

(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
14 février 2008 (14.02.2008)

PCT

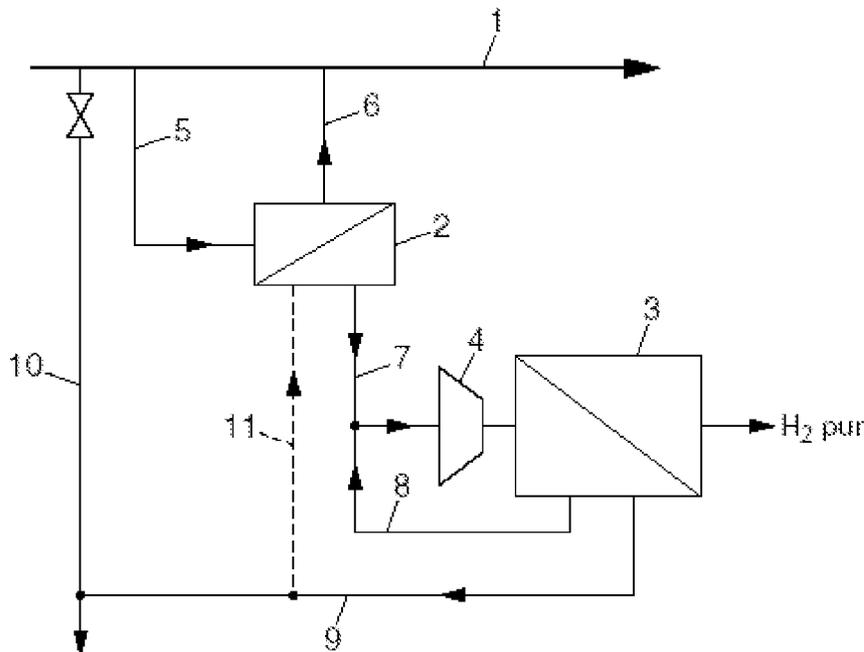
(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/017781 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/50 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01) *B01D 53/047* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051775
- (22) Date de dépôt international : 3 août 2007 (03.08.2007)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0653329 9 août 2006 (09.08.2006) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
**L'AIR LIQUIDE Société Anonyme pour l'Étude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude** [FR/FR];
75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **DE SOUZA,
Guillaume** [FR/FR]; 1, rue du Capitaine Ferber, F-92130
Issy Les Moulineaux (FR).
- (74) Mandataire : **DE CUENCA, Emmanuel**; L'Air Liquide
S.A., 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF HYDROGEN PURIFICATION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PURIFICATION D'HYDROGÈNE



(57) Abstract: Method of gaseous hydrogen purification from a gaseous mixture, said method comprising (a) a step purifying hydrogen from the permeate gas enriched with compressed hydrogen, by an adsorption method using pressure modulation (PSA) in which one or more adsorbers are used that each follow a cycle at intervals with an adsorption phase at the high cycle pressure, essentially equal to P₃, and a regeneration phase, producing two regeneration flows: a first recycled regeneration flow and a second non-recycled regeneration flow, characterized by the fact that the recycled regeneration flow exiting the adsorber(s) in regeneration phase is returned, directly or indirectly, towards the compressor C of step (b), without intermediate

compression so that a sole compressor C ensures both the compression of the hydrogen-enriched permeate from step (a) and compression of the recycled regeneration gas exiting step (c) for hydrogen purification by adsorption by pressure modulation (PSA).

(57) Abrégé : Procédé de purification d'hydrogène gazeux à partir d'un mélange gazeux, ledit procédé comprenant (c) une étape de purification d'hydrogène à partir du perméat gazeux enrichi en hydrogène comprimé, par un procédé d'adsorption par modulation de pression (PSA) dans lequel on utilise un ou plusieurs adsorbants qui suivent chacun en décalage un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à la haute pression du cycle, essentiellement égale à P₃, et une phase de régénération, produisant deux flux de régénération : un premier flux de régénération recyclé et un second flux de régénération non recyclé, caractérisé par le fait que le flux de régénération recyclé sortant du ou des adsorbants en phase de régénération est renvoyé, directement ou indirectement, vers le compresseur C de l'étape (b), sans compression intermédiaire de sorte qu'un seul compresseur C assure à la fois la compression du perméat enrichi en hydrogène de

[Suite sur la page suivante]

WO 2008/017781 A2



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.

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

PROCEDE DE PURIFICATION D'HYDROGENE

La présente invention concerne un nouveau procédé de purification d'hydrogène à partir d'un mélange gazeux contenant une fraction relativement faible en hydrogène, et une installation permettant de mettre en œuvre un tel procédé.

Dans la perspective d'un développement durable et de l'épuisement des réserves de combustibles fossiles, l'hydrogène est sans aucun doute amené à jouer dans les décennies à venir un rôle de plus en plus important en tant que combustible « propre ». Sa combustion génère en effet uniquement de l'eau et ne participe ainsi pas à l'augmentation de l'effet de serre.

Le stockage et le transport de l'hydrogène pur, sous une forme comprimée ou liquéfiée par refroidissement, posent toutefois d'importants problèmes de sécurité et de coût. L'idée a ainsi émergé de mettre à profit des réseaux de transport de gaz existants, tels que les réseaux de transport et de distribution de gaz naturel, pour acheminer à un moindre coût et avec un risque de sécurité réduit l'hydrogène jusqu'aux équipements consommateurs d'hydrogène tels que des piles à combustibles fixes ou des stations de rechargement de véhicules fonctionnant avec des piles à combustible, des turbines hydrogène ou des moteurs thermiques adaptés à la combustion hydrogène. Il a ainsi été envisagé de mélanger le gaz naturel avec un certain pourcentage d'hydrogène, de transporter le mélange gazeux enrichi en hydrogène dans le système de transport du gaz naturel et d'extraire

l'hydrogène du mélange sur le site même de son utilisation.

