Innovation, Sciences et Développement économique Canada
Office de la Propriété Intellectuelle du Canada

Innovation, Science and Economic Development Canada
Canadian Intellectual Property Office

CA 2888117 C 2020/06/16

(11)(21) 2 888 117

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/10/31
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2014/06/19
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/06/16
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2015/04/09
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2013/052613
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2014/091098
(30) Priorité/Priority: 2012/12/13 (FR1262002)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 3/48* (2006.01), *C01B 3/56* (2006.01)

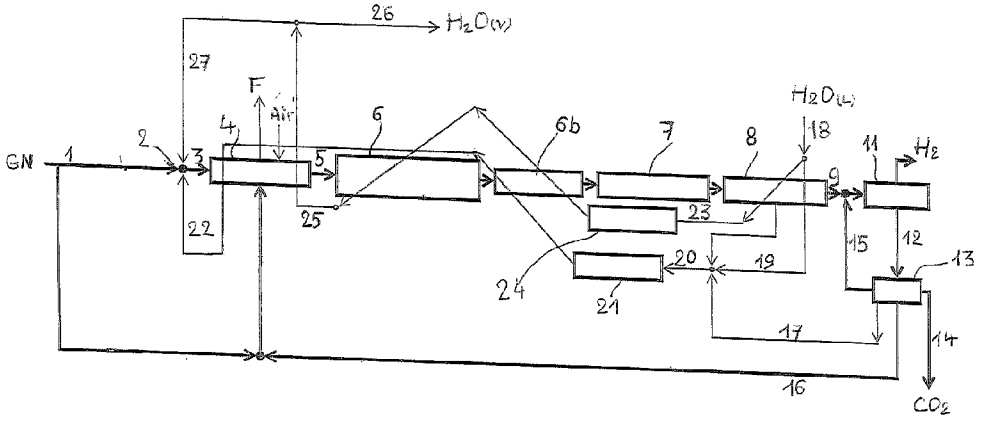
(72) Inventeurs/Inventors:
DARDE, ARTHUR, FR;
LECLERC, MATHIEU, FR;
MOREL, THOMAS, FR

(73) Propriétaire/Owner:
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE D'HYDROCARBURES UTILISANT DE LA VAPEUR, ASSOCIE A UNE CAPTURE DE DIOXYDE DE CARBONE ET A UNE PRODUCTION DE VAPEUR

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION



(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse (essentiellement H 2, CO, mais aussi CO2, vapeur en excès, CH4 résiduel et des impuretés); le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H2 et CO2 par conversion du CO à la vapeur; le gaz de synthèse enrichi est refroidi, les condensats de procédé sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO2 qui est capturé dans une unité CPU de purification de CO2. Les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift sont utilisés dans le procédé pour produire de la vapeur impure alimentant le point de mélange; l'unité CPU produit aussi des condensats de CPU qui sont recyclés pour être traités conjointement avec les condensats de procédé.

(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
19 juin 2014 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/091098 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/48 (2006.01) *C01B 3/56* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052613

(22) Date de dépôt international :
31 octobre 2013 (31.10.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262002 13 décembre 2012 (13.12.2012) FR

(71) Déposant : **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) Inventeurs : **DARDE, Arthur**; 32 boulevard Saint-Marcel, F-75005 Paris (FR). **LECLERC, Mathieu**; 7 rue des Orteaux, F-75020 Paris (FR). **MOREL, Thomas**; 58 rue Pierre Curie, F-94360 Bry sur Marne (FR).

(74) Mandataire : **CONAN, Philippe**; L'air Liquide S.A., 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

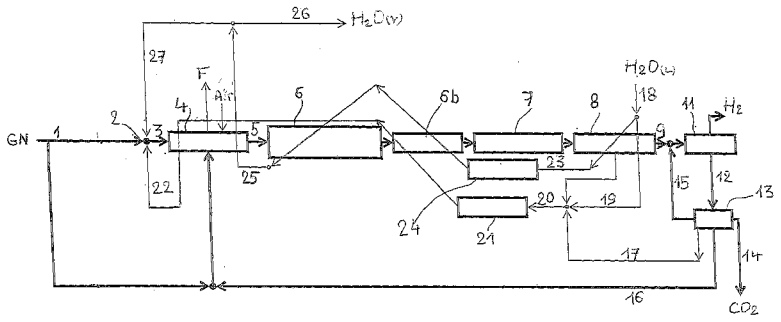
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

(54) **Titre** : PROCÉDÉ POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR REFORMAGE D'HYDROCARBURES UTILISANT DE LA VAPEUR, ASSOCIÉ À UNE CAPTURE DE DIOXYDE DE CARBONE ET À UNE PRODUCTION DE VAPEUR



(57) **Abstract** : The present invention concerns a method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, which involves mixing the hydrocarbons to be reformed with steam in order to produce the feedstock for the reforming, generating a synthesis gas (essentially H_2, CO, but also CO_2, excess steam, residual CH_4 and impurities); the synthesis gas produced is cooled, and enriched with H2 and CO_2 by converting CO with steam; the enriched synthesis gas is cooled, the condensates of the method are separated from the synthesis gas in order to be used in the method, the saturated synthesis gas being treated by adsorption with pressure modulation so as to produce hydrogen and a gaseous effluent containing CO_2 that is captured in a CO_2-purifying CPU unit. The condensates from the cooling of the synthesis gas at the outlet of the shift reactor are used in the method for producing impure steam supplying the mixing point; the CPU unit also produces CPU condensates that are recycled to be treated jointly with the condensates of the method.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/091098 A1

WO 2014/091098 A1

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse (essentiellement H_2, CO, mais aussi CO_2, vapeur en excès, CH_4 résiduel et des impuretés); le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H_2 et CO_2 par conversion du CO à la vapeur; le gaz de synthèse enrichi est refroidi, les condensats de procédé sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO_2 qui est capturé dans une unité CPU de purification de CO_2. Les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift sont utilisés dans le procédé pour produire de la vapeur impure alimentant le point de mélange; l'unité CPU produit aussi des condensats de CPU qui sont recyclés pour être traités conjointement avec les condensats de procédé.

Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur

La présente invention est relative à une production d'hydrogène avec capture de CO_2.

Plus précisément, elle concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, en particulier reformage à la vapeur ainsi que reformage autothermique, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, ainsi que de la vapeur en excès, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés; le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H_2 et CO_2 par conversion du CO à la vapeur (réaction de « shift ») ; le gaz de synthèse enrichi est refroidi par échange de chaleur indirect avec des fluides du procédé de sorte à produire un gaz de synthèse saturé en eau et des condensats de procédé qui sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO_2 qui est capturé dans une unité de purification de CO_2.

Les condensats de procédé - c'est-à-dire les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift – peuvent être utilisés dans le procédé lui-même selon deux modes.

- Le premier mode d'utilisation met en œuvre un stripeur de condensats ; les condensats de procédé sont traités par entrainement à la vapeur dans une colonne appelée stripeur, la vapeur chargée en impuretés en résultant étant recyclée avec un complément de vapeur de haute pureté au point de mélange (en langue anglaise « mixing point ») des hydrocarbures avec la vapeur tandis que les condensats purifiés sont utilisés pour produire de la vapeur de haute pureté via la chaudière de récupération de chaleur (en langue anglaise « waste heat boiler ») du procédé à la fois pour fournir le complément de vapeur pour le point de mélange et pour fournir de la vapeur d'export pure.

- Le second mode d'utilisation des condensats ne fait pas appel à l'entrainement à la vapeur des condensats ; les condensats de procédé sont mélangés avec de l'eau déminéralisée en appoint puis sont vaporisés puis surchauffés dans la chaudière de récupération de chaleur générant ainsi de la vapeur impure pour alimenter le point de mélange en vapeur de procédé ;
  - selon une première variante dans laquelle on souhaite produire de la vapeur d'exportation de haute pureté, celle-ci est traitée dans un circuit – distinct du circuit de production de la vapeur impure - où de l'eau déminéralisée est vaporisée, puis la vapeur est chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé). Elle est envoyée pour partie en complément de vapeur au point de mélange et pour partie exportée ;
  - selon une deuxième variante, mise en œuvre dans le cas où la vapeur d'exportation peut être de la vapeur impure, les condensats de procédé sont mélangés avec la totalité de l'eau déminéralisée, vaporisés conjointement dans la chaudière de récupération de chaleur, la vapeur étant chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé) ; une partie de la vapeur impure générée est envoyée au point de mélange, la vapeur en excès est exportée.

Le terme « vapeur de haute pureté » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie de la vapeur contenant moins de 50 ppmv d'oxygène, 50 ppmv de dioxyde de carbone, 50 ppmv de méthanol, 50 ppmv d'amines et 50 ppmv d'ammoniac.

Le terme « condensats de procédés » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie les condensats constitués par la phase aqueuse obtenue à partir du gaz de synthèse, lors de son refroidissement final à l'issue de l'étape de conversion (shift), et récupérée par séparation.

L'invention s'applique dans le cadre de procédés de reformage à la vapeur, notamment de reformage de méthane à la vapeur grâce à un catalyseur de reformage (en langue anglaise « steam methane reforming » ou SMR) ainsi que dans le cas de procédés couplant le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle des hydrocarbures (procédé de reformage autothermique ou ATR). Dans ce cas, les hydrocarbures sont

mélangés à de la vapeur, puis ils sont partiellement oxydés dans un brûleur produisant ainsi la chaleur nécessaire à la réaction de reformage en même temps qu'un gaz pauvre en hydrogène, ce premier gaz produit est ensuite reformé à la vapeur pour fournir davantage d'hydrogène et du monoxyde de carbone. Dans ces deux cas, le reformage à la vapeur est réalisé grâce à un catalyseur de reformage.

Les procédés de reformage à la vapeur ci-dessus sont utilisés pour produire des gaz de synthèse à partir des charges hydrocarbonées gazeuses, la réaction principale étant la réaction de reformage de méthane à la vapeur ; dans le cas de charges comprenant des hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone, le reformage est précédé d'un pré-reformage, lui aussi à la vapeur dont la fonction essentielle est de transformer les hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone en monoxyde de carbone, hydrogène et méthane. L'obtention de gaz de synthèse (appelé aussi syngas) représente généralement une première étape dans une production finale qui peut être une production d'hydrogène, de CO ou d'un mélange H_2/CO. En fonction de la charge à reformer, de la production finale recherchée et des conditions opératoires appliquées à cet effet, les gaz de synthèse peuvent présenter des compositions différentes, mais se présentent toujours sous la forme d'un mélange contenant principalement de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) et en proportions moindres du dioxyde de carbone (CO_2), mais aussi du méthane (CH_4) n'ayant pas réagi, de la vapeur d'eau en excès et des traces de composés divers, impuretés initialement présentes mais aussi générées lors du reformage, et dues essentiellement à la présence du catalyseur.

Pour une production finale d'hydrogène essentiellement, le gaz de synthèse produit est ensuite traité dans au moins un réacteur où a lieu la réaction de conversion du CO, dit « réacteur de shift » dans lequel le monoxyde de carbone produit lors du reformage est, sous l'action de vapeur d'eau présente dans le gaz de synthèse et en présence d'un catalyseur approprié, essentiellement transformé en hydrogène supplémentaire et en dioxyde de carbone.

Un aspect essentiel des unités de production d'hydrogène est qu'elles présentent une intégration énergétique poussée permettant l'utilisation de la chaleur disponible dans les fluides chauds de l'unité, en particulier pour la production de vapeur, la préchauffe de réactifs ou la préchauffe d'air.

En effet, sortant du reformeur à très haute température comprise entre 800 et 950°C le gaz de synthèse doit être refroidi pour être ensuite transformé. C'est ainsi qu'il

subit un premier refroidissement jusqu'à une température inférieure à 400°C avant de pouvoir entrer dans un réacteur de shift ; le gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift (ou du dernier réacteur de shift) subit de nouveau un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 20 et 60°C, adaptée au traitement aval par adsorption et la vapeur d'eau présente est partiellement condensée. Le gaz de synthèse saturé est séparé de la phase liquide résultant de la condensation qui constitue les « condensats de procédé ».

Ces condensats de procédé qui contiennent essentiellement de l'eau sont récupérés et réutilisés pour produire de la vapeur grâce à de la chaleur provenant du procédé. Toute ou partie de la vapeur ainsi produite, dite vapeur procédé, est mélangée avec la charge destinée à produire le gaz de synthèse dans le reformeur. Cependant, les condensats de procédé contiennent aussi des impuretés dissoutes dans l'eau, ces impuretés dissoutes étaient pour certaines présentes dans les flux alimentant le reformeur, d'autres ont été produites lors du reformage, elles proviennent cependant majoritairement de réactions dans le réacteur de shift, et sont imputables à la présence du catalyseur. Parmi les impuretés présentes dans les condensats de procédé, on trouve ainsi du dioxyde de carbone, du méthanol, de l'ammoniaque, des amines.

Ainsi qu'indiqué ci avant, en fonction du taux d'impuretés dans les condensats de procédé et des spécifications de qualité que la vapeur destinée à l'exportation doit respecter, plusieurs modes d'utilisation de ces condensats de procédé impurs sont possibles.

L'invention concerne plus particulièrement les procédés selon lesquels les condensats de procédé ne sont pas purifiés avant vaporisation. Ainsi, ils sont uniquement désaérés, pompés, préchauffés, vaporisés puis envoyés au moins en partie au point de mélange.

Un second aspect –essentiel lui-aussi- relatif aux installations de production d'hydrogène concerne la capture du CO_2 produit par ces installations. En effet, si dans les décennies précédentes, le dioxyde de carbone était simplement séparé de l'hydrogène et généralement envoyé à l'atmosphère, la mise en évidence du réchauffement climatique et du rôle qu'il y joue a conduit à assurer la capture du CO_2 produit conjointement avec l'hydrogène.

Une installation de production d'hydrogène à échelle industrielle représente une source importante d'émissions de CO_2, et en améliorer à la fois la conception et le fonctionnement dans le but de réduire les émissions de CO_2 d'origine humaine dans

l'atmosphère est donc devenu critique pour les producteurs d'hydrogène. C'est pourquoi des procédés et des technologies ont été développés pour capturer le dioxyde de carbone afin à la fois de réduire les émissions de CO_2 et d'améliorer les installations de production d'hydrogène, en terme de coût et de performance.

Les émissions de dioxyde de carbone des installations de production d'hydrogène peuvent être réduites en utilisant plusieurs techniques de séparation différentes afin d'extraire le CO_2 contenu dans les fumées, le syngas ou les gaz résiduaires issus du procédé. Le CO_2 ainsi capturé peut par la suite être comprimé, transporté et séquestré dans des stockages souterrains, utilisé pour la récupération assistée du pétrole ou à des fins industrielles ou de consommation.

Les techniques mises au point pour la capture du dioxyde de carbone utilisent essentiellement les procédés cryogéniques, membranaires, d'adsorption ou d'absorption physique et/ou chimique ; le choix de la technologie dépend en particulier de la composition du gaz soumis à la capture, mais aussi des coûts de l'électricité, de la vapeur, des coûts d'investissement et des taxes (carbone) appliquées.

L'hydrogène est largement utilisé industriellement et notamment par l'industrie du pétrole et du raffinage pour différents procédés. Lors du reformage à la vapeur, la charge d'hydrocarbures est une charge gazeuse, en général du gaz naturel ou un mélange d'hydrocarbures légers dont le constituant principal est le méthane. Dans la suite de la description, dans un objectif de simplicité, on citera l'exemple du gaz naturel (GN). La charge d'alimentation subit en général un prétraitement destiné à éliminer les sulfures présents pour ne pas empoisonner les catalyseurs qui seront utilisés lors du reformage. La réaction de reformage fortement endothermique se produit à température et pression élevées (800 à 950°C et 13,5 à 55 bara). La chaleur nécessaire à la réaction de reformage du méthane est fournie:

- dans le cas d'un reformage de type reformage de méthane à la vapeur (SMR) par la combustion de gaz combustible - gaz naturel d'alimentation et gaz résiduaire du procédé (en général issu d'un gaz résiduaire de PSA) essentiellement – avec de l'air dans la zone de combustion produisant ainsi des fumées à température très élevée ;
- dans le cas d'un reformage auto thermique (ATR) par l'oxydation partielle de la charge d'alimentation -dans ce cas le gaz résiduaire de PSA est classiquement brûlé pour produire de la vapeur dans une chaudière dédiée.

Le syngas résultant du reformage est lui aussi très chaud, et une partie de la chaleur disponible est utilisée pour chauffer de l'eau de chaudière (appelée en langue anglaise waste heat boiler) afin de produire de la vapeur.

Le syngas refroidi une première fois peut être envoyé à un réacteur pour produire de l'hydrogène additionnel à partir de la conversion en présence d'eau du CO en CO_2. Ce réacteur est dit « réacteur de shift » (aussi identifié en tant que réacteur WGS, abréviation de l'expression anglaise water gas shift). Suite à cette étape du procédé, la teneur en CO_2 du syngas en aval du réacteur WGS augmente, conjointement avec sa teneur en H_2.

Le syngas enrichi en H_2 et CO_2 (et appauvri en CO) est le plus souvent traité par adsorption à pression modulée dans une unité PSA H_2 pour produire un flux gazeux d'hydrogène sensiblement pur.

En même temps que de l'hydrogène presque pur, l'unité PSA H_2 produit un résiduaire de PSA (PSA off gas en langue anglaise) qui contient le CO_2 contenu dans le gaz de synthèse alimentant l'unité PSA, ainsi que le méthane n'ayant pas réagi lors du reformage, du CO n'ayant pas réagi lors de l'étape de conversion et une partie de l'hydrogène alimentant l'unité PSA. En raison de la présence de gaz à forts pouvoirs calorifiques (méthane, monoxyde de carbone et hydrogène), le résiduaire de PSA est habituellement envoyé en tant que combustible vers les brûleurs du SMR ou de la chaudière dédiée dans le cas d'un ATR.

Le résiduaire de PSA est le courant gazeux le plus riche en CO_2 du procédé décrit ci-avant (typiquement 40-55% en l'absence de capture en amont) ; le résiduaire est disponible à une pression inférieure à 2bara. Grace à cette teneur relativement élevée en CO_2, la solution de la capture de CO_2 par voie cryogénique peut être appliquée au résiduaire de PSA.

La capture de CO_2 par voie cryogénique (CPU) fait appel à la condensation partielle et/ou à la distillation du CO_2 contenu dans le flux gazeux riche en CO_2 dans une unité de purification cryogénique (CPU pour « cryogenic purification unit » en langue anglaise). A noter que la condensation partielle s'effectuant sous pression, la littérature fait aussi référence à la dualité purification/compression en remplacement de la dualité purification/cryogénie pour la même abréviation CPU, et la même opération. Le gaz, après séchage et compression jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bara, est refroidi jusqu'à une température proche de celle du point triple du CO_2 (environ -56°C). Dans ces conditions de température et de pression, il va se condenser partiellement, la

phase liquide étant particulièrement enrichie en CO_2 et la phase gazeuse en gaz incondensables. Le liquide obtenu peut ensuite être distillé pour atteindre des puretés en CO_2 supérieures à 99%.

Un procédé de capture de CO_2 par CPU - appliqué au résiduaire du PSA - fonctionne selon le schéma suivant : le flux gazeux de résiduaire est comprimé et séché de sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bara environ, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation dans l'unité CPU pour produire un flux liquide enrichi en CO_2 et un flux gazeux (résiduaire de capture) enrichi en hydrogène et en autres constituants plus légers que le CO_2 et donc incondensables dans les conditions opératoires, notamment CH_4, H_2 et CO. Les étapes de condensation/séparation peuvent être complétées par des étapes de séparation membranaires.

Lors de l'étape de compression précédant l'étape de séchage, l'eau contenue dans le résiduaire gazeux va partiellement se condenser avec une partie des impuretés contenues dans le gaz solubles dans l'eau. La pression lors de l'étape de séchage est comprise entre 1 et 50 bara, la pression des condensats formés est par conséquent comprise entre 1 et 50 bara environ. Formés dans l'unité CPU, ils sont dans la description et dans les revendications désignés comme « condensats CPU ». Les condensats CPU sont séparés préalablement à la séparation/condensation du CO_2 et sont évacués en tant qu'eaux usées vers une station de traitement qui peut être une station de traitement des eaux usées du site industriel où est installée la CPU, mais sera plus souvent une station de traitement dédiée ; en l'absence de station de traitement des eaux usées disponible pour traiter ces condensats supplémentaires, ou si la station déjà présente n'est pas apte à traiter les condensats de la CPU en raison de leur . En particulier, la présence de méthanol dans les condensats de CPU est très gênante, car c'est un puissant bactéricide qui limite voire rend impossible un traitement par dégradation bactérienne communément utilisé pour le traitement des eaux usées. Une installation de traitement de ce type de condensats est relativement coûteuse car difficile à mettre en œuvre, particulièrement du fait de la présence dans les condensats de méthanol.

Il est donc souhaitable d'employer une technique pour traiter ces condensats plus économique et surtout moins sensible à la teneur en méthanol. La solution selon l'invention consiste à intégrer le traitement des condensats en provenance de la CPU au procédé de production d'hydrogène ; plus précisément, il s'agira selon l'invention

d'associer le traitement des condensats de CPU à celui des condensats de procédé issus du refroidissement du gaz de synthèse tel que décrit ci-avant.

Cette solution, intégrée au procédé, présente en outre des adaptations et des variantes avantageuses suivant les situations, c'est ainsi que :

- le nombre total d'équipements de traitement de condensats n'est pas augmenté - pas d'équipement pour le traitement des condensats de CPU avant évacuation- les couts d'investissement sont donc réduits ainsi que l'empreinte au sol de l'installation ;
- les condensats de la CPU étant recyclés vers la zone de reformage, on diminue d'autant l'appoint en eau déminéralisée requise par l'unité de production d'hydrogène ;
- les composés présents dans les condensats et pouvant être incorporées à la charge sont envoyés avec la vapeur au reformage. Ils sont alors éliminés et participent à la production d'hydrogène.

Pour cela, l'invention a pour objet principal un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

c) premier refroidissement du gaz de synthèse,

d) génération d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c),

e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure à 60°C et de préférence inférieure ou égale à 40°C, de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),

g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de

sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé seuls ou en mélange avec de l'eau déminéralisée d'appoint, comprenant au moins les étapes de :

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 détendus dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C,

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de la vapeur restante pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

De la sorte, les impuretés résiduelles présentes dans les condensats C2 de la CPU sont mélangées dans la vapeur avec celles des condensats C1 de procédé, et sont valorisées en tant que charge de reformage.

Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention, celle-ci peut présenter une ou plusieurs des variantes qui sont décrites ci-après.

En fonction de leur pression et de leur température, les condensats C2 issus de la CPU sont ajoutés aux condensats de procédé C1 en amont de la vaporisation des condensats, en différentes localisations, après avoir subi si besoin des étapes de chauffage et/ou de pompage et/ou de désaération, via les moyens de pompage, de chauffage ou de désaération des condensats C1 de procédé ou via des moyens dédiés. En effet, la pression des condensats C2 dépend de la pression du gaz traité par la CPU. C'est ainsi que, avantageusement :

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;

- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que le désaérateur la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette

variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2.

Selon une variante avantageuse du procédé, lorsqu'une colonne de lavage à l'eau - fonctionnant à une pression comprise entre 1 et 100 bara - est utilisée pour laver le courant résiduaire gazeux du PSA, on pourra récupérer en bas de cette colonne le liquide chargé en impuretés et le recycler avec les condensats C2 de la CPU dans le circuit de vaporisation des condensats C1. Cette étape de lavage à l'eau du résiduaire gazeux du PSA est ajoutée en particulier lorsqu'un abattement élevé du méthanol et de l'ammoniac est souhaitable dans la CPU.

Si l'on requiert une haute pureté sur la vapeur d'exportation, l'eau déminéralisée n'est pas mélangée en totalité avec les condensats C1 et C2, et la vapeur d'exportation est intégralement produite à partir d'eau déminéralisée dans un circuit dédié, tandis qu'au moins une partie de la vapeur destinée au point de mélange est produite dans un circuit distinct du circuit de vapeur haute pureté, à partir des condensats C1 et C2.

Si une basse pureté sur la vapeur d'exportation est suffisante, la totalité de l'eau déminéralisée est mélangée aux condensats C1 et C2, de sorte que la vapeur d'exportation comme la vapeur destinée au point de mélange soient produites à partir du mélange des condensats C1, des condensats C2 et de l'eau déminéralisée.

Selon au autre aspect de cette invention, celle-ci concerne une installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

(ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

(iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

(vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2,

(viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

(ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

(xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

(xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à un température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

(xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

(xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

(xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de préférence entre 220 et 280°C de sorte à produire un courant de vapeur,

(xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend en outre des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

Avantageusement, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend aussi des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

Selon une autre variante, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Un mode de réalisation de l'invention y est représenté sur la figure unique, et décrit ci-après à titre d'exemple non limitatif.

La figure présente ainsi un schéma d'un procédé de production d'hydrogène selon l'invention avec productions séparées de vapeurs de qualités distinctes dans deux circuits distincts.

Un flux **1** de gaz naturel (GN) est envoyé vers le point de mélange **2** pour y être mélangé avec deux flux de vapeur d'eau **22** et **27** produits dans le procédé. Le mode de production de ces deux flux de vapeur sera décrit par la suite. Le flux **3** résultant du mélange constitue la charge alimentant un module **4** de reformage de méthane à la vapeur (SMR), le gaz produit **5** est un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène H_2 et du CO, mais aussi du CO_2, du CH_4, de l'eau et des impuretés ; le gaz

5 est refroidi par échange de chaleur avec de l'eau, d'abord dans la chaudière **6** de récupération de chaleur où l'eau est vaporisée puis via un module de refroidissement **6b** comprenant deux échangeurs de chaleur en parallèle puis alimente le module **7** de conversion, produisant ainsi un gaz de synthèse enrichi en H_2 et en CO_2 et appauvri en CO par rapport au gaz **5** produit par reformage, et contenant en outre des impuretés supplémentaires générées lors de la conversion -de l'ordre de 65 à 85% de H_2, 11 à 22% de CO_2, 0.5 à 6% de CO non converti et 3 à 10% de CH_4.

Le gaz de synthèse est alors refroidi en **8** par échange de chaleur contre de l'eau en particulier contre de l'eau déminéralisée **18** jusqu'à une température inférieure ou égale à 60°C plus généralement inférieure ou égale à 40°C, permettant la condensation partielle de l'eau présente dans le gaz de synthèse ainsi que de certaines impuretés condensables. Le gaz de synthèse saturé **9** est séparé de la fraction liquide constituée des condensats C1 de procédé impurs (c'est-à-dire chargés en impuretés entrainées avec l'eau).

Le gaz de synthèse **9** est ensuite envoyé en **11** dans l'unité PSA H_2 laquelle produit au moins un courant gazeux d'hydrogène à haute pureté (supérieure à 99%), ainsi qu'un gaz résiduaire **12** qui contient quant à lui tout le dioxyde de carbone, la très grande majorité du méthane et du monoxyde de carbone non convertis, une grande partie de l'azote et de l'hydrogène dont la quantité dépend du rendement du PSA H_2.

Le gaz résiduaire **12** est envoyé en **13** à une unité CPU pour la séparation du CO_2, l'unité CPU produisant au moins un courant **14** de CO_2, un courant gazeux **15** riche en hydrogène H_2 qui est recyclé pour alimenter le PSA H_2 afin de valoriser l'hydrogène contenu et d'améliorer ainsi le rendement hydrogène global de l'installation, un courant **16** d'incondensables comprenant du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone non condensé, de l'azote et de l'eau, constituant le résiduaire de CPU qui est recyclé en tant que combustible de reformage vers le module de reformage **4**, ainsi qu'un courant liquide **17** constitué par les condensats C2 de CPU ; produits dans l'unité CPU, au moins en partie au stade de compression/ séchage qui précède la première étape de condensation du CO_2, ces condensats de CPU (condensats C2) contiennent majoritairement de l'eau ainsi que des impuretés dissoutes comme du méthanol, de l'ammoniaque, des amines. En application du procédé de l'invention, les condensats C2 sont recyclés pour être traités avec les condensats C1 de procédé.

Plus précisément, le courant des condensats de procédé C1, le courant **17** des condensats C2 de CPU et un courant d'eau supplémentaire **19** prélevé sur l'apport extérieur d'eau déminéralisé **18** et chauffé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse dans l'échangeur de chaleur **8** sont réunis pour former un courant **20** contenant de l'eau et les impuretés contenues dans les deux courants de condensats C1 et C2. Le courant résultant **20** est traité dans le désaérateur **21** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans un des deux échangeurs de chaleur du module de refroidissement du gaz de synthèse **6b** et vaporisé contre les fumées **F** dans la zone de convection du module de reformage **4** formant ainsi le courant de vapeur impure **22**. Cette vapeur impure contenant les impuretés contenues dans les condensats C1 et C2 alimente le point de mélange **2**.

A côté de ce circuit de production de vapeur sale, le procédé de la figure met à disposition de la vapeur surchauffée de haute pureté pour les besoins propres du procédé et pour la production de vapeur d'exportation $H_2O(v)$. Ce second circuit de production de vapeur, différencié du circuit de vapeur impure fonctionne de la manière suivante. La deuxième partie **23** d'eau prélevée sur l'apport extérieur d'eau déminéralisée **18**, est chauffée contre le gaz de synthèse dans l'échangeur **8,** traité dans le désaérateur **24** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans le deuxième échangeur de chaleur du module **6b,** vaporisé dans la chaudière **6** formant ainsi le courant de vapeur **25.** Ce courant de vapeur de haute pureté traverse la zone de convection du reformeur où elle récupère un supplément de chaleur à partir des fumées **F**, elle est séparée en deux parties, l'une d'elles constitue la vapeur de haute pureté surchauffée d'export **26**, la seconde forme le flux de vapeur **27** envoyé au point de mélange **2**.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

c) premier refroidissement du gaz de synthèse,

d) génération, par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c) d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2,

e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),

g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé comprenant au moins les étapes de

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara,

k2) passage des condensats C1 dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C,

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur de haute pureté destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

dans lequel l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1.

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération mais avant le pompage des condensats C1.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération et le pompage mais avant le préchauffage des condensats C1.

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1.

7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel un lavage à l'eau étant réalisé sur le courant résiduaire gazeux du PSA, le courant liquide chargé en impuretés produit est recyclé dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel seule une partie de l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel toute l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le refroidissement de l'étape e) se fait jusqu'à une température inférieure ou égale à 40°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la pression de l'étape k1) de la détente des condensats est entre 1 et 2 bara.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la pression de l'étape k3) du pompage des condensats est entre 25 et 70 bara.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la température de l'étape k4) de préchauffage des condensats est entre 200 et 280°C.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la température de l'étape k5) de vaporisation des condensats est entre 220 et 290°C

16. Installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins:

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

(ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

(iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect

jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

(vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2,

(viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

(ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

(xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara,

(xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C,

(xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

(xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

(xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

(xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

dans laquelle l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend aussi des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

17. Installation selon la revendication 16 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

18. Installation selon la revendication 16 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.

19. Installation selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans laquelle la température de refroidissement atteinte dans ledit au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse est inférieure ou égale à 60°C.

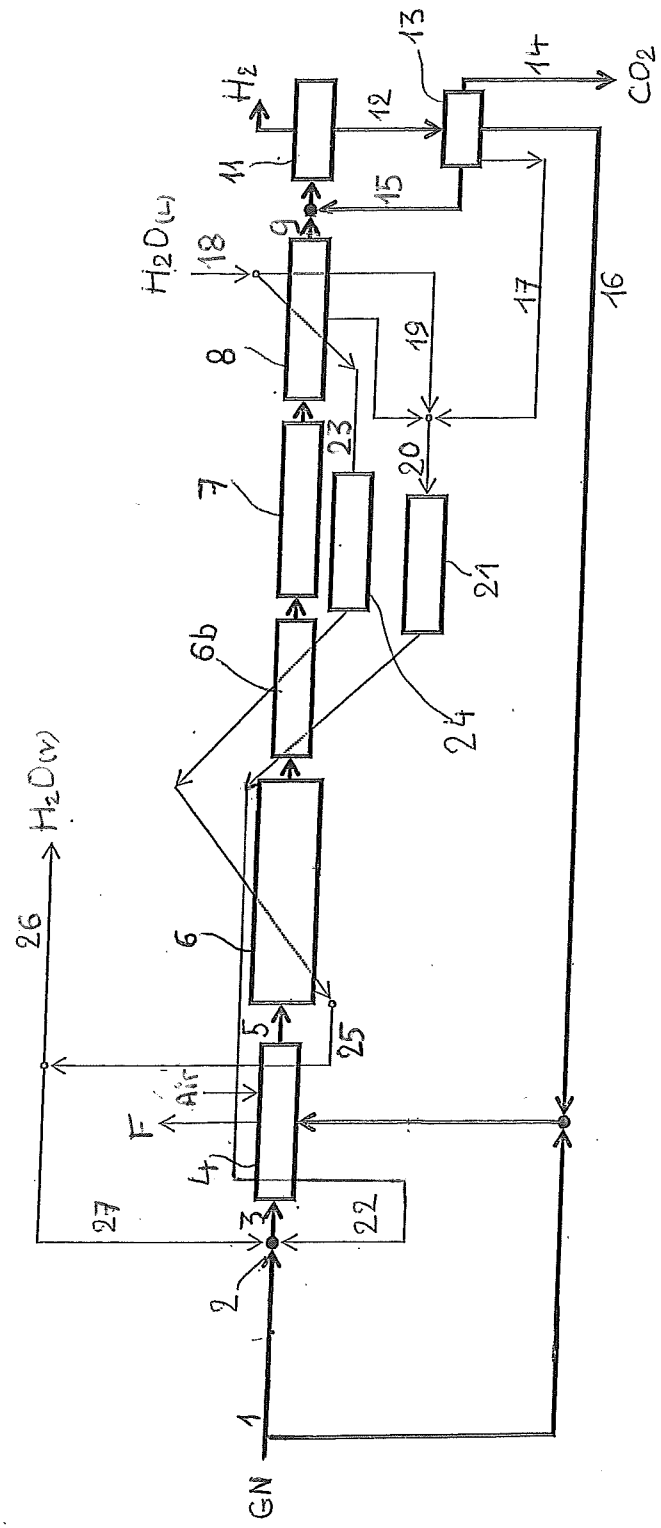
20. Installation selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, dans laquelle la pression dans la vanne de détente des condensats est entre 1 et 2 bara.

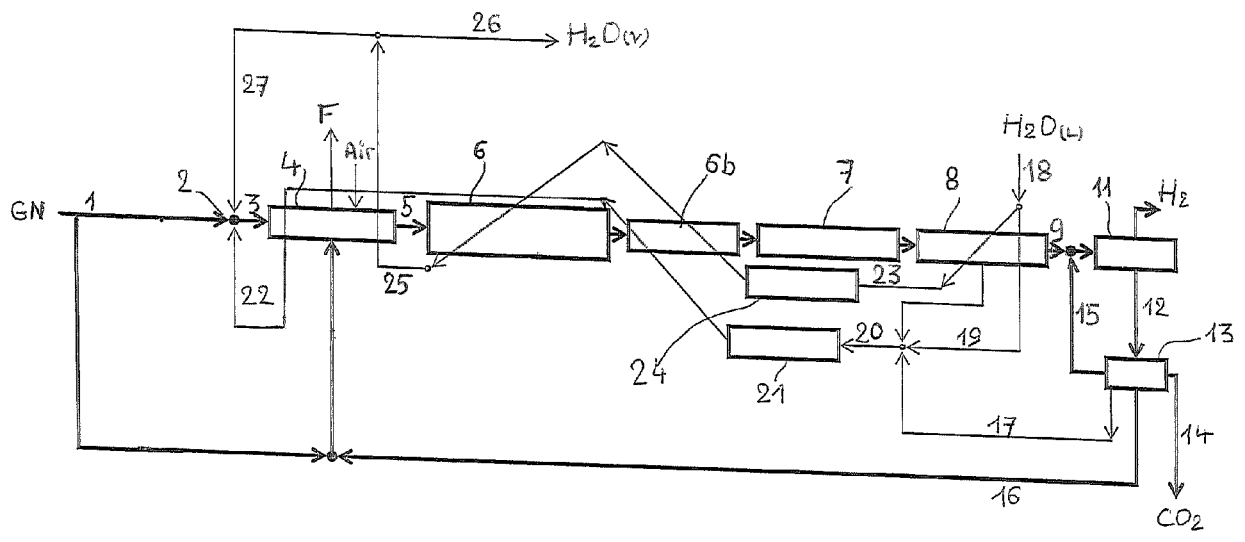
21. Installation selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, dans laquelle la pression de la pompe pour le pompage des condensats est entre 25 et 70 bara.

22. Installation selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, dans laquelle la température dans l'échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats est entre 200 et 280°C.

23. Installation selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, dans laquelle la température dans l'échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats est entre 220 et 290°C.

WO 2014/091098 PCT/FR2013/052613




26
$H_2O_{(v)}$
27
F
Air
$H_2O_{(L)}$
18
GN
1
2
3
4
5
6
6b
7
8
9
11
H_2
22
25
23
24
21
20
19
15
12
13
17
14
16
CO_2