製水素の生産性および収率の点が効率的であるが、リチウム交換したゼオライトはコストが高いということと、従来の5A型ゼオライトに比較して製造コストが高く、製造が困難であるという欠点がある。

10

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、一酸化炭素と窒素によって汚染され、場合によっては他の不純物、例えば二酸化炭素、水および飽和または不飽和の直鎖、分岐鎖または環式のC₁-C₈炭化水素によって汚染された、水素を主成分とするガス混合物をPSAH₂法で精製する従来法の技術的および経済的な面を改良することにある。

【0017】

【課題を解決する手段】

本発明のPSAH₂法は、下記の(a)~(c)の一連の処理段階から成ることを特徴とする：

20

(a) 一酸化炭素および窒素によって汚染され、場合によってはさらに他の不純物、例えば二酸化炭素、水または圧力振動吸着すなわちPSA型のC₁-C₈炭化水素を少なくとも一種含む水素を主としたガス混合物を下記(1)~(3)から成る吸着帯域を通し：

(1) 二酸化炭素、メタン、エタン、ブタン、プロパン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンタイプの飽和または不飽和の直鎖、分岐鎖または環式のC₁-C₈炭化水素または水のような不純物の一種または複数の選択吸着剤から成る任意成分としての少なくとも一つの第1の吸着ベッド、

(2) 一酸化炭素を選択的に吸着できる第2の吸着剤、好ましくは交換可能な部位の少なくとも35%、好ましくは少なくとも60%をカルシウムイオンが占めているA型ゼオライト、

30

(3) 交換可能な部位の少なくとも60%、好ましくは少なくとも80%をカルシウムイオンが占め、必要な場合にはさらにリチウムイオンが占めている、Si/Al比が2以下、好ましくは1のゼオライトLSX(Low Silica X、珪土の少ないゼオライトX)として市販のホージャサイト型ゼオライトXからなる窒素を選択的に吸着する第3の吸着剤、

(b) 上記の吸着帯域圧力に圧力勾配を作り且つ圧力を少しづつ低下させて、吸着帯域の入口に一酸化炭素、窒素およびその他の不純物を回収することによって一酸化炭素、窒素および吸着剤に吸着されたその他の不純物を脱着させ、

(c) 吸着帯域の出口から純粋な水素流を導入することによって吸着帯域の圧力を再上昇させる。

40

すなわち、本発明では各吸着剤ベッドが水素生産の第1相、減圧の第2相および再加圧の第3相から成る処理サイクルを受ける。

【0018】

本発明の好しい実施例ではガス混合物が水素、一酸化炭素および窒素のほかに少なくとも二酸化炭素およびメタンを含む。そうしたガス混合物の例としては特に接触分解プラント、熱分解プラント、接触改質プラントまたは水素処理法プラントからのガス混合物を挙げることができる。本発明方法は特に天然ガスのリフォーミングで得られた水素の精製に適用できる。天然ガスの不純物は下記のモル組成を有している：CO₂ 約20%、CO 約5%、CH₄ 約5%、N₂ 約5%、痕跡量の水および炭化水素。

50

本発明方法で得られる水素の純度は、被精製ガス混合物が45mol%以上の水素ガスを含む場合、99.999%に達する。

【0019】

【実施の態様】

水素ガスが45mol%未満のガス混合物の場合に許容限度の純度にするためには工業的プラントには釣り合わないサイズと過剰量の吸着剤を必要とするため、その精製は望ましくない。すなわち、吸着帯域の出口でより純粋の高い水素を回収するには出発材料中の水素比率が高いガス混合物を供給する必要があることは明らかである。水素を70mol%以上含むガス混合物を精製するのが好ましい。

【0020】

(a)~(c)段階の各操作条件を調節することによって収率および生産性が改善されるだけでなく、出口で回収される水素の純度も高くなる。一般に、本発明方法では被精製ガス混合物が第1の吸着剤(オプシオン)および第2の吸着剤と接触する際の吸着帯域の圧力は0.5~7MPaの間に維持される。これより高い圧力にしても精製に害はないが、耐圧プラントはコストが高いことと、エネルギー節約の観点から、7MPaを越える圧力は一般に避けられる。また、吸着剤ベッドへの不純物の吸着による水素生産性の低下および交換効率の観点から、一般には0.5MPa以下の圧力は使用されない。一般に、吸着帯域の圧力は5MPa以下、好ましくは3MPa以下に維持するのが好ましい。同様に、吸着帯域は0.5MPa以上、好ましくは1.5MPa以上に維持するのが好ましい。

10

【0021】

吸着帯域に入るガス混合物の温度は決定的なものではないが、一般には不純物の吸着相の間一定に維持される。通常この温度は吸着相の間0~80の間、好ましくは20~50の間にある。

20

【0022】

本発明は水素精製の任意のPSA法に適用でき、プロセスを改善するためのパラメータ、例えば圧力レベル、パーシ度合いを本発明方法に従って上記のプロセスの基本特性と組み合わせることができる。

本発明は水素を精製するための新しいPSAプラントに適用することもできる。その場合には水素の生産性が同じである現在稼働中の従来技術の工業的プラントに比較してカラムの寸法を小さくすることができ(従って、設備投資を下げることができ)、既存の工業的プラントのカラムの吸着剤を本発明の吸着剤に代えた場合には、生産性を大幅に改良することができる。

30

【0023】

吸着帯域では、ガス混合物が、少なくとも吸着の間、最初に少なくとも不純物、例えば二酸化炭素またはC1-C8炭化水素に選択的なオプシオンの第1の吸着剤を通り、次に、少なくともCOに選択的な第2の吸着剤を通り、最後に窒素に選択的な第3の吸着剤を通るように、第1、第2および第3の吸着剤を配置する。

少なくとも二酸化炭素およびC1-C8炭化水素に選択的なオプシオンの第1の吸着剤としては活性炭、アルミナ、シリカゲルまたはこれらの各種吸着剤の任意比率の混合物を用いることができる。混合物を選択する場合には、混合物の各成分を乾式混合またはドライブレドするか、好ましくはガス混合物が各層に順次接触するように互いに分離した層として配置することができる。

40

【0024】

本発明で使用可能なシリカゲルは水および炭化水素を吸着するために工業的PSAH2プラントで最も広く使われているものである。その種のゲルはソルベー社から(ソルビードゲルとして)市販されている。

活性炭は例えばCeca社、Norit社、Carbotech社、Pica社またはHemviron社から市販されている。

【0025】

本発明ではゼオライトAおよびZ(それぞれ第2および第3の吸着剤)は結晶質粉末の形

50

または凝集の形をしており、圧損を避け、工業プラントのカラムに吸着剤の充填時および排出時の吸着剤の取り扱いを容易にするためには後者が好ましい。ゼオライトの凝集は従来の通常の凝集方法を用いて行うことができる。すなわち、ゼオライトの凝集は例えば水と結合剤（一般には粉末形態）を結晶ゼオライト粉末と混合し、次いで、凝集核の役目をするゼオライト凝集物上に上記混合物をスプレーすることによって調製することができる。スプレー中、ゼオライト凝集物を連続的に回転させる。これは回転軸線の周りを、好ましくは鉛直軸線に対して傾けられた状態で回転する反応装置中に凝集物を入れることを行うことができる。「雪玉」法とよばれるこの方法を用いることによってビーズ状の凝集物が得られる。その後、得られた凝集物を約400～700の温度で焼く。結合剤の例としては粘土、例えばカオリン、シリカおよび/またはアルミナを挙げることができる。

10

【0026】

得られたゼオライト（従って、結合剤を含む）を本発明方法で使用可能な結合剤量の低い凝集ゼオライトを作るために使うことができる。この結合剤含有量の低い凝集ゼオライトは当業者に公知の例えば結合剤のゼオライト化（zeolitization）にとって得られる。ゼオライト化された結合剤を含むゼオライトの製造方法の例は下記文献に開示される（この特許の内容は本明細書の一部を成す）。

【特許文献6】欧州特許第EP 893 157号

【0027】

ゼオライトAおよびXは一般にナトリウム形に合成される、すなわち、交換可能な大部分のサイトがナトリウムイオンで占められている。従って、このナトリウムゼオライトは第2および第3の吸着剤として利用するためには、凝集物の形のゼオライトの場合には凝集段階の前か後に、結晶格子にカルシウムまたは（カルシウムとリチウム）陽イオンを導入するために追加の処理を行う必要がある。これはイオン交換で行うことができる。すなわち、ゼオライトの結晶格子に存在する Na^+ 陽イオンおよび/または他の M^+ 陽イオンがカルシウムカチオンまたはカルシウムとリチウム陽イオンで交換される。この場合には、カルシウムイオンとリチウムイオンを同時に交換するか、一方の陽イオンを先に交換し、次に他方のイオンを交換する。

20

【0028】

ゼオライトAおよびXはを使用する前に活性化する必要がある。本発明では「ゼオライトの活性化」とはその脱水、すなわちゼオライト中に存在する水和水を除去することを意味する。一般には、活性化後のゼオライトと接触するガス中の水の分圧を40kPa以下、好ましくは10kPa以下にする。ゼオライトの活性化方法自体は公知で、その一つの方法ではゼオライトを約10kPa～1MPaの圧力にし、それと同時にゼオライトで構成されるベッドの形の吸着剤に不活性ガス流を流し、1分当たり0.1～40の温度上昇速度でゼオライトを300～650の温度に加熱する。あるいは、ゼオライトを約300～650の温度まで加熱し且つゼオイトを約10kPa以下の減圧下に維持して不活性ガスによるフラッシングで回収する必要なしに活性化する。他の方法としては例えば米国特許第4 322 394号に記載のようなマイクロ波を用いてゼオライトを活性化する方法がある。

30

40

【0029】

凝集した（または凝集していない）ゼオライトCaXおよびCaLSXの合成法の詳細は下記文献7に記載され、ゼオライトCaLiLSXの合成法は書き文献8に記載されている。これら特許の内容は本明細書の一部を成すが、本発明がこれらの記載に限定されるものではない。

【特許文献7】欧州特許第EP 486 384号

【特許文献8】欧州特許第EP 855 209号

【0030】

第3の吸着剤として本発明で好ましく用いられるゼオライトは、カルシウムとリチウムの合計の交換比に対するカルシウムの交換比の比率： $\text{Ca} / \text{Ca} + \text{Li}$ が0.7以上、好ま

50

しくは約 1 である。

吸着剤ベッドを作る場合には、第 1 (任意)、第 2 および第 3 の吸着剤を任意の重量比にすることができる。当業者は、好ましくは各不純物と選択吸着可能な吸着剤の吸着能に応じて、特定の困難なしに、各吸着剤の量を調節することができる。

【0031】

【実施例】

下記実施例で P S A 法の生産性は吸着剤の単位体積、単位時間当たりの生産された標準状態の圧力および温度状態で測定した水素の体積として定義される。収率は標準圧力および温度状態で測定した被精製ガス中に存在する水素の体積に対する同じく標準状態の圧力および温度状態で測定した得られた純粋な水素の体積の比として定義される。

以下の 4 つのカラムを有する P S A 型プラントを用いた：

- 1) 吸着相のカラム、
- 2) 減圧相のカラム (吸着相に対して向流)
- 3) パージ相のカラム (精製された水素の 20 体積%を再循環。吸着相に対して向流)
- 4) 再加圧相のカラム (吸着相に対して向流、精製された水素で)

【0032】

各カラムは上記順位で一つの相から他方の相へ移る。各相の時間は 3 分である。上端圧力は 2.5 MPa。下端圧力は 0.3 MPa である。

被精製ガスは以下のモル組成を有する：5%の CO、5%の N₂ および 90%の H₂。アルミナ、シリカゲルおよび/または活性炭 (オプションの第 1 の吸着剤) の予備層を通して予め精製したベースガスを用いた。

各カラムには同じ体積 V の吸着剤すなわち二つの吸着剤 (20 重量%の粘土の結合剤で凝集したゼオライト CaA、CaLSX および LiLSX (カルシウムの交換比が 84%で、リチウムの交換比が 97%である) を充填した。充填密度は以下の通り：

ゼオライト 5A 0.72

ゼオライト CaLSX 0.66

ゼオライト LiLSX 0.63

【0033】

同じ体積の分子篩を導入する場合、分子ふるい 5A は LSX ふるいに比較して少なくとも約 9%大きい。

下記の [表 1] は上記 3 つの凝集したゼオライトの 25、0.1 MPa の圧力下での CO または N₂ の吸着能 (mol/kg で表示) を示している。

【0034】

【表 1】

凝集したゼオライト	CaA	CaLSX	LiLSX
N ₂ 吸着能	0.4	0.95	0.81
CO 吸着能	1	1.7	2.1

【0035】

実施例 1

4 つのカラムを単一の吸着剤 (上記定義の凝集したゼオライト 5A) で充填した。定常状態、すなわち水素の純度および収率が定常になる状態になるまでプラントを複数サイクル運転した。この吸着剤で得られた生産性を上記定義に従って計算した。

得られた水素は純度が 99.999%で、収率は 80%であった。このゼオライトの相対生産性値を 100 として、以下の実施例のゼオライトとの比較の基礎にした。

【0036】

10

20

30

40

50

実施例 2

4つのカラムを単一の吸着剤（上記定義の凝集したゼオライトCaLSX）実施例1と同様に、定常状態になるまでプラントを複数サイクル運転した。

得られた水素の純度は99.999%、収率は80%、相対生産性101で、実施例1の分子篩5Aに介して極めてわずかに改良された。ゼオライトCaLSXはゼオライトCaAよりもN₂およびCO吸着能が著しく高い（上記の表参照）にもかかわらず、実際の運転性能はあまり改良された結果ではない。

【0037】

実施例 3

4つのカラムを2種の吸着剤の混床で充填した。すなわち、第1の層は実施例1のゼオライト5Aから成り、各カラムの全体積の65%を占め、第2の層は実施例2のゼオライトCaLSXから成り、各カラムの全体積の35%を占める。実施例1と同様に、定常状態になるまでプラントを複数サイクル運転した。吸着相ではガスを先ずゼオライト5Aの層に通し、次にCaLSXの層に通した。

得られた水素の純度は99.999%、収率は80%、相対生産性135で、実施例1および2の吸着剤に対して非常に著しく改善された。

本発明方法でゼオライト5AとゼオライトCaLSXとを組み合わせると非常に大きな改善が見られ、これは実施例1と2の吸着剤で得られた結果からは予測が不可能なことである。

【0038】

実施例 4

4つのカラムを2種の吸着剤の混床で充填した。すなわち、第1の層は実施例1のゼオライト5Aから成り、各カラムの全体積の65%を占め、第2の層は実施例2のゼオライトLiLSXから成り、各カラムの全体積の35%を占める。実施例1と同様に、定常状態になるまでプラントを複数サイクル運転した。吸着相ではガスを先ずゼオライト5Aの層に通し、次にLiLSXの層に通した。

得られた水素の純度は99.999%、収率は80%、相対生産性142で、実施例1および2の吸着剤に対して非常に著しく改善され、実施例3に対する改善はわずかである。

しかし、リチウムに交換したゼオライトはカルシウムで交換したゼオライトに比較してコストが高いため、経済的な観点からは、実施例3の溶液はコストの面で工業的運転の場合著しく有利である。

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(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
17 janvier 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/04096 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/047, C01B 3/56

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02115

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2001 (02.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0608945 7 juillet 2000 (07.07.2000) FR

(71) Dépositaire (pour tous les États désignés sauf US) : C.E.C.A. S.A. (FR/FR) 468, cours Michelet, F-92800 Paris (FR)

(72) Inventeur(s) :
(75) Inventeur/Dépositaire (pour US seulement) : LE BEC, Rémi (FR/FR) 1-64170 Labasde Cezaracq (FR)

(74) Mandataire : TRECII, Claude, Avocat, 408, cours Michelet, La Défense 10, F 92091 Paris, La Défense (FR)

(81) États désignés (nationaux) : AF, AG, AI, AM, AL, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, SL, TT, TM, TR, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régionaux) : brevet ARIPO (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17 iii) pour les désignations suivantes : AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TM, TR, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, MD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AG, AU, BG, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, SL, TM, TR, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW), relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17 iv) pour US seulement

Publiée : avec rapport de recherche internationale avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
En ce qui concerne les croquis à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux croquis et abréviations" figurant au début de chaque numéro imprimé de la Gazette du PCT



(54) Titre : METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN BASED GAS MIXTURES USING A CALCIUM X ZEOLITE

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR LA PURIFICATION DE MÉLANGES GAZEUX À BASE D'HYDROGÈNE UTILISANT UNE ZEOLITE X AU CALCIUM

(57) Abstract: The invention concerns a method for purifying PSA type gaseous hydrogen polluted with CO and N₂ which consists in passing the gas stream through an adsorption zone comprising at least an adsorbent based on 5A-zeolite and an adsorbent based on a calcium-exchanged X-zeolite. Said method is particularly efficient in terms of productivity and yield in purified hydrogen at moderate production prices.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de purification d'hydrogène gazeux pollué au moins par CO et N₂ de type PSA H₂ où l'on fait passer le flux gazeux à purifier au travers d'une zone d'adsorption comprenant au moins un adsorbant à base de zéolite 5A et un adsorbant à base de zéolite X échangée au calcium. Ce procédé est particulièrement efficace en termes de productivité et de rendement en hydrogène purifié pour un prix de revient modéré.

WO 02/04096 A1

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

PROCÉDÉ POUR LA PURIFICATION DE MÉLANGES GAZEUX À BASE D'HYDROGÈNE
UTILISANT UNE ZEOLITE X AU CALCIUM

L'invention concerne un procédé pour la purification de mélanges gazeux à base d'hydrogène, pollués par du monoxyde de carbone et de l'azote et éventuellement diverses impuretés telles que le dioxyde de carbone, l'eau et les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C₁-C₈. La production d'hydrogène de grande pureté est d'un grand intérêt sur le plan industriel, celui-ci étant largement utilisé dans de nombreux procédés de synthèse tels que l'hydrocraquage, la production de méthanol, la production d'oxalcools et divers procédés d'isomérisation.

Le procédé de l'invention constitue un perfectionnement des procédés conventionnels de séparation de l'hydrogène de type PSA, ou procédés par adsorption par variation de la pression, utilisant des zéolites en tant qu'adsorbant. La purification de l'hydrogène par adsorption est un procédé industriel de grande importance : il s'agit de récupérer de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux provenant par exemple du reformage catalytique du gaz naturel, du craquage catalytique ou thermique, ou de l'hydrocraquage d'hydrocarbures. On applique le principe de l'adsorption modulée en pression (ci-après PSA, pour Pressure Swing Adsorption), principe initialement décrit par C.M. Skarstrom dans US 2.944.627 et dont la première installation industrielle datant de 1967 est décrite dans US 3.430.418.

Les procédés industriels de purification d'hydrogène par adsorption modulée en pression (PSA H₂) utilisent plusieurs adsorbants ou colonnes contenant les adsorbants, remplis de façon identique, pour fonctionner en régime continu. En règle générale les adsorbants sont sélectionnés en fonction de leur facilité à adsorber et à désorber un ou plusieurs composés particuliers. Dans les procédés PSA, le choix des adsorbants est délicat et dépend notamment de la nature du mélange à traiter. Toutefois, dans la mesure où le mélange à purifier comprend généralement plus d'une impureté, il est souhaitable que l'adsorbant puisse adsorber puis désorber, non pas une seule, mais plusieurs de ces impuretés. Or, le profil et la sélectivité d'adsorption d'un constituant donné sont souvent influencés par la présence, dans le mélange gazeux, d'autres impuretés, et ceci, par exemple, en raison d'une éventuelle compétition ou d'un empoisonnement de l'adsorbant.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Ces différentes considérations rendent compte de la complexité du problème de l'optimisation des procédés PSA par amélioration de l'adsorbant. Les critères à prendre en compte pour le choix de l'adsorbant sont sa capacité d'adsorption des différentes impuretés, sa sélectivité, sa résistance mécanique (le tassement de l'adsorbant devant être possible sur une certaine hauteur, sans écrasement) et la perte de charge occasionnée.

Lorsque le gaz à épurer contient plusieurs impuretés, il est souvent nécessaire d'envoyer le gaz à épurer sur un lit constitué non d'un seul mais de plusieurs adsorbants répartis dans la colonne sous forme de couches, de sorte que les impuretés s'adsorbent sélectivement sur les différents adsorbants selon leur affinité.

Les procédés PSA fonctionnent avec mise en œuvre de cycles de pression : Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation d'au moins un constituant du mélange par adsorption d'au moins ce constituant sur le lit d'adsorbant. Dans une deuxième phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression. A chaque nouveau cycle, il est donc essentiel que la désorption soit efficace et complète, de manière à retrouver un état régénéré identique à chaque nouveau cycle. Il est clair cependant que cette facilité à adsorber puis désorber un constituant particulier d'un mélange gazeux est fonction des conditions opératoires particulières du procédé PSA envisagé et notamment des conditions de températures et de pression.

De façon à optimiser les procédés PSA, les phases intermédiaires dites de décompression et de compression des différents lits d'adsorbant sont synchronisées : il est notamment avantageux d'introduire des étapes d'égalisation de pression entre deux lits d'adsorbant, l'un de ces deux lits étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression, ce qui permet une économie d'énergie. Ces différentes phases sont rendues possibles par un jeu de conduites et de vannes adéquates.

La capacité des lits d'adsorbant est limitée par la dimension maximale qui peut être utilisée soit à cause de la résistance mécanique des particules individuelles d'adsorbant, soit à cause de la dimension maximale qu'on peut utiliser pour l'expédition des récipients contenant les adsorbants. C'est pourquoi, le fonctionnement de quatre à douze lits d'adsorbants disposés en parallèle est courant dans les installations de PSA H₂ existantes.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Le nombre minimum d'adsorbants dans les installations industrielles de PSA H₂ étant de quatre, on trouve :

- une colonne en phase d'adsorption,
- une colonne en phase de décompression, celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à co-courant,
- une colonne en phase de purge (recyclage d'une partie de l'hydrogène purifié), celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à contre-courant,
- une colonne en phase de recompression avec de l'hydrogène purifié, celle-ci pouvant fonctionner à co- ou contre-courant par rapport à la colonne en phase d'adsorption ; dans la pratique, le plus souvent à contre-courant.

A titre indicatif, la pression pour la phase d'adsorption est en le plus souvent comprise entre 2 à 5 MPa et la pression de purge (la plus basse) se situe typiquement vers 0,1 à 0,5 MPa.

Il existe de nombreuses combinaisons permettant d'optimiser le fonctionnement des procédés PSA H₂ : nombre d'adsorbants, plusieurs niveaux de pression d'équilibrage, etc ; dont on peut avoir un bon aperçu dans les publications de F.G. Wiessner (Gas separation and Purification 1988 vol2 sept p115) et de S. Sircar (Adsorption : Science and Technology, p285, 1989, A.E. Rodrigues et al. Ed.).

Concernant la production d'hydrogène à partir d'un mélange gazeux à base d'hydrogène contenant à titre d'impuretés CO, CO₂, CH₄, N₂ et H₂O, US 3.430.418 propose la combinaison de deux types d'adsorbant, le premier qui est un charbon actif assurant l'élimination de CH₄, CO₂ et H₂O, le second qui est une zéolite de type A au calcium permettant l'élimination de l'azote et du monoxyde de carbone. Jusqu'à une période récente, la plupart des installations industrielles de PSA H₂ existantes utilisaient une zéolite de type CaA, communément appelée 5A comme adsorbant destiné à adsorber à la fois CO et N₂.

De façon à améliorer les performances des procédés PSA H₂, et notamment, en vue d'obtenir un meilleur rendement en hydrogène, on a joué sur le nombre et la disposition des lits d'adsorbants fonctionnant en parallèle, US 4.381.189 et FR 2.330.433 illustrent une telle démarche.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

US 4.477.267 a proposé de remplacer la zéolite 5A par une zéolite de type CaX et a montré que l'on obtient ainsi une légère amélioration de la pureté en hydrogène.

5 Pour ce qui concerne les installations industrielles PSA H₂ existantes, on rencontre souvent des lits d'adsorbant comprenant d'abord une première couche d'alumine et/ou de gel de silice destinée à piéger l'eau et les hydrocarbures lourds, puis une couche de charbon actif destinée à piéger le CO₂, le méthane et quelques hydrocarbures légers, enfin une couche de tamis moléculaire ou zéolite afin de piéger le monoxyde de carbone et l'azote. La proportion de chaque couche dépend
10 de la composition du gaz à épurer et des conditions opératoires du procédé ; voir par exemple la publication de C.-H. Lee et al., AIChE Journal, March 1999, Vol.45, N°3, p 535.

WO 97/45363 décrit l'association d'un adsorbant de type gel de silice, charbon actif qui permet l'élimination d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, des hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C₁-C₆ et d'une zéolite de type faujasite de rapport Si/Al inférieur à 1,5 échangée à au moins 80% au lithium destinée à adsorber le monoxyde de carbone et l'azote en lieu et place d'une zéolite 5A ; cette association permet une augmentation significative du rendement et de la productivité en hydrogène.

20 EP 855.209 décrit l'utilisation, en lieu et place du tamis moléculaire 5A destiné à adsorber CO et N₂, d'une zéolite de type faujasite de rapport Si/Al compris entre 1 et 1,5 échangée à au moins 85% en lithium ou lithium + calcium avec un rapport molaire Li/ Li+Ca ≥ 0,7.

Ces solutions techniques proposées dans WO 97/45363 et EP 855.209, quoique plus efficaces en termes de productivité et de rendement en hydrogène purifié que les systèmes classiques mettant en œuvre une zéolite 5A, sont particulièrement onéreuses étant donné d'une part le coût élevé des zéolites échangées au lithium et d'autre part leur difficulté de fabrication par rapport au faible coût et à la facilité de fabrication d'une zéolite de type 5A.

30 La présente invention constitue un perfectionnement d'ordre technico-économique des procédés PSA H₂ de l'art antérieur de purification de mélanges gazeux à base d'hydrogène, pollués par du monoxyde de carbone et de l'azote, et éventuellement par d'autres impuretés telles que le dioxyde de carbone, l'eau et les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés en C₁-C₆.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Le procédé PSA H₂ selon l'invention est caractérisé en ce que chaque lit d'adsorbant est soumis à la succession de cycles de traitement comprenant les étapes consistant à :

5 a) faire passer un mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C₁-C₈ dans une zone d'adsorption comprenant :

10 - éventuellement au moins un premier lit d'adsorbant constitué d'un ou plusieurs adsorbant sélectifs d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les hydrocarbures en C₁-C₈, saturés ou non, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, du type méthane, éthane, butane, propane, benzène, toluène ou xylène, l'eau,

15 - un second adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement le monoxyde de carbone, qui est de préférence une zéolite du type A dont au moins 35% et avantageusement au moins 60 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium,

20 - un troisième adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement l'azote qui est une zéolite X du type faujasite de rapport Si/Al est inférieur à 2, de préférence voisin de 1 appelée communément zéolite LSX (pour Low Silica X traduit par zéolite X à faible taux de silice), dont au moins 60% et de préférence au moins 80 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium et éventuellement lithium ;

25 b) désorber le monoxyde de carbone, l'azote et le(s) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) adsorbée(s) sur les adsorbants par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption de façon à récupérer le monoxyde de carbone, l'azote et l(es) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) par l'entrée de ladite zone d'adsorption, cette étape pouvant être complétée par une phase de purge consistant à recycler une partie de l'hydrogène purifié ; et

30 c) remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant d'hydrogène pur par la sortie de la zone d'adsorption.

Ainsi, chaque lit d'adsorbant est soumis à un cycle de traitement comprenant une première phase de production d'hydrogène, une seconde phase de décompression et une troisième phase de recompression.

Selon un mode de réalisation préféré, le mélange gazeux contient, outre de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'azote, au moins du dioxyde de carbone

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

et du méthane. A titre d'exemple de tels mélanges gazeux, on citera tout particulièrement les mélanges gazeux issus d'unités de craquage catalytique, d'unités de craquage thermique, d'unités de reformage catalytique ou d'unités d'hydrotraitement. Le procédé de la présente invention concerne tout particulièrement la purification d'hydrogène issu du reformage de gaz naturel, dont la composition molaire en impuretés est la suivante environ 20% en CO₂, 5% en CO, 5% en CH₄, et environ 5% en N₂, ainsi que des traces d'eau et quelques hydrocarbures.

La pureté de l'hydrogène obtenu selon le procédé de l'invention peut atteindre 99,999%, lorsque le mélange gazeux à purifier comprend plus de 45% en moles d'hydrogène gazeux.

La purification d'un mélange gazeux contenant moins de 45% en moles d'hydrogène gazeux n'est pas souhaitable, dans la mesure où cela nécessite une quantité excessive d'adsorbant et une taille démesurée des installations industrielles de façon à pouvoir atteindre une pureté acceptable. Il est clair que plus la proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux de départ est importante, plus l'hydrogène récupéré en sortie de la zone d'adsorption sera pur. On optera, de préférence, pour la purification d'un mélange gazeux contenant plus de 70% en moles d'hydrogène.

En ajustant les conditions opératoires des étapes a) à c), on améliore non seulement le rendement et la productivité mais aussi la pureté de l'hydrogène récupéré en sortie. En règle générale, dans le cadre du procédé de l'invention, la zone d'adsorption est maintenue à une pression comprise entre 0,5 et 7 MPa, lors de la mise en contact du mélange gazeux à purifier avec lesdits premier (éventuel) et second adsorbants. Cependant une pression supérieure ne nuit pas à la conduite de la purification. Toutefois, dans un souci d'économie d'énergie et en raison du coût élevé d'installations résistant à la pression, on évite généralement les pressions situées au-dessus de 7 MPa. Des pressions inférieures à 0,5 MPa ne sont habituellement pas mises en œuvre pour la production d'hydrogène par adsorption des impuretés sur un lit d'adsorbant, et ceci pour des raisons d'efficacité. De préférence, la pression régnant dans la zone d'adsorption sera maintenue à une valeur inférieure à 5 MPa, mieux encore inférieure à 3 MPa. De même, la zone d'adsorption est maintenue, de préférence, au-dessus de 0,5 MPa, préférentiellement, au-dessus de 1,5 MPa.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

La température du mélange gazeux entrant et de la zone d'adsorption n'est pas déterminante et est généralement maintenue constante pendant la phase d'adsorption des impuretés. D'ordinaire cette température est comprise entre 0 et 80°C, préférablement entre 20 et 50°C pendant l'adsorption.

5 La présente invention s'applique à tout type de procédé PSA pour la purification de l'hydrogène et ainsi toute modification de paramètre tel que niveau de pression, taux de purge, etc, visant à améliorer les performances du procédé pouvant se combiner avec les caractéristiques essentielles du procédé selon l'invention exposées précédemment.

10 La présente invention peut s'appliquer soit lors de la conception d'une nouvelle installation PSA pour la purification de l'hydrogène, ce qui permet, par rapport à une installation industrielle de l'art antérieur fonctionnant avec la même productivité en hydrogène, une diminution de la taille des colonnes (donc une diminution de l'investissement), soit dans le cas du remplacement des adsorbants
15 des colonnes d'une installation industrielle existante par les adsorbants de la présente invention, une amélioration notable de la productivité.

Dans la zone d'adsorption, les 1^{er}, 2nd et 3^{ème} adsorbants sont disposés de telle sorte que le mélange gazeux traverse d'abord l'éventuel 1^{er} adsorbant, sélectif
20 au moins d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les hydrocarbures en C₁-C₆, puis le 2nd adsorbant, sélectif au moins du CO, enfin le 3^{ème} adsorbant, sélectif au moins de l'azote, pendant les étapes d'adsorption.

Comme adsorbant sélectif au moins du dioxyde de carbone et des hydrocarbures en C₁-C₆ (1^{er} adsorbant éventuel), on peut utiliser du charbon actif, de
25 l'alumine, du gel de silice ou un mélange de ces différents adsorbants dans une proportion quelconque. Lorsque l'on choisit un tel mélange, on peut disposer les différents constituants du mélange soit sous forme de mélange à sec ou dry-blend soit de manière préférentielle sous forme de couches séparées de façon à ce que le mélange gazeux vienne successivement au contact de chacune des couches.

Les gels de silice utilisables selon l'invention sont les plus couramment utilisés
30 dans les installations industrielles de PSA H₂ pour adsorber de l'eau et des hydrocarbures. Ces gels sont disponibles dans le commerce notamment auprès de SOLVAY (gels sorbead).

Les charbons actifs sont par exemple commercialisés par les sociétés CECA, NORIT, CARBOTECH, PICA ou CHEMVIRON.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Selon l'invention, les zéolites A et X (respectivement 2^{ème} et 3^{ème} adsorbant) peuvent être sous forme de poudres cristallines ou d'agglomérats, cette dernière forme étant préférée car elle permet d'éviter les pertes de charge lors de manipulation desdits adsorbants lors des étapes de chargement et de déchargement des colonnes des installations industrielles. Les agglomérats de zéolites sont obtenus de façon conventionnelle par mise en œuvre de procédés classiques d'agglomération. La zéolite agglomérée peut, par exemple, être préparée par mélange d'une poudre cristalline de zéolite avec de l'eau et un liant (généralement également sous forme de poudre), puis pulvérisation de ce mélange sur des agglomérats de zéolites jouant le rôle de germe d'agglomération. Pendant la pulvérisation les agglomérats de zéolite sont soumis à une rotation continue sur eux-mêmes. Ceci peut être réalisé en disposant les agglomérats dans un réacteur en rotation sur lui-même autour d'un axe de rotation, ledit axe de rotation étant préférablement incliné par rapport à la direction verticale. Par ce procédé, couramment désigné dans la technique par procédé « boule de neige » on obtient des agglomérats sous forme de billes. Les agglomérats ainsi obtenus sont ensuite soumis à une cuisson à une température comprise entre environ 400 et 700°C. Comme exemples de liant, on peut citer les argiles telles que le kaolin, la silice et/ou l'alumine.

La zéolite agglomérée ainsi obtenue, laquelle comprend un liant, peut servir à la préparation de zéolite agglomérée à faible taux de liant également utilisable dans le procédé de l'invention. De tels agglomérats zéolitiques à faible taux de liant sont obtenus selon des techniques connues de l'homme de l'art, tels que la zéolitisation du liant. Un exemple de préparation d'une zéolite à liant zéolitisé est décrit dans EP 893.157 dont l'enseignement est incorporé par référence.

Les zéolites A et X sont synthétisées généralement sous forme sodium, i-e la majorité de leurs sites échangeables est occupée par des ions sodium ; pour que ces zéolites sodium soient utilisables en tant que 2^{ème} et 3^{ème} adsorbants, il est nécessaire de les soumettre à un traitement supplémentaire, dans le cas de zéolite sous forme d'agglomérats avant ou après l'étape d'agglomération, visant à introduire des cations calcium ou (calcium et lithium) au sein du réseau cristallin. Ceci est réalisé par échange d'ions : une partie des cations Na⁺ et/ou des autres cations M⁺ initialement contenus dans le réseau cristallin de la zéolite étant échangée par des cations calcium ou par des cations calcium et lithium, dans ce cas, soit par échange

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

simultané d'ions calcium et lithium soit par échange d'un type de cation puis de l'autre.

Avant utilisation des zéolites A et X, une activation de celles-ci est nécessaire.

Selon l'invention, on entend par activation d'une zéolite sa déshydratation, c'est-à-dire l'élimination de l'eau d'hydratation contenue dans la zéolite. En règle générale, on fait en sorte que la pression partielle de l'eau dans le gaz au contact de la zéolite soit inférieure à environ 40 kPa, de préférence 10 kPa après activation. Les procédés d'activation des zéolites sont connus en soi. L'une de ces méthodes consiste à soumettre la zéolite à une pression comprise entre environ 10 kPa à 1 MPa tout en faisant passer un courant d'un gaz inerte au travers de l'adsorbant sous forme de lit constitué de ladite zéolite et tout en chauffant ladite zéolite jusqu'à une température comprise entre 300 et 650°C à une vitesse de montée en température d'environ 0,1 à 40°C par minute. En variante, on peut activer la zéolite en la maintenant sous un vide d'environ 10 kPa ou inférieur tout en chauffant la zéolite jusqu'à une température d'environ 300 à 650°C sans qu'il ne soit nécessaire de recourir au balayage par un gaz inerte. Une autre alternative consiste à activer la zéolite par un procédé utilisant des micro-ondes, tel que décrit par exemple dans US 4.322.394.

Des modes opératoires détaillés de synthèse de zéolite CaX et CaLSX agglomérées ou non sont exposés dans la description de EP 486.384 et de synthèse d'une zéolite CaLiLSX dans la description de EP 355.209 dont les enseignements sont incorporés ici par référence tout en ne constituant pas une limitation de l'invention. La demanderesse préfère, en tant que 3^{ème} adsorbant les zéolites dont le rapport du taux d'échange en calcium sur la somme des taux d'échange en calcium et lithium : Ca/Ca+Li est supérieur ou égal à 0,7, et avantageusement voisin de 1.

Pour la mise en œuvre du lit d'adsorbant, on peut a priori combiner les premier (éventuel), second et troisième adsorbants dans un rapport pondéral quelconque. L'homme du métier adaptera sans difficulté particulière les quantités respectives des divers adsorbants, de préférence en fonction notamment de la quantité respective de chaque impureté et de la capacité d'adsorption de l'adsorbant susceptible de l'adsorber sélectivement.

Exemples

Dans les exemples qui suivent, la productivité du procédé PSA est définie comme le rapport du volume d'hydrogène produit, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, par unité de temps et par volume

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

d'adsorbant. Le rendement est défini comme le rapport du volume d'hydrogène pur produit, mesuré dans les conditions normales de pression et de température, par le volume d'hydrogène contenu dans le gaz à purifier, également mesuré dans les conditions normales de pression et de température.

5 On utilise une installation de type PSA à 4 colonnes :

- une colonne en phase d'adsorption,
- une colonne en phase de décompression, à co-courant par rapport à la phase d'adsorption,
- une colonne en phase de purge par recyclage de 20 % en volume de l'hydrogène purifié, à contre-courant par rapport à la phase d'adsorption,
- une colonne en phase de recompression, à contre-courant par rapport à la phase d'adsorption avec de l'hydrogène purifié.

15 Chaque colonne passe d'une phase à l'autre dans l'ordre indiqué ci-dessus, chaque phase durant 3 min. La pression haute est de 2,5 MPa, la pression basse de 0,3 MPa.

Le gaz à épurer a la composition molaire suivante : 5% CO, 5% N₂, 90% H₂. On prend comme base un gaz qui aurait donc déjà été épuré par passage sur les couches préliminaires d'alumine, de gel de silice et/ou de charbon actif (éventuel 1^{er} adsorbant).

20 Dans chaque colonne, on remplit un même volume V d'adsorbant, ou de 2 adsorbants qui sont des zéolites agglomérées avec 20 % en poids de liant argileux, CaA, CaLSX et LiLSX de taux d'échange respectivement en calcium à 84 % et 97 % en lithium dont les densités de remplissage sont :

25	- zéolite 5A	0,72
	- zéolite CaLSX	0,86
	- zéolite LiLSX	0,63

Lorsqu'on installe un même volume de tamis, on aura une masse plus grande de tamis moléculaire 5A, environ 9% de plus, par rapport aux tamis LSX.

30 Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les capacités d'adsorption, exprimées en mol/kg, à 25 °C sous une pression de 0,1 MPa de CO ou N₂ de ces 3 zéolites agglomérées,

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Zéolite agglomérée	CaA	CaLSX	LiLSX
Capacité d'adsorption de N ₂	0,4	0,95	0,81
Capacité d'adsorption de CO	1	1,7	2,1

Exemple 1

Les 4 colonnes sont remplies avec un seul adsorbant qui est la zéolite 5A agglomérée définie ci-dessus. On fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire, à savoir une pureté et un rendement constants en hydrogène. On en déduit la productivité obtenue pour cet adsorbant, calculée selon la définition précédente.

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80 %, on fixe la valeur de la productivité relative de cette zéolite à 100 qui servira de base comparative avec les zéolites des exemples suivants.

Exemple 2

Les 4 colonnes sont remplies avec un seul adsorbant qui est la zéolite CaLSX agglomérée définie ci-dessus. Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire.

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 101, c'est-à-dire une amélioration très faible par rapport au tamis moléculaire 5A de l'exemple 1. Bien que les capacités d'adsorption en N₂ et en CO de la zéolite CaLSX soient nettement plus élevées que celles de la zéolite CaA (voir tableau ci-dessus) il n'en résulte pas une amélioration réelle des performances.

Exemple 3

Les 4 colonnes sont remplies par un lit mixte de 2 adsorbants :
 la 1^{ère} couche est constituée de la zéolite 5A de l'exemple 1 et occupe 65% du volume total de chacune des colonnes,
 la 2nde couche est constituée de la zéolite CaLSX de l'exemple 2 et occupe 35% du volume total de chacune des colonnes.

Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire étant précisé que pendant les phases

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

d'adsorption, les gaz passent d'abord sur la couche de zéolite 5A, puis sur celle de CaLSX.

Pour une pureté de 99,999 % en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 135, c'est-à-dire une amélioration très nette par rapport aux adsorbants des exemples 1 et 2.

L'association selon le procédé de l'invention d'une zéolite 5A et d'une zéolite CaLSX conduit à une amélioration très significative des performances, impossible à prévoir au vu des résultats obtenus pour les adsorbants des exemples 1 et 2 précédents.

10

Exemple 4

Les 4 colonnes sont remplies par un lit mixte de 2 adsorbants :

la 1^{ère} couche est constituée de la zéolite 5A de l'exemple 1 et occupe 65% du volume V total de chacune des colonnes,

la 2^{ème} couche est constituée de la zéolite LiLSX définie précédemment et occupe 35% du volume V total de chacune des colonnes.

Comme à l'exemple 1, on fait fonctionner l'installation pendant plusieurs cycles jusqu'à atteindre un régime stationnaire étant précisé que pendant les phases d'adsorption, les gaz passent d'abord sur la couche de zéolite 5A, puis sur celle de LiLSX.

20

Pour une pureté de 99,999% en hydrogène produit et un rendement de 80%, on obtient une productivité relative de 142, c'est-à-dire une amélioration très nette par rapport aux exemples 1 et 2, et une légère augmentation par rapport à l'exemple 3.

Cependant, d'un point de vue économique, la solution indiquée dans l'exemple 3 est nettement plus intéressante pour l'opérateur industriel étant donné le coût élevé d'une zéolite échangée au lithium par rapport au coût plus modéré d'une zéolite échangée au calcium.

25

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

Revendications

1. Procédé de purification de mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C₁-C₈ de type adsorption modulée en pression ou PSA, comprenant une succession de cycles de traitement comprenant les étapes suivantes :
- 5 a) faire passer ledit mélange gazeux à base d'hydrogène pollué par du monoxyde de carbone et de l'azote et renfermant éventuellement au moins une autre impureté telle que le dioxyde de carbone, l'eau, les hydrocarbures en C₁-C₈ dans une zone d'adsorption comprenant :
- 10 - éventuellement au moins un premier lit d'adsorbant constitué d'un ou plusieurs adsorbants sélectifs d'impuretés telles que le dioxyde de carbone, les hydrocarbures en C₁-C₈, saturés ou non, linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, du type méthane, éthane, butane, propane, benzène, toluène ou xylène, l'eau,
- 15 - un second adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement le monoxyde de carbone, qui est de préférence une zéolite du type A dont au moins 35% et avantageusement au moins 60 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium,
- 20 - un troisième adsorbant susceptible d'adsorber sélectivement l'azote qui est une zéolite X du type faujasite de rapport Si/Al est inférieur à 2, de préférence voisin de 1 appelée communément zéolite LSX (pour Low Silica X traduit par zéolite X à faible taux de silice), dont au moins 60% et de préférence au moins 80 % des sites échangeables sont occupés par des ions calcium et éventuellement lithium ;
- 25 b) désorber le monoxyde de carbone, l'azote et le(s) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) adsorbée(s) sur les adsorbants par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption de façon à récupérer le monoxyde de carbone, l'azote et le(s) éventuelle(s) autre(s) impureté(s) par l'entrée de ladite zone d'adsorption, et
- 30 c) remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant d'hydrogène pur par la sortie de la zone d'adsorption.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des phases intermédiaires dites d'équilibrage entre deux lits d'adsorbant : l'un de ces deux lits étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression.

WO 02/04096

PCT/FR01/02115

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape de désorption b) est complétée par une phase de purge consistant à recycler une partie de l'hydrogène purifié.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les zéolites des 2nd et/ou 3^{ème} adsorbants sont agglomérées avec un liant.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de zéolitisation du ou des liants avec lequel sont agglomérées les zéolites des 2nd et/ou 3^{ème} adsorbants.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le 1^{er} lit d'adsorbant comprend du charbon actif, de l'alumine, du gel de silice, seuls, en mélange sous forme de dry-blend ou de manière préférentielle sous forme de couches séparées.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la zéolite du 3^{ème} lit d'adsorbant est telle que le rapport du taux d'échange en calcium sur la somme des taux d'échange en calcium et lithium : Ca/Ca+Li est supérieur ou égal à 0,7, et avantageusement voisin de 1.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR. 01/02115
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/047 C01B3/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 45363 A (AIR LIQUIDE ; JUTARD JEROME (FR); BOMARD OLIVIER (FR); MOREAU SERGE) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application claims 1,7,10	1-7
Y	EP 0 893 157 A (CECA SA) 27 January 1999 (1999-01-27) cited in the application claims 6,8,12; example 6	1-7
A	EP 0 548 755 A (AIR PROD & CHEM) 30 June 1993 (1993-06-30) claims 1-5,10; example 3	1-7
A	US 3 150 942 A (CHEMICAL CONSTRUCTION COMPANY) 29 September 1964 (1964-09-29) claim 1	1-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claims or which is cited in support of the publication date of another claim of the special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to amend the principal or to vary thereby the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention can not be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"S" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 1 November 2001		Date of mailing of the international search report 08/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5616 Paludstrasse 2 NL - 2280 HV The Hague Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 vpo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Faria, C

Form PCT/ISA/210 (Detailed search) (May 2002)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 01/02115

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 413 625 A (CHAO CHIEN C ET AL) 9 May 1995 (1995-05-09) claim 1	1-7

Form PCT/ISA/210 (second edition) of August 2001 (2/2) (10/03)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.			
Information on patent family members				PCT/FR 01/02115			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
WO 9745363	A	04-12-1997	FR 2749004 A1	28-11-1997			
			AU 3035997 A	05-01-1998			
			DE 69700400 D1	16-09-1999			
			DE 69700400 T2	23-03-2000			
			EP 0840708 A1	13-05-1998			
			WO 9745363 A1	04-12-1997			
			US 5912422 A	15-06-1999			
EP 0893157	A	27-01-1999	FR 2766476 A1	29-01-1999			
			CA 2242621 A1	22-01-1999			
			CN 1211468 A	24-03-1999			
			EP 0893157 A1	27-01-1999			
			IL 125359 A	06-12-2000			
			JP 11076810 A	23-03-1999			
EP 0548755	A	30-06-1993	US 5152813 A	06-10-1992			
			CA 2085180 A1	21-06-1993			
			DE 69205137 D1	02-11-1995			
			DE 69205137 T2	29-02-1996			
			EP 0548755 A1	30-06-1993			
			JP 2048208 C	25-04-1996			
			JP 6198115 A	19-07-1994			
			JP 7057300 B	21-06-1995			
US 3150942	A	29-09-1964	NONE				
US 5413625	A	09-05-1995	US 5174979 A	29-12-1992			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande Internationale No PCT/FR 01/02115
A. CLASSIFICATION DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01D53/047 C01B3/56		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) et à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification et/ou des symboles de classement) CIB 7 B01D C01B		
Documentations consultées entre que le document d'invention dans le cadre où ces documents relatent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données économique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et, si réalisable, termes de recherche utilisés) EPD-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identificateur des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 97 45363 A (AIR LIQUIDE ; JUTARD JEROME (FR); BOMARD OLIVIER (FR); MOREAU SERGE) 4 décembre 1997 (1997-12-04) cité dans la demande revendications 1,7,10	1-7
Y	EP 0 893 157 A (CECA SA) 27 janvier 1999 (1999-01-27) cité dans la demande revendications 6,8,12; exemple 6	1-7
A	EP 0 548 755 A (AIR PROD & CHEM) 30 juin 1993 (1993-06-30) revendications 1-5,10; exemple 3	1-7
A	US 3 150 942 A (CHEMICAL CONSTRUCTION COMPANY) 29 septembre 1964 (1964-09-29) revendication 1	1-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Voici la suite du code O pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en abrégé
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document obtenu sans suite, général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"I" document utilisé pour établir la date de dépôt international ou la date de priorité de l'invention, mais pas pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent. Il est bien représentatif et peut être considéré comme nouvelle ou comme indiquant une activité inventive par rapport au document considéré	
"L" document pouvant être un droit mineur revendiqué de priorité ou être une revendication de priorité d'un autre brevet	"Y" document particulièrement pertinent. Il est bien représentatif et peut être considéré comme indiquant une activité inventive par rapport au document considéré	
"C" document en relation à une invention antérieure, à un usage, à une exposition ou à un autre événement	"T" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"I" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"S" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement activée 1 novembre 2001	Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale 08/11/2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5516 Patentweg 2 NL - 2201 AW The Hague Tel: (+31-70) 340-2340 Fax: (+31-70) 340-2016	Fonctionnaire national Farla, C	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 01/02115

Consulte DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Categorie	Identification des documents cites, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 413 625 A (CHAO CHIEN C ET AL.) 9 mai 1995 (1995-05-09) revendication 1	1-7

Forme sous PCT/FR 01/02115 (le 09 mai 1995)

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication			
WO 9745363	A	04-12-1997	FR 2749004 A1	29-11-1997			
			AU 3035997 A	05-01-1998			
			DE 69700400 D1	16-09-1999			
			DE 69700400 T2	23-03-2000			
			EP 0840708 A1	13-05-1998			
			WO 9745363 A1	04-12-1997			
			US 5912422 A	15-06-1999			
			FR 2766476 A1	29-01-1999			
			CA 2242621 A1	22-01-1999			
			CN 1211468 A	24-03-1999			
EP 0893157	A	27-01-1999	EP 0893157 A1	27-01-1999			
			IL 125359 A	06-12-2000			
			JP 11076810 A	23-03-1999			
			US 5152813 A	06-10-1992			
			CA 2085180 A1	21-06-1993			
			DE 69205137 B1	02-11-1995			
EP 0548755	A	30-06-1993	DE 69205137 T2	29-02-1996			
			EP 0548755 A1	30-06-1993			
			JP 2048208 C	25-04-1996			
			JP 6198115 A	19-07-1994			
			JP 7057300 B	21-06-1995			
			US 3150942	A	29-09-1964	AUCUN	
			US 5413625	A	09-05-1995	US 5174979 A	29-12-1992

Tableau PCT/DMF 10 (recapitulatif des brevets cités) (Ref 1492)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

Fターム(参考) 4G066 AA04B AA20B AA22B AA61B AA62B CA27 CA35 CA43 CA51 DA04

FA20 FA37 GA14

4G140 FA04 FB02 FB04 FB05 FB06 FC03 FD01 FE01