Dans la plupart des pays, la teneur en hydrogène que l'on peut ainsi envisager de transporter avec le réseau de transport de gaz naturel préexistant ne dépasse 5 toutefois pas 10 à 20 %. En effet, l'hydrogène présentant un pouvoir calorifique significativement inférieur à celui du gaz naturel, sa présence diminue le pouvoir calorifique global du mélange combustible (gaz naturel + 10 hydrogène) qui, au dessus d'une certaine teneur en hydrogène, devient inutilisable dans la plupart des dispositifs de combustion (brûleurs) dimensionnés pour un emploi en gaz naturel. On est ainsi confronté au problème de trouver un système pour extraire efficacement de 15 l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux dans lequel il est présent à des teneurs relativement faibles, ne dépassant généralement pas 10 à 20 %.

Parmi les différents systèmes de purification d'hydrogène connus et utilisés couramment, aucun n'est 20 capable de fournir en une seule étape de purification et avec un rendement satisfaisant de l'hydrogène pur à partir d'un mélange gazeux contenant moins de 20 % d'hydrogène :

Les membranes de perméation sélective permettent 25 de séparer l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux grâce à la perméation préférentielle de ce gaz par rapport à d'autres. La force motrice de cette perméation sélective est la différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane. La pureté de l'hydrogène obtenu 30 dépend de la sélectivité du matériau filtrant ainsi que de la surface membranaire mise en œuvre par unité de

volume de gaz à purifier. Malgré les sélectivités élevées des matériaux actuellement disponibles, de l'ordre de 225 (H_2/CH_4) pour une membrane en polyaramide MEDAL[®], il est actuellement impossible d'atteindre, avec un coût acceptable et en une seule étape de filtration, des degrés de pureté souhaités, supérieurs à 99 %, en partant d'un mélange gazeux contenant de l'ordre de 10 à 20 % d'hydrogène.

Pour des opérations de séparation de gaz où un système membranaire à étage unique ne permet pas l'obtention d'un produit gazeux suffisamment pur, des systèmes membranaires à étages multiples ont été proposés. Le brevet US 4 264 338 par exemple divulgue un système de purification d'hydrogène par filtration membranaire à deux étages dans lequel le perméat, enrichi par passage à travers une première membrane, est envoyé après compression, vers une deuxième membrane. Ce document indique toutefois qu'un tel système à deux étages est incapable de fournir un produit suffisamment pur. Il est également souligné dans ce document que l'utilisation d'un étage de filtration membranaire additionnel impliquerait une augmentation des coûts d'investissement et de fonctionnement du système, liés notamment à la nécessité d'un compresseur supplémentaire, qui le rendrait peu rentable.

Une autre technique de purification d'hydrogène largement utilisée est l'adsorption par modulation de pression (PSA, *pressure swing adsorption*). Cette technique permet la production d'hydrogène pratiquement pur (pureté supérieure à 99,9 %) sous pression à partir d'un mélange gazeux ayant une teneur en hydrogène

relativement élevée, généralement supérieure à environ 50 %.

Il a déjà été proposé dans le brevet US 4 690 695 de combiner la technique de filtration membranaire avec
5 l'adsorption par modulation de pression (PSA). Dans le procédé de séparation de gaz divulgué dans ce document, un premier mélange gazeux, relativement pauvre en hydrogène, est d'abord enrichi en hydrogène par une première étape de filtration membranaire sélective. Le
10 perméat obtenu, à faible pression, est ensuite comprimé à l'aide d'un premier compresseur, et envoyé vers un dispositif PSA qui fournit en sortie de l'hydrogène pur à plus de 99,9 %. Une partie du gaz de régénération sortant du dispositif PSA est recyclée, après une deuxième étape
15 de compression au moyen d'un deuxième compresseur, vers l'étape de filtration membranaire initiale. Le système décrit dans ce document nécessite par conséquent au moins deux compresseurs, le premier assurant la compression du perméat sortant de l'étape de filtration membranaire
20 avant l'entrée dans le dispositif PSA et le deuxième servant à comprimer les gaz de régénération avant recyclage vers l'étape de filtration membranaire. Les auteurs de ce document envisagent certes une variante du procédé où le premier compresseur serait absent et où le perméat, obtenu à une pression relativement plus élevée
25 que dans le procédé à deux compresseurs, serait envoyé directement vers le dispositif PSA sans compression intermédiaire. Il est toutefois souligné dans ce document que dans un tel système combiné sans compression
30 intermédiaire, l'efficacité de l'étape de filtration membranaire se trouverait considérablement réduite du

fait de la diminution de la différence de pression partielle du gaz à purifier.

L'objectif de la présente invention a été d'améliorer un système combiné de purification d'hydrogène tel que décrit dans US 4 690 695 utilisant l'association d'une étape de filtration membranaire et d'une étape de PSA, et prévoyant le recyclage d'au moins un flux des deux flux de régénération rejeté par le dispositif PSA.

Selon une possibilité, l'étape de PSA comprend la mise en œuvre d'un PSA, à pression de régénération plus élevée, générant deux flux de régénération de teneurs différentes où au moins des deux flux de régénération est recyclé au sein du système de purification.

L'amélioration visée consiste à supprimer la nécessité d'au moins deux compresseurs et à réussir à faire fonctionner un tel système combiné avec un seul compresseur sans pour autant réduire l'efficacité de l'étape de filtration membranaire, autrement dit sans réduire la différence de pression partielle d'hydrogène de part et d'autre de la membrane.

Cet objectif est atteint grâce à un procédé de purification d'hydrogène dans lequel un seul compresseur assure à la fois la compression du perméat enrichi en hydrogène entre l'étape de filtration membranaire et l'étape de PSA et la compression du gaz de régénération sortant du dispositif PSA avant recyclage. L'unique compresseur assure à la fois la compression du perméat enrichi en hydrogène et la compression d'un des deux flux de régénération sortant du dispositif PSA avant recyclage. Dans le procédé de la présente invention, le

recyclage du gaz de régénération se fait non pas, comme dans US 4 690 695, par mélange avec la charge gazeuse initiale en amont de l'étape de filtration, mais soit par réintroduction directe dans le dispositif PSA ou bien par utilisation d'un des deux flux de régénération en tant que gaz de balayage tangentiel dans l'étape de filtration membranaire.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de purification d'hydrogène gazeux à partir d'un mélange gazeux, ledit procédé comprenant

- (a) une étape d'enrichissement du mélange gazeux en hydrogène comprenant le passage dudit mélange à une haute pression P_1 à travers une membrane de perméation sélective, ladite étape fournissant un perméat gazeux à faible pression P_2 enrichi en hydrogène, et un rétentat appauvri en hydrogène à une pression essentiellement égale à P_1 ,
- (b) la compression, à l'aide d'un compresseur C , du perméat gazeux enrichi en hydrogène issu de l'étape (a) jusqu'à une haute pression P_3 ,
- (c) une étape de purification d'hydrogène à partir du perméat gazeux enrichi en hydrogène comprimé de l'étape (d), par un procédé d'adsorption par modulation de pression (PSA) dans lequel on utilise un ou plusieurs adsorbants qui suivent chacun en décalage un cycle où se succèdent (i) une phase d'adsorption à la haute pression du cycle, essentiellement égale à P_3 , et (ii) une phase de régénération, produisant deux flux de régénération : un premier flux de régénération recyclé et un second flux de régénération non recyclé,

caractérisé par le fait qu'un de deux flux de régénération sortant du ou des adsorbateurs en phase de régénération est renvoyé, directement ou indirectement, vers le compresseur C de l'étape (b), est comprimé
5 jusqu'à la pression P3 puis recyclé vers le ou les adsorbateurs, le flux de régénération recyclé étant renvoyé vers le compresseur C de l'étape (b) sans compression intermédiaire de sorte qu'un seul compresseur C assure à la fois la compression du perméat enrichi en hydrogène de
10 l'étape (a) et la compression du gaz de régénération recyclé sortant de l'étape (c) du purification d'hydrogène par adsorption par modulation de pression (PSA).

Selon une particularité possible, lors de l'étape
15 (c) de purification il y a éventuellement également purification d'une seconde charge extérieure par le procédé d'absorption par modulation de pression (PSA).

Bien que le procédé de la présente invention puisse servir en principe pour purifier de l'hydrogène à
20 partir d'un mélange gazeux ayant n'importe quelle teneur en hydrogène, il est particulièrement utile pour des mélanges gazeux contenant moins de 30 % en volume, de préférence moins de 20 % en volume d'hydrogène, en particulier moins de 10 % en volume d'hydrogène. Il
25 s'agit de manière particulièrement avantageuse de gaz naturel préalablement enrichi en hydrogène, ayant une teneur en hydrogène inférieure ou égale à 30 % en volume, de préférence inférieure à 20 % en volume, en particulier inférieure ou égale à 10 % en volume.

30 L'étape (a) d'enrichissement du mélange gazeux en hydrogène peut en principe être mise en œuvre avec

n'importe quel type de membrane de séparation de gaz présentant une sélectivité suffisante pour l'hydrogène par rapport aux autres composants du mélange gazeux. On peut citer à titre d'exemple des membranes en polyaramide ou polyimide commercialisées par la Demanderesse sous la dénomination MEDAL[®]. Ces membranes se présentent généralement en forme de fibres creuses assemblées en parallèle en modules de plusieurs centaines de fibres. On peut toutefois également envisager l'emploi de membranes de conception spiralée, dans laquelle des feuilles membranaires planes et divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur central. Ces membranes spiralées sont toutefois généralement moins performantes que les membranes de type fibres creuses.

Des membranes céramiques de purification d'hydrogène, telles que décrites par exemple dans la demande de brevet US2005/0252853, pourraient également remplacer les membranes polymères en polyaramide ou polyimide.

Comme expliqué en introduction, l'efficacité de la première étape d'enrichissement en hydrogène du mélange gazeux dépend avant tout de la différence de pression partielle de l'hydrogène de part et d'autre de la membrane. La pression d'entrée du mélange gazeux dans le dispositif de filtration membranaire est par conséquent avantageusement la plus élevée possible et n'est limitée vers le haut que par la résistance mécanique de la membrane utilisée. De préférence, la pression P1 du mélange gazeux entrant en étape d'enrichissement (a) est

comprise entre 15 et 120 bars, de préférence entre 30 et 80 bars.

Pour les mêmes raisons, la pression du perméat enrichi en hydrogène, récupéré en sortie de la membrane est de préférence la plus faible possible et est généralement comprise entre 1,5 et 6 bars, de préférence entre 2 et 4 bars.

Une autre façon d'augmenter la différence de pression partielle en hydrogène entre les deux côtés de la membrane consiste à soumettre la surface de la membrane, du côté perméat, à un balayage tangentiel par un gaz de balayage plus pauvre en hydrogène que le perméat. Un tel gaz pauvre en hydrogène est disponible sous la forme de la partie recyclée du flux de régénération. Par conséquent, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le flux de régénération sortant du ou des adsorbants, n'est pas recyclé directement vers les étapes de compression et de PSA, mais est utilisé, avant d'être renvoyé vers le compresseur C de l'étape (b), pour former un courant gazeux de balayage tangentiel de la surface de la membrane du côté perméat de celle-ci

Ce mode de réalisation sera décrit plus en détail ci-après en référence à la Figure 2.

Lorsque le flux de régénération sortant du ou des adsorbants PSA est recyclé directement vers l'étape de PSA, sans servir de gaz de balayage pour l'étape membranaire, il est mélangé avec le perméat sortant de l'étape de filtration, puis le mélange est comprimé par le compresseur C.

Le compresseur C utilisé dans le procédé de la présente invention comprime au moins le perméat sortant de l'étape de filtration, mélangé au gaz de balayage ou au gaz de régénération recyclé du dispositif PSA, jusqu'à
5 la pression haute du cycle PSA (P3). Cette pression haute du cycle PSA est de préférence comprise entre 20 et 60 bars. La basse pression du cycle PSA (P4) est avantageusement comprise entre 1,5 et 6 bars, de préférence entre 3 et 6 bars. Lorsque la basse pression
10 du cycle PSA est comprise dans cette dernière fourchette de valeurs, la pression du flux de régénération non recyclé est d'environ 2,5 à 9 bars et il est alors possible d'envoyer cette partie non recyclée directement et sans compression préalable vers un réseau de
15 distribution de gaz naturel qui fonctionne classiquement dans cette gamme de pression.

Le procédé de purification d'hydrogène de la présente invention est ainsi particulièrement bien adapté pour extraire de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux
20 circulant dans un réseau de transport de gaz naturel.

Dans le cas d'une installation de purification d'hydrogène centralisée d'une grande ville par exemple, le mélange gazeux à purifier peut être prélevé directement dans le réseau de transport de gaz naturel
25 d'une ville à la pression P1, par exemple égale à 50 bars. Aucune compression préalable n'est nécessaire. Le mélange gazeux prélevé alimente la première étape (a) d'enrichissement en hydrogène et le rétentat appauvri en hydrogène sortant de l'étape (a) à une pression
30 essentiellement égale à P1 peut être renvoyé vers ledit réseau de transport de gaz naturel sans qu'il soit

nécessaire de le comprimer. Ce qui précède s'applique pareillement à une station individuelle de purification d'hydrogène d'une ville recevant le gaz naturel à une pression inférieure, par exemple égale à 20 bars.

5 Dans les deux cas, le procédé de la présente invention émet comme seul rejet gazeux le gaz de régénération non recyclé qui, lorsqu'il est récupéré à une pression suffisamment élevée, comprise par exemple entre 3 et 6 bars, peut être directement réinjecté dans
10 le réseau de distribution de gaz naturel de la ville. Le procédé de la présente invention peut ainsi fonctionner sans utiliser d'autres compresseurs que le compresseur C de l'étape (b) qui sert à la fois à la compression du perméat de l'étape (a) et à la compression du flux de
15 recyclage du gaz de régénération sortant de l'étape de PSA.

 Lorsqu'aucun réseau de distribution de gaz naturel n'est disponible pour le renvoi du flux de régénération non recyclé, celui-ci peut par exemple servir de
20 combustible ou bien il peut être envisagé de le réintroduire dans le réseau de transport de gaz naturel alimentant le procédé de purification de la présente invention. Dans ce dernier cas, il est bien entendu nécessaire de prévoir un deuxième compresseur pour
25 comprimer le flux de régénération non recyclé jusqu'à la pression P1 du réseau de transport de gaz naturel. Ce compresseur supplémentaire sera moins coûteux que dans les systèmes de l'art antérieur du fait d'une pression d'aspiration plus élevée et d'un ratio de compression
30 moindre, diminuant la puissance installée.

L'étape (c) de purification d'hydrogène par adsorption par modulation de pression avec recyclage d'au moins un des deux flux de régénération est connue en tant que telle et est décrite en détail dans la demande internationale WO 03/070358 de la Demanderesse. Toutes les variantes et modes de réalisation préférés du procédé décrit dans ce document peuvent en principe être appliqués au procédé de la présente invention.

Ainsi, une charge complémentaire, dite charge extérieure, non issue de l'étape (a), contenant au moins 40% volumique d'hydrogène et pouvant provenir par exemple, d'un procédé de reformage, d'un procédé d'oxydation partielle ou de gazéification, pourra être également purifié par le procédé PSA de l'étape (c). Ainsi le PSA considéré pourra être un PSA à deux charges d'alimentation dissociées (charge extérieure et perméat/recyclage après compression) ou un PSA à une seule charge après mélange au perméat/recyclage d'une charge extérieure, avant ou après le compresseur C.

La phase de régénération de l'étape (c) comprend ainsi de préférence une étape de dépressurisation jusqu'à une pression basse P4 du cycle comportant une sous-étape de dépressurisation à co-courant, une étape d'éluion à la pression basse P4 du cycle, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle, essentiellement égale à P3.

Dans un mode de réalisation du procédé de la présente invention, l'étape de dépressurisation jusqu'à la basse pression P4 du cycle comporte, après la sous-étape de dépressurisation à co-courant, une autre sous-étape de dépressurisation à contre-courant générant un

gaz de régénération relativement plus pauvre en hydrogène que l'étape d'élution suivante. Le flux de régénération recyclé vers le compresseur C sera relativement riche en hydrogène et sera majoritairement issu d'un ou de plusieurs adsorbants en étape d'élution.

C'est-à-dire qu'une étape de régénération par dépressurisation à contre courant peut aussi alimenter partiellement le flux de régénération recyclé.

L'invention a également pour objet une installation de purification d'hydrogène permettant de mettre en œuvre le procédé de purification décrit ci-dessus. Cette installation comprend,

- un module de filtration à membrane de perméation sélective, alimenté par un mélange de gaz naturel contenant de l'hydrogène, et
- un dispositif de purification d'hydrogène de type PSA, situé en aval du module de filtration, générant un flux d'hydrogène pur et deux flux de régénération, éventuellement de teneurs différentes,
- un compresseur C, situé entre le module de filtration et le dispositif PSA, ledit compresseur C servant à la fois à comprimer le perméat sortant du module de filtration et à comprimer un des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification d'hydrogène de type PSA, le un(8) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification de type PSA (3) étant recyclé via une ligne (8, 11) dépourvue de compresseur de sorte que l'un (8) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification de type PSA (3) est comprimé uniquement par

ledit compresseur C (4) situé entre le module de filtration (2) et le dispositif PSA.

5 Ce compresseur pourra également, éventuellement, comprimer une charge extérieure de pression inférieure à P3 avant envoi au PSA.

10 Cette installation est avantageusement reliée à un réseau de transport de gaz naturel dans lequel elle puise le mélange de gaz naturel contenant de l'hydrogène à purifier, de préférence à une pression comprise entre 15 et 120 bars. Elle est également de préférence reliée à un réseau de distribution de gaz naturel, véhiculant du gaz naturel à une pression comprise classiquement entre 3 et 6 bars, dans lequel elle rejette le flux de régénération sortant du dispositif de purification d'hydrogène de type PSA qui n'est pas recyclé vers l'entrée du compresseur C ou vers le module de filtration.

20 Pour des raisons évidentes de réduction des coûts d'investissement et de fonctionnement, cette installation fonctionne de préférence avec le seul compresseur C, situé entre le module de filtration et l'unité PSA et ne comporte pas d'autres compresseurs que celui-ci

L'invention est à présent décrite plus en détail à l'aide de la description de deux modes de réalisation représentés schématiquement sur les figures 1 et 2.

25 La figure 1 représente une installation de purification d'hydrogène à partir d'un mélange gazeux circulant dans un réseau de transport de gaz naturel. Le gaz naturel enrichi en hydrogène est prélevé par la ligne 5 dans le réseau de transport de gaz naturel 1, par exemple à une pression P1 de 50 bars. Le gaz naturel est filtré dans un module de filtration 2 contenant une

30

pluralité de membranes de perméation sélective. Le rétentat, appauvri en hydrogène, sortant du module de filtration 2 essentiellement à une pression égale à P1, est renvoyé directement vers le réseau de transport de gaz naturel 1 par la ligne 6. Le perméat, enrichi en hydrogène, quitte le module de filtration 2 à faible pression P2 par la ligne 7 et est comprimé par le compresseur 4 jusqu'à une pression P3 suffisante pour l'étape d'adsorption par modulation de pression (PSA) qui a lieu dans l'unité PSA 3. Cette unité PSA produit un flux d'hydrogène pur, à une pression essentiellement égale à P3, un premier flux partiel de régénération, relativement riche en hydrogène, qui est recyclé par la ligne 8 vers la ligne 7 où il est mélangé avec le perméat provenant du module de filtration 2, puis comprimé par le compresseur 4 avant d'être renvoyé vers l'unité PSA 3, et enfin un deuxième flux partiel de régénération relativement plus pauvre en hydrogène que le premier flux partiel de régénération. Ce deuxième flux de régénération quitte l'unité PSA 3 par la ligne 9 à une pression suffisante, de l'ordre de 3 à 6 bars, pour être injecté sans compression supplémentaire dans le réseau de distribution de gaz naturel 10 de la ville.

Dans une variante de l'installation représentée sur la Figure 1, une ligne 11 prélève une partie du flux de régénération non recyclé destiné à être envoyé par la ligne 9 vers le réseau de distribution de gaz naturel 10. Cette partie prélevée est envoyée vers le module de filtration 2 où elle est utilisée pour créer un courant de balayage tangentiel au niveau de la surface côté perméat des membranes de perméation sélective. Pour que

ce mode de réalisation puisse fonctionner dans de bonnes conditions, il est recommandé de faire fonctionner l'unité PSA de telle manière que le flux de régénération 9 ait une pression de sortie de PSA supérieure à la
5 pression de sortie de PSA du flux de régénération 8. Cette différence de pression est nécessaire pour compenser la perte de charge entre la pression de la ligne 11 à l'entrée du module de filtration 2 et la pression du perméat 7 en sortie du module de filtration
10 2, égale à la pression du flux de régénération 8. La différence de pression entre les lignes 8 et 9 est de préférence égale à la perte de charge résultant du passage du flux 11, en tant que gaz de balayage, à travers le module de filtration.

15 La Figure 2 représente un autre mode de réalisation du procédé de la présente invention qui est identique à celui représenté dans la Figure 1 à ceci près que le premier flux de régénération sortant de l'unité PSA 3 par la ligne 8 n'est pas mélangé immédiatement avec
20 le perméat sortant du module de filtration 2 pour être comprimé et renvoyé vers l'unité PSA, mais est d'abord recyclé vers le module de filtration 2 où il est utilisé pour créer un courant de balayage tangentiel au niveau de la surface côté perméat des membranes de perméation
25 sélective du module de filtration 2. Etant donné que le premier flux partiel de régénération a une teneur en hydrogène inférieure à celle du perméat, cette variante du recyclage augmente la différence de pression partielle d'hydrogène de part et d'autre de la membrane de
30 perméation sélective et améliore ainsi l'efficacité de cette étape de filtration.

La présente invention est a présent illustrée à l'aide de deux exemples d'application qui correspondent aux modes de réalisation représentés respectivement sur les Figures 1 et 2.

Exemple 1

Cet exemple illustre un procédé de purification d'hydrogène à partir d'un réseau de transport de gaz naturel véhiculant un mélange de gaz naturel et d'hydrogène (10 % en volume) à une pression de 50 bars avec un recyclage direct d'une partie du flux de régénération de l'unité PSA.

L'installation comprend 346 modules de 12 pouces de fibres creuses en polyaramide MEDAL[®], un compresseur de 3,3 mégawatts et une unité de PSA à 6 adsorbants de 28,4 m³ chacun environ.

Le tableau 1 ci-dessous montre les caractéristiques physico-chimiques du gaz naturel enrichi en H₂ à purifier, du rétentat appauvri en H₂ obtenu en sortie du module de filtration et du perméat enrichi en H₂.

Tableau 1

	Gaz naturel enrichi en H ₂ à purifier	Rétentat appauvri en H ₂	Perméat enrichi en H ₂
T (°C)	70	70,01	70,01
P (bars abs.)	50	49,77	4,00
Q (Nm ³ /h)	912804	879429	33375
Q (kg/h)	677721	668210	9511
H ₂	10,00 %	7,4 %	78,9 %

CH ₄	79,4 %	81,8 %	15,3 %
C ₂	4,0 %	4,1 %	0,5 %
C ₃	2,0 %	2,1 %	0,2 %
C ₄	0,4 %	0,4 %	0,0 %
N ₂	2,9 %	3,0 %	0,9 %
CO ₂	1,3 %	1,2 %	4,1 %

En sortie du module de filtration membranaire, on obtient ainsi un rétentat appauvri en hydrogène (7,4 %) dont la pression est essentiellement égale à celle du mélange gazeux prélevé dans le réseau de transport de gaz naturel, et un perméat fortement enrichi en hydrogène (78,9 %) à faible pression (4 bars).

Ce perméat est ensuite mélangé avec la partie recyclé du flux de régénération de l'unité PSA, le mélange est comprimé par le compresseur jusqu'à une pression de 21 bars, et envoyé vers l'unité PSA en vue de l'obtention d'un flux d'hydrogène pur.

Le tableau 2 montre les caractéristiques physico-chimiques des différents flux gazeux impliqués dans cette deuxième étape du procédé de l'invention :

- (a) Perméat sortant de l'unité de filtration
- (b) Flux de régénération recyclé de l'unité PSA
- (c) Mélange de (a) et (b) après compression
- (d) Flux de régénération non recyclé
- (e) Flux d'hydrogène pur

Tableau 2

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
T (°C)	30	30	30	25	35
P (bars abs.)	4	4	21	4	20

Q (Nm ³ /h)	33375	11833	45207	10061	23314
Q (kg/h)	9511	4600	14111	7436	2075
H ₂	78,9 %	59,32 %	73,8 %	30,0 %	100 %
CH ₄	15,3 %	35,57 %	20,6 %	50,8 %	0,0 %
C ₂	0,5 %	0,36 %	0,5 %	1,8 %	0,0 %
C ₃	0,2 %	0,23 %	0,2 %	0,8 %	0,0 %
C ₄	0,0 %	0,06 %	0,1 %	0,2 %	0,0 %
N ₂	0,9 %	2,29 %	1,2 %	2,9 %	0,0 %
CO ₂	4,1 %	2,17 %	3,6 %	13,6 %	0,0 %

On obtient ainsi un flux d'hydrogène pur (e) de 2075 kg/h sous une pression de 20 bars. Le flux de régénération non recyclé (d) est à une pression de 4 bars suffisamment élevée pour permettre sa réinjection dans le réseau de distribution du gaz naturel. Le rendement global en hydrogène du procédé est de 25,5 %. Le coût énergétique de la séparation est égal à 4,6 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène purifié si l'on ne tient pas compte de la diminution de pression entre le gaz initial (50 bars) et le gaz produit (20 bars). Toutefois, même en tenant compte de cette chute de pression, le coût énergétique de la séparation ne dépasse pas 7,8 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène ce qui est une valeur tout à fait intéressante.

Exemple 2

Cet exemple illustre un procédé de purification d'hydrogène à partir d'un réseau de transport de gaz naturel véhiculant un mélange de gaz naturel et d'hydrogène (10 % en volume) à une pression de 50 bars, avec utilisation d'une partie du flux de régénération en

tant que gaz de balayage du côté perméat de la membrane de séparation.

L'installation comprend 200 modules de 12 pouces de fibres creuses en polyaramide MEDAL[®], un compresseur de 4,1 mégawatts et une unité de PSA à 6 adsorbants de 27,1 m³ chacun environ.

Le tableau 3 ci-dessous montre les caractéristiques physico-chimiques des différents flux gazeux impliqués dans cette étape de filtration membranaire, à savoir :

- (a) gaz naturel/H₂ à purifier
- (b) rétentat appauvri en H₂
- (c) gaz de balayage (flux de régénération de l'unité PSA)
- (d) perméat sortant du module de filtration (mélange du perméat de diffusion (79,9 % H₂) et du gaz de balayage())

Tableau 3

	(a)	(b)	(c)	(d)
T (°C)	70	70	70	70
P (bars abs.)	50	49,65	4,23	2,45
Q (Nm ³ /h)	1198326	1132582	11128	44000
Q (kg/h)	889710	871862	4030	12954
H ₂	10,00 %	5,9 %	62,88 %	75,59 %
CH ₄	79,4 %	83,14 %	32,60 %	19,39 %
C ₂	4,0 %	4,2 %	0,33 %	0,48 %
C ₃	2,0 %	2,1 %	0,22 %	0,24 %
C ₄	0,4 %	0,42 %	0,06 %	0,05 %
N ₂	2,9 %	3,02 %	2,09 %	1,16 %

CO₂ 1,3 % 1,17 % 1,83 % 3,09 %

Le perméat (d) sortant du module de filtration est à une pression de 2,45 bars, inférieure à la pression du perméat de l'exemple 1, et a une teneur en hydrogène de 75,6 %, inférieure à celle du perméat de l'exemple 1. La diminution de la pression partielle d'hydrogène qui en résulte se traduit par une meilleure efficacité de cette étape de filtration.

Le perméat (d) est comprimé puis envoyé vers l'unité PSA. Le tableau 4 ci-dessus montre les caractéristiques physicochimiques des différents flux impliqués dans cette étape de PSA, à savoir

- (a) Perméat comprimé avant l'entrée dans l'unité PSA
- (b) Flux de régénération recyclé (gaz de balayage)
- (c) Flux de régénération non recyclé
- (d) Flux d'hydrogène pur

Tableau 4

	(a)	(b)	(c)	(d)
T(°C)	30	30	25	35
P(bars abs.)	21	2,45	4	20
Q (Nm ³ /h)	44000	11127	9625	23248
Q (kg/h)	12954	4013	6873	2069
H ₂	75,6 %	62,90 %	31,3 %	100 %
CH ₄	19,4 %	32,58 %	51,0 %	0 %
C ₂	0,5 %	0,33 %	1,8 %	0 %
C ₃	0,2 %	0,22 %	0,8 %	0 %
C ₄	0,0 %	0,06 %	0,2 %	0 %
N ₂	1,2 %	2,08 %	2,9 %	0 %
CO ₂	3,1 %	1,84 %	12,0 %	0 %

On obtient ainsi un flux d'hydrogène pur de 2069 kg/h sous une pression de 20 bars. Le flux de régénération non recyclé (c) est à une pression de 4 bars

5 suffisamment élevée pour permettre sa réinjection dans le réseau de distribution du gaz naturel. Le rendement global en hydrogène du procédé est de 38,8 %. Le coût énergétique de la séparation est égal à 5,9 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène purifié si l'on ne tient pas

10 compte de la diminution de pression entre le gaz initial (50 bars) et le gaz produit (20 bars). Toutefois, même en tenant compte de cette chute de pression, le coût énergétique de la séparation ne dépasse pas environ 9 % du pouvoir calorifique de l'hydrogène ce qui est une

15 valeur tout à fait acceptable proche de celle de l'exemple 1. Toutefois, pour obtenir ces résultats on n'a utilisé que 200 modules de filtration au lieu des 346 de l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'hydrogène gazeux à partir d'un mélange gazeux, ledit procédé comprenant

(a) une étape d'enrichissement du mélange gazeux en hydrogène comprenant le passage dudit mélange à une haute pression P1 à travers une membrane de perméation sélective, ladite étape fournissant un perméat gazeux à faible pression P2 enrichi en hydrogène, et un rétentat appauvri en hydrogène à une pression essentiellement égale à P1,

(b) la compression, à l'aide d'un compresseur C, du perméat gazeux enrichi en hydrogène issu de l'étape (a) jusqu'à une haute pression P3,

(c) une étape de purification d'hydrogène à partir du perméat gazeux enrichi en hydrogène comprimé, par un procédé d'adsorption par modulation de pression (PSA) dans lequel on utilise un ou plusieurs adsorbants qui suivent chacun en décalage un cycle où se succèdent une phase d'adsorption à la haute pression du cycle, essentiellement égale à P3, et une phase de régénération, produisant deux flux de régénération : un premier flux de régénération recyclé et un second flux de régénération non recyclé, caractérisé par le fait que le flux de régénération recyclé sortant du ou des adsorbants en phase de régénération est renvoyé, directement ou indirectement, vers le compresseur C de l'étape (b), est comprimé jusqu'à la pression P3 puis recyclé vers le ou les adsorbants, le flux de régénération recyclé étant renvoyé vers le compresseur C de l'étape (b) sans compression intermédiaire de sorte qu'un seul compresseur C assure à

la fois la compression du perméat enrichi en hydrogène de l'étape (a) et la compression du gaz de régénération recyclé sortant de l'étape (c) du purification d'hydrogène par adsorption par modulation de pression (PSA).

5 2. Procédé de purification d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le flux de régénération recyclé, avant d'être renvoyé vers le compresseur C de l'étape (b), est utilisé pour former un courant gazeux de balayage tangentiel de la surface de la
10 membrane du côté perméat de celle-ci.

 3. Procédé de purification d'hydrogène selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'une partie du flux de régénération non recyclé est prélevée et envoyée vers le module de filtration où elle est utilisée
15 pour créer un courant de balayage tangentiel au niveau de la surface côté perméat des membranes de perméation sélective.

 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier
20 flux partiel de gaz de régénération recyclé est relativement plus riche en hydrogène que le second flux partiel de gaz de régénération non recyclé (ou gaz résiduaire).

 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en
25 ce que la phase de régénération de l'étape (c) comprend une étape de dépressurisation jusqu'à une pression basse P4 du cycle comportant une première sous-étape de dépressurisation à co-courant, une étape d'éluion à la pression basse P4 du cycle, et une étape de
30 repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle

essentiellement égale à P3, l'étape de dépressurisation jusqu'à la basse pression P4 du cycle comportant, après la première sous-étape de dépressurisation à co-courant, une seconde sous étape de dépressurisation à contre-courant
5 générant un gaz de régénération relativement plus pauvre en hydrogène que l'étape d'élution suivante, le flux de régénération recyclé vers le compresseur C étant relativement riche en hydrogène et majoritairement issu d'un ou de plusieurs adsorbeurs en étape d'élution.

10 6. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la phase de régénération de l'étape (c) comprend une étape de dépressurisation jusqu'à une pression basse P4 du cycle comportant une sous-étape de dépressurisation à co-
15 courant, une étape d'élution à la pression basse P4 du cycle, et une étape de repressurisation jusqu'à la haute pression du cycle, essentiellement égale à P3.

20 7. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pression P1 du mélange gazeux entrant dans l'étape d'enrichissement (a) est comprise entre 15 et 120 bars, de préférence entre 30 et 80 bars.

25 8. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pression P2 du perméat d'hydrogène, récupéré en sortie de la membrane, est comprise entre 1,5 et 6 bars, de préférence entre 2 et 4 bars.

30 9. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange gazeux entrant dans l'étape

d'enrichissement (a) est du gaz naturel préalablement enrichi en hydrogène, ayant une teneur en hydrogène inférieure ou égale à 30 % en volume, de préférence inférieure ou égale à 20 % en volume, et en particulier
5 inférieure ou égale à 10 % en volume.

10. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la haute pression du cycle de PSA, essentiellement égale à P3, est comprise entre 20 et 60
10 bars.

11. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la basse pression P4 du cycle de PSA est comprise entre 1,5 et 6 bars, de préférence entre 3 et 6
15 bars.

12. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange gazeux à purifier est prélevé dans un réseau de transport de gaz naturel à la pression P1 et
20 que le rétentat appauvri en hydrogène sortant de l'étape (a) à une pression essentiellement égale à P1 est renvoyé vers ledit réseau de transport de gaz naturel.

13. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par
25 le fait que le flux de régénération non recyclé sortant du ou des adsorbants en phase de régénération est envoyé vers un réseau de distribution de gaz naturel à une pression comprise entre 2,5 et 9 bars, préférentiellement entre 3 et 6 bars.

14. Procédé de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il n'utilise pas d'autres compresseurs que le compresseur C de l'étape (b).

5 15. Installation de purification d'hydrogène comprenant

- un module de filtration (2) à membrane de perméation sélective, alimenté par un mélange de gaz naturel contenant de l'hydrogène, et

10 - un dispositif de purification d'hydrogène de type PSA (3), situé en aval du module de filtration (2), générant un flux d'hydrogène pur et deux flux de régénération,

- un compresseur C (4), situé entre le module de filtration (2) et le dispositif PSA, ledit compresseur C

15 servant à la fois (i) à comprimer le perméat sortant du module de filtration (2) et (ii) à comprimer un (8) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification d'hydrogène de type PSA (3), le un(8) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification

20 de type PSA (3) étant recyclé via une ligne (8, 11) dépourvue de compresseur de sorte que l'un (8) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification de type PSA (3) est comprimé uniquement par ledit compresseur C (4) situé entre le module de filtration (2)
25 et le dispositif PSA.

16. Installation de purification d'hydrogène selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle est reliée à un réseau de transport de gaz naturel (1) où elle puise le mélange de gaz naturel contenant de l'hydrogène,
30 et à un réseau de distribution de gaz naturel (10) où elle

rejette un (9) des deux flux de régénération sortant du dispositif de purification d'hydrogène de type PSA (3).

17. Installation de purification d'hydrogène selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle ne
5 comporte pas d'autre compresseur que le compresseur C (4).

18. Installation de purification d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'une charge extérieure peut être envoyée en entrée
10 PSA en complément du gaz perméat et de recycle, avec ou sans compression par le compresseur C pour permettre une production complémentaire d'hydrogène.

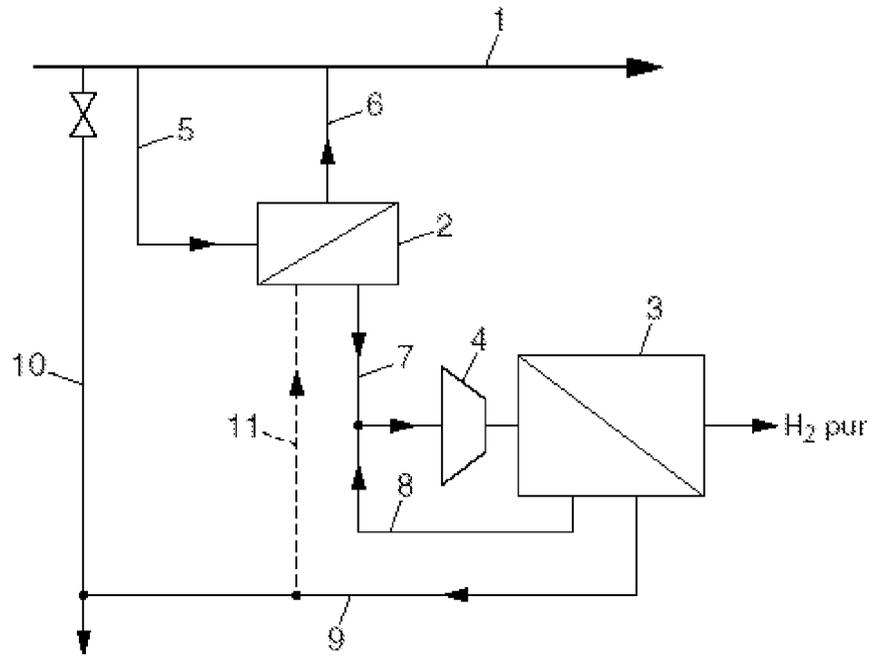


FIG. 1

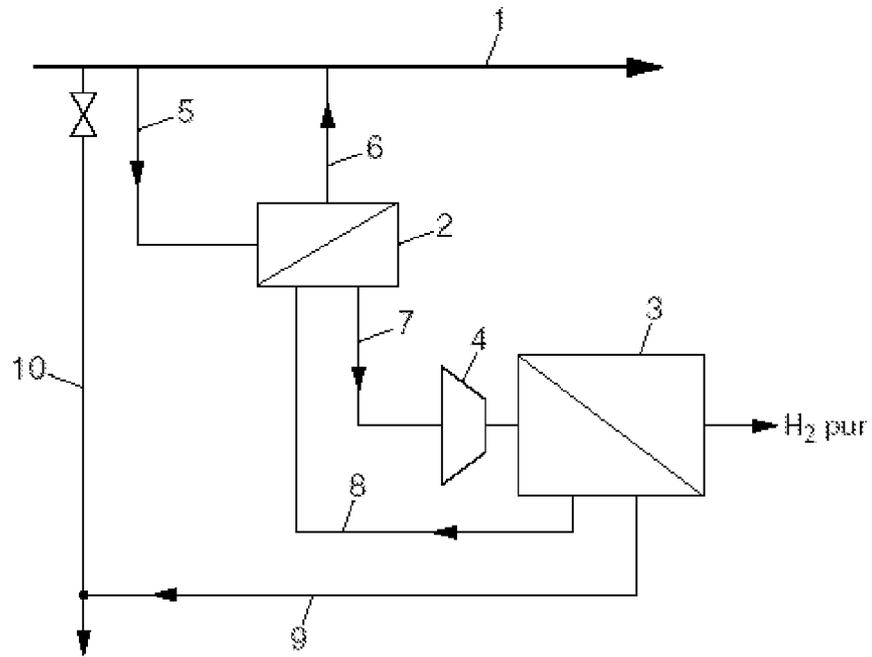


FIG. 2