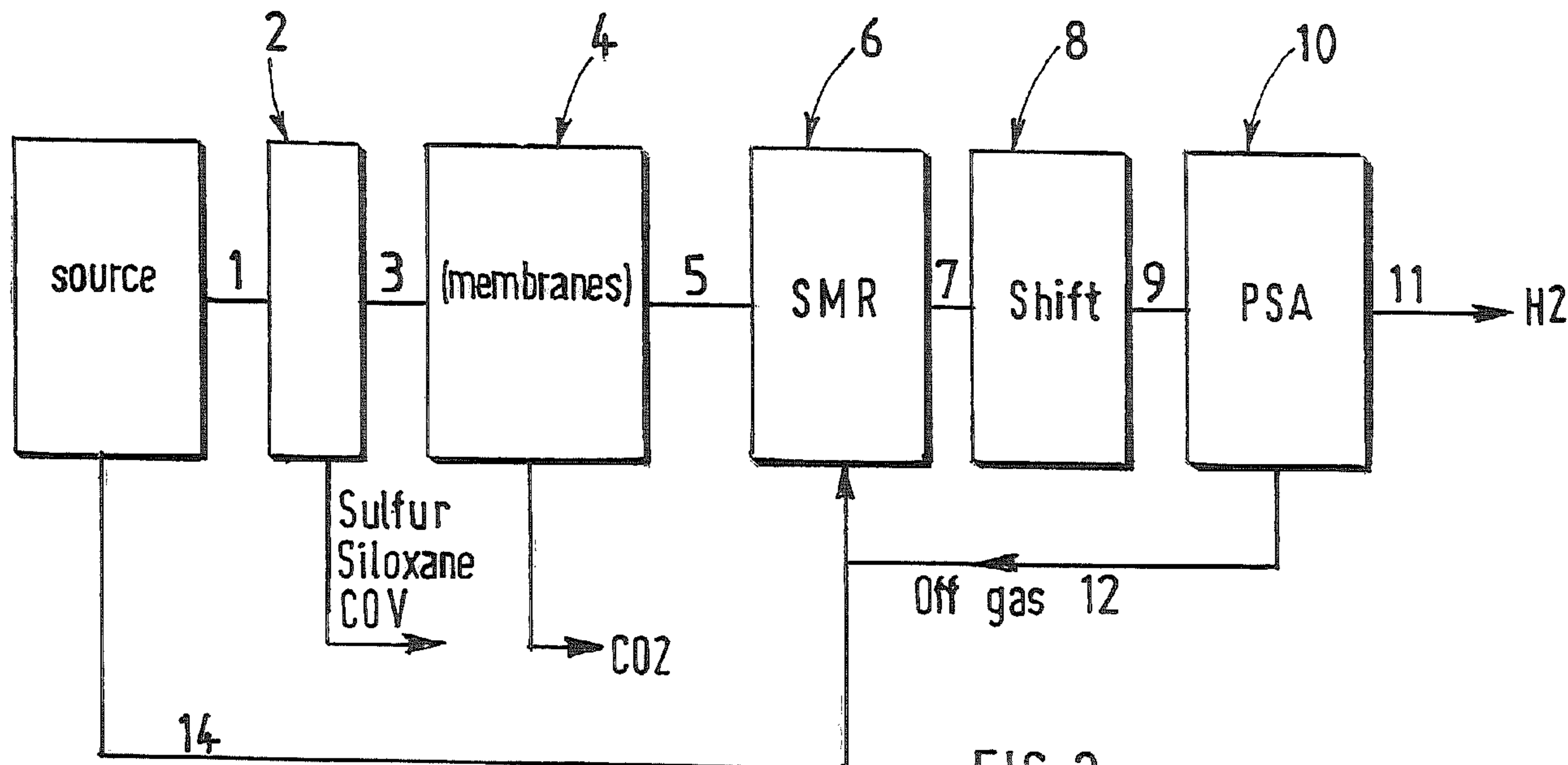




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/08/09  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/02/14  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/01/22  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2012/051877  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/021140  
 (30) Priorité/Priority: 2011/08/11 (FR1157294)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 3/34* (2006.01),  
*C01B 3/48* (2006.01)  
 (71) Demandeur/Applicant:  
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES  
CLAUDE, FR  
 (72) Inventeur/Inventor:  
ALLIDIERES, LAURENT, FR  
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE BIOGAZ  
 (54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FROM BIOGAZ



**FIG. 2**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage à la vapeur de bio méthane et production d'hydrogène par purification du syngas shifté par PSA, comprenant au moins une étape de purification d'une première partie du biogaz mis à disposition pour produire du bio méthane, lequel est reformé, le syngas obtenu étant shifté et purifié par PSA. Le résiduaire du PSA est utilisé en tant que combustible secondaire pour le four de reformage, du biogaz brut ou partiellement purifié étant utilisé en tant que combustible primaire pour le four.



## (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 2013 (14.02.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/021140 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
C01B 3/34 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/051877
- (22) Date de dépôt international :  
9 août 2012 (09.08.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1157294 11 août 2011 (11.08.2011) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : ALLI-DIERES, Laurent [FR/FR]; 94, route des Angères, F-38410 Saint Martin D'uriage (FR).
- (74) Mandataire : CONAN, Philippe; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FROM BIOGAS

(54) Titre : PROCÉDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE BIOGAZ

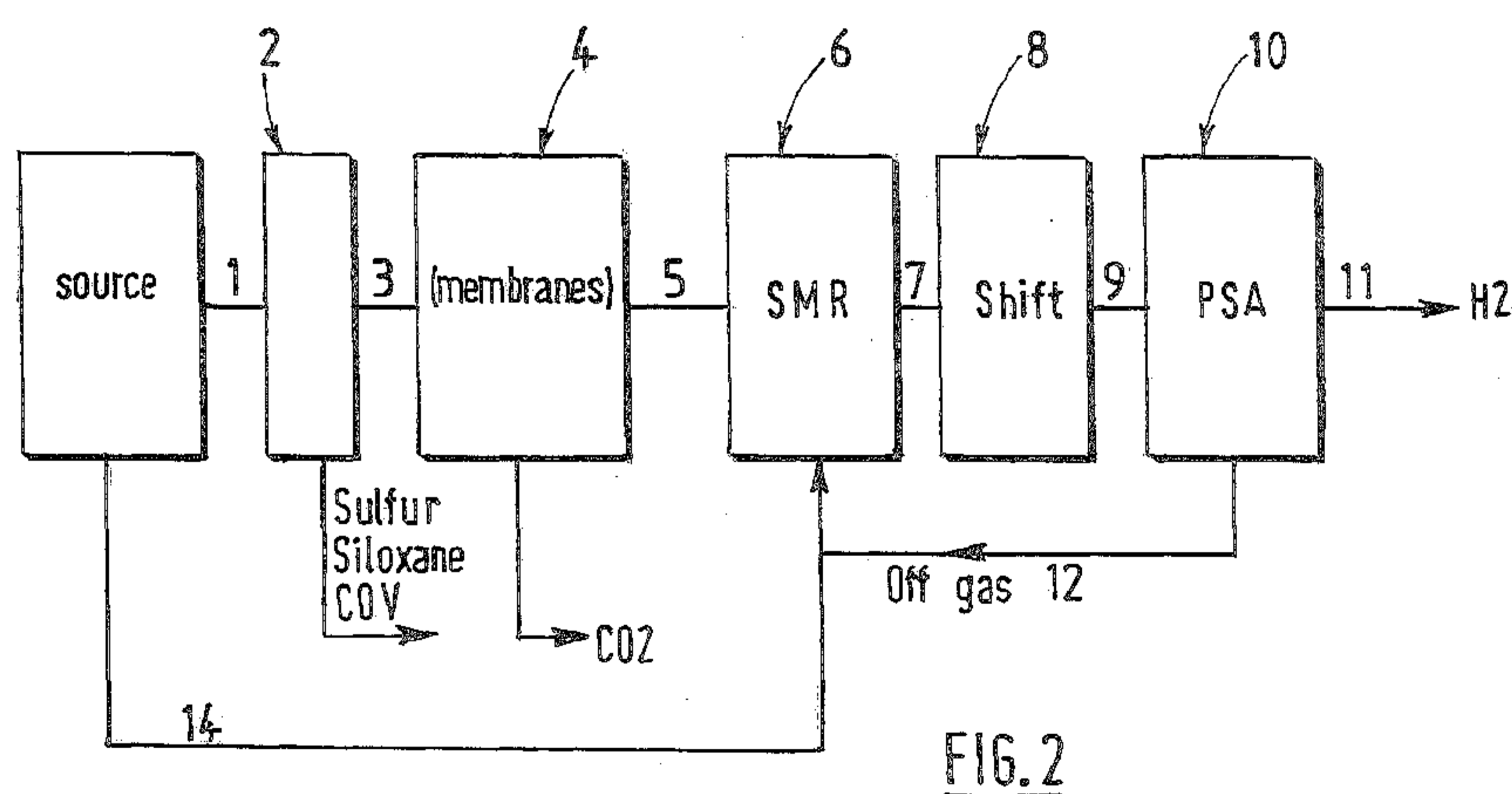


FIG. 2

(57) Abstract : The present invention relates to a method for producing hydrogen by steam-reforming biomethane, and for producing hydrogen by purifying syngas shifted by PSA, including at least one step of purifying a first portion of the biogas supplied for producing biomethane, which is reformed, the resulting syngas being shifted and purified by PSA. The effluent from the PSA is used as secondary fuel for the reforming furnace, the raw or partially purified biogas being used as primary fuel for the furnace.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage à la vapeur de bio méthane et production d'hydrogène par purification du syngas shifté par PSA, comprenant au moins une étape de purification d'une première partie du biogaz mis à disposition pour produire du bio méthane, lequel est reformé, le syngas obtenu étant shifté et purifié par PSA. Le résiduaire du PSA est utilisé en tant que combustible secondaire pour le four de reformage, du biogaz brut ou partiellement purifié étant utilisé en tant que combustible primaire pour le four.

**WO 2013/021140 A1** 

---

- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)*

## PROCEDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE BIOGAZ

La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage à la vapeur à partir de biogaz.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de production d'hydrogène comprenant au moins une étape de mise à disposition de biogaz brut, une étape de purification d'une partie du biogaz brut pour produire du bio méthane, une étape de reformage à la vapeur du bio méthane issu de la purification pour produire un gaz de synthèse, ainsi que des étapes ultérieures de traitements du gaz de synthèse obtenu pour produire de l'hydrogène, parmi lesquelles au moins des étapes de shift et PSA.

Les unités de production d'hydrogène mettant en œuvre une production de gaz de synthèse par reformage de gaz naturel à la vapeur ont besoin pour la mise en œuvre de l'étape de génération de gaz de synthèse (aussi appelé syngas) de faire fonctionner les réacteurs de reformage à des températures de l'ordre de 800 à 900 °C. Lors de la phase de démarrage du reformage à la vapeur, il est nécessaire de procéder à un chauffage initial qui va assurer la mise en température du four de reformage, puis permettre le démarrage du reformage. Ce chauffage initial s'obtient normalement en brûlant du gaz naturel dans un brûleur associé au four. Pour éviter d'endommager le four, sa mise en température doit être progressive, elle se fait donc sur une longue durée de temps ; ce combustible initial est aussi appelé combustible primaire. Une fois le fonctionnement de l'installation stabilisé, une grande partie de la chaleur nécessaire pour assurer le maintien en température du four et pour fournir l'apport de chaleur nécessaire à la réaction de reformage du méthane - réaction endothermique prépondérante lors du reformage - est obtenue en brûlant le gaz résiduaire de l'unité de purification d'hydrogène par PSA - unité qui située en aval du reformage sépare l'hydrogène contenu dans le gaz de synthèse ; ce combustible additionnel est appelé combustible secondaire - le résiduaire de PSA (seul ou avec d'autres gaz résiduaires de procédé), quoiqu'appelé combustible secondaire, peut fournir jusqu'à 90% des besoins du reformage en combustible en fonctionnement normal. Le complément ou « talon de chaleur » est apporté par le combustible primaire, c'est-à-dire le gaz naturel dans le cas d'une installation alimentée en gaz naturel.

Sur des sites où on ne dispose pas de gaz naturel - faute de réseau de distribution notamment - mais où on peut disposer de biogaz, on lui substitue quand cela est

possible du bio méthane, qui est un biogaz épuré de sorte à pouvoir être substitué au gaz naturel ; il est débarrassé essentiellement de CO<sub>2</sub>, qui présent à une teneur de plusieurs dizaines de % est le deuxième constituant le plus important dans le biogaz.

Les termes employés dans le texte pour définir le biogaz à ses différents degrés de pureté - qu'il s'agisse des termes « biogaz » ou « bio méthane » - sont utilisés dans le contexte de l'invention en leur attribuant la signification qu'ils ont normalement dans la technique, et tels qu'ils sont compris par l'homme du métier, l'homme du métier étant une personne œuvrant dans la filière des bioénergies, et particulièrement dans la purification et l'utilisation du biogaz. Ainsi, les termes les termes biogaz et bio méthane sont à comprendre comme indiqués ci-après.

Le biogaz est un gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène (fermentation anaérobie). Un biogaz comprend typiquement de 45% à 70% en volume de méthane (CH<sub>4</sub>), de 30% à 50% en volume de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), il peut aussi contenir de l'azote (N<sub>2</sub>) ainsi que des traces d'autres composants de type sulfure, siloxane, COV (composé organique volatil) notamment. Il peut être collecté dans les centres d'enfouissement de déchets ou être obtenu via une unité de méthanisation.

Le bio méthane est un biogaz ayant subi une purification poussée lui assurant une composition comparable à celle du gaz naturel, permettant ainsi de l'utiliser à la place du gaz naturel, il est aussi identifié en tant que gaz naturel de substitution. En d'autres termes, le bio méthane (bio méthane) est un biogaz purifié de sorte à respecter les spécifications du gaz naturel auquel il va être substitué. Pour être distribué par réseau en substitution du gaz naturel, le bio méthane doit en respecter les spécifications. Il s'agit alors essentiellement d'avoir un pouvoir calorifique suffisant pour être au moins équivalent au gaz naturel commercialisable auquel il est substituable. Les normes varient selon les réseaux de distribution, aussi les spécifications imposées au bio méthane peuvent elles aussi varier en fonction du gaz naturel distribué auquel il peut être substitué. A titre d'exemple, les réseaux de distribution en France distribuent deux qualités de gaz, un gaz dit « à bas pouvoir calorifique », dont le pouvoir calorifique supérieur (PCS) doit être au moins égal à 9,5 kWh/Nm<sup>3</sup>, et un gaz à haut pouvoir calorifique, dont le PCS est au moins égal à 10,7 kWh/Nm<sup>3</sup>.

L'épuration du biogaz en bio méthane consiste ainsi essentiellement à éliminer le CO<sub>2</sub>, afin d'augmenter la teneur en méthane, mais elle doit s'accompagner de

l'élimination des éléments nuisibles présents dans le biogaz, parmi lesquels au moins les composés soufrés, mais aussi les siloxanes ainsi que les COVs.

Utilisé en tant que gaz naturel de substitution dans les réseaux de distribution, le bio méthane peut aussi être utilisé en substitution du gaz naturel, pour produire de  
5 l'hydrogène.

Lorsque le bio méthane est utilisé en substitution du gaz naturel pour produire de l'hydrogène, il est logiquement utilisé aussi pour couvrir les besoins de chaleur habituellement couverts par le gaz naturel dans les installations traitant du gaz naturel (mise en température du reformeur et talon de chaleur notamment).

10 Ainsi que déjà rappelé, l'épuration du biogaz en bio méthane consiste à éliminer les éléments gênants comme les composés soufrés et les siloxanes et/ou les COVs, mais surtout le CO<sub>2</sub> présent en quantité importante dans le biogaz, afin d'augmenter la concentration en méthane, le coût de cette épuration est donc élevé (40-70 €/MWh). Aussi, dans le cas d'une installation de reformage de méthane à la vapeur fonctionnant  
15 au bio méthane, l'utilisation du gaz d'alimentation du reformeur en tant que combustible primaire (c'est-à-dire combustible lors de la phase de démarrage, combustible pour pallier au défaut de gaz résiduaire et en tant que talon durant le reformage) est économiquement pénalisant.

Il est donc souhaitable, afin de limiter le coût de production d'hydrogène par  
20 reformage de bio méthane, de substituer au bio méthane un combustible d'un coût moins élevé, en terme d'OPEX et/ ou de CAPEX que le gaz de procédé, mais qui soit disponible sur le site de l'installation de reformage au même titre que le gaz de procédé.

La présente invention a notamment pour but de répondre à ce besoin de  
25 fourniture d'un combustible présentant un coût plus bas que le gaz de reformage, tout en présentant les mêmes facilités de mise à disposition.

L'invention propose pour cela d'utiliser pour les besoins en combustible  
primaire non pas du bio méthane mais du biogaz. Présentant une pureté pouvant être  
très inférieure à celle du bio méthane utilisé pour le reformage, son coût sera donc très  
30 inférieur. Il pourra s'agir de biogaz brut - c'est-à-dire non purifié dont le coût (<10 €/MWh) est très inférieur (6 à 10 fois moins cher). Il pourra s'agir aussi – selon le cas - de biogaz partiellement purifié (on parle aussi dans ce cas de pré-purification, ou prétraitement ou traitement primaire...).

Il pourra être nécessaire dans le contexte de l'invention de différencier des degrés de purification du biogaz avant d'atteindre la pureté du bio méthane, c'est pourquoi, le biogaz tel qu'il provient de la fermentation anaérobique (= en l'absence d'oxygène) sera - quand le contexte le justifie - identifié comme biogaz brut.

5 Selon un objet de l'invention, il est proposé un procédé de production d'hydrogène à partir de biogaz comprenant au moins les étapes suivantes :

- une étape (a) de mise à disposition de biogaz brut contenant de 45% à 70% de CH<sub>4</sub>, de 30% à 50% de CO<sub>2</sub>, ainsi que des composés de type sulfure, siloxane et/ ou COV

10 - une étape (b) de purification d'une première partie du biogaz pour produire du bio méthane comprenant :

- une étape (b<sub>0</sub>) de pré-purification destinée à éliminer au moins des composés de type sulfure et de préférence les siloxanes et les COVs,

15 • une étape (b<sub>1</sub>) d'élimination de CO<sub>2</sub> de sorte à produire du bio méthane contenant moins de 8% de CO<sub>2</sub>, préférentiellement moins de 5% de CO<sub>2</sub>, plus préférentiellement moins de 2,5% de CO<sub>2</sub>

- une étape (c) de reformage à la vapeur du bio méthane issu de l'étape (b) pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, ainsi que du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,

20 - une étape (d) de réaction de shift pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en présence d'eau avec production correspondante d'hydrogène,

- une étape (e) de séparation de constituants du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant l'obtention d'un flux  
25 riche en hydrogène et d'un flux de gaz résiduaire de PSA,

- une étape (f) de recyclage de tout ou partie du résiduaire de PSA pour alimenter les brûleurs du four de reformage à la vapeur de l'étape (c) en combustible secondaire,

- une étape (g) d'alimentation des brûleurs du four de reformage en combustible primaire fourni à partir de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

30 Le biogaz alimentant les brûleurs contient une proportion importante de CO<sub>2</sub>, cependant, s'agissant de dioxyde de carbone d'origine renouvelable et non fossile, il est donc considéré comme ayant un impact environnemental neutre.

Le procédé comprend, en aval de la génération de gaz de synthèse (ou syngas), des étapes qui ne sont spécifiées ici dont des étapes de refroidissement du gaz de

synthèse issu du reformage avec récupération de la chaleur disponible, refroidissement de gaz de synthèse shifté, avec séparation de l'eau condensée contenue dans le syngas, séchage additionnel éventuel, ainsi que d'autres étapes connues en soit.

5 La solution proposée par l'invention d'utilisation de biogaz (brut ou partiellement purifié) pour les besoins thermiques du reformeur, économise une part des coûts de production de l'hydrogène ainsi produit dit renouvelable (car provenant du reformage de gaz issus du biogaz). L'utilisation de biogaz en tant que combustible peut permettre d'économiser jusqu'à 10% sur l'OPEX.

10 Un deuxième avantage de cette utilisation est qu'elle permet de diminuer la taille de l'unité de purification de biogaz pour produire le bio méthane. En effet, limiter l'utilisation du bio méthane aux réactions produisant l'hydrogène, c'est essentiellement ne pas éliminer le dioxyde de carbone dans le biogaz destiné à la combustion. Compte tenu des teneurs élevées en CO<sub>2</sub> dans le biogaz, cela permet de diminuer considérablement la taille de l'unité de purification produisant le bio méthane.  
15 Rappelons en effet que l'installation doit être dimensionnée pour être capable de fournir suffisamment de combustible primaire pour faire face à l'ensemble des besoins de chauffage du reformeur en phase de démarrage, mais aussi en cas de défaillance dans la fourniture de combustible secondaire (résiduaire de PSA en général). Ceci permet un gain pouvant atteindre 30% sur le CAPEX de la purification.

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

- le biogaz alimentant les brûleurs selon l'étape (g) peut être du biogaz brut ; en effet, moyennant l'utilisation de brûleurs adaptés, et moyennant un traitement adapté des gaz de combustion préalablement à leur envoi vers l'atmosphère, il est possible d'utiliser un  
25 biogaz brut en tant que combustible, sans traitement préalable ;

- de préférence, la deuxième partie du biogaz brut destinée à fournir le combustible primaire alimentant l'étape (g) subit préalablement à ladite étape (g) une étape (g<sub>0</sub>) de purification partielle de sorte à produire un biogaz débarrassé des sulfures, et de préférence des siloxanes et des COVs.

30 - l'étape (g<sub>0</sub>) de purification partielle de la deuxième partie du biogaz et l'étape (b<sub>0</sub>) de pré-purification de la première partie du biogaz peuvent avantageusement être une étape commune au traitement de la totalité du biogaz brut de l'étape (a), le biogaz résultant étant ensuite séparé en deux parties, la première partie de biogaz alimentant l'étape (b<sub>1</sub>) et la seconde partie du biogaz, apte à être envoyée aux brûleurs, alimente l'étape (g).

L'étape de purification partielle (pré-purification) comprenant une étape d'élimination du sulfure d'hydrogène présent dans le biogaz, cette élimination du sulfure d'hydrogène peut être réalisée par adsorption avec une charge perdue d'adsorbants à remplacer périodiquement (charbons actifs), ou par toute autre méthode connue de l'homme du métier.

En fonction de la méthode utilisée pour la réalisation de l'étape (b<sub>1</sub>) d'élimination du dioxyde de carbone, cette étape de pré-purification (ou purification partielle) inclura - suivant les cas- une élimination des siloxanes, et/ ou des composés organiques volatils (COV) qui peut être réalisée par exemple par adsorption à température modulée (TSA)

L'élimination de CO<sub>2</sub> lors de la purification de la charge à reformer pour produire le bio méthane peut être réalisée par différentes méthodes, ; elle est préférentiellement réalisée par perméation sélective.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci concerne une installation pour la production d'hydrogène à partir de biogaz comprenant au moins au moins :

- une source de biogaz brut
- des moyens de pré purification et d'élimination de CO<sub>2</sub> d'une première partie du biogaz pour produire du bio méthane,
- un module de reformage,
- un module de shift,
- un module PSA pour une production d'hydrogène,
- des moyens de recyclage du résiduaire de PSA ainsi que d'alimentation des brûleurs du module de reformage en combustible secondaire,
- des moyens d'alimentation des brûleurs du module de reformage en combustible primaire fourni à partir de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

Les installations ci-après sont des variantes de l'installation ci-dessus, pour la mise en œuvre des procédés préférés.

Selon une première variante, l'installation comprend des moyens d'alimentation des brûleurs du module de reformage en biogaz brut provenant de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

Selon une autre variante de l'installation, celle-ci comprend des moyens d'élimination au moins des composés sulfures et/ou siloxanes et/ou COV pour produire un combustible apte à alimenter les brûleurs du four de reformage.

Selon une troisième variante, l'installation comprend des moyens de purification partielle aptes à la mise en œuvre d'une étape commune de traitement de la totalité du biogaz brut de l'étape (a), des moyens de séparation du biogaz résultant en deux parties, des moyens d'alimentation de l'étape(b<sub>1</sub>) en la première partie du biogaz et des moyens  
5 d'alimentation de l'étape (g) en la seconde partie du biogaz.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples de mise en œuvre non limitatifs, descriptions faites en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- la Figure 1 présente une vue schématique d'un procédé de production d'hydrogène à  
10 partir de biogaz, intégrant un reformeur à la vapeur avec une unité de purification de biogaz selon l'art antérieur.
- La Figure 2 est une vue schématique d'un procédé de production d'hydrogène à partir de biogaz, intégrant un reformeur à la vapeur avec une unité de purification de biogaz, utilisant- en application de l'invention - du biogaz brut en tant que combustible,  
15 en remplacement de gaz de charge du reformeur.
- La Figure 3 est une vue schématique d'une variante du procédé de production d'hydrogène à partir de biogaz, intégrant un reformeur à la vapeur avec une unité de purification de biogaz selon l'invention, utilisant du biogaz pré purifié en tant que combustible, en remplacement de gaz de charge du gaz de charge du reformeur.

20 Selon la Figure 1 - schéma illustrant l'art antérieur - le biogaz brut 1 contenant 45% à 70% de CH<sub>4</sub>, de 30% à 50% de CO<sub>2</sub>, de l'azote (N<sub>2</sub>), ainsi que des sulfures, des traces de siloxanes, COV et autres composants, est purifié en deux étapes : lors d'une première étape de pré-purification 2, les composés dérivés du soufre, les siloxanes et les COV sont éliminés pour fournir le biogaz pré-purifié 3, le biogaz pré-purifié subit  
25 ensuite une étape 4 d'élimination de CO<sub>2</sub> utilisant une technique membranaire destinée à le débarrasser de son CO<sub>2</sub> de sorte à produire du bio méthane 5.

Le bio méthane 5 est alors utilisé pour la production d'hydrogène selon un procédé classique dont les étapes principales sont rappelées ci-après : reformage à la vapeur dans un reformeur 6 pour produire un syngas 7, lequel réagit ensuite avec de la  
30 vapeur d'eau, en présence de catalyseur approprié, en 8, pour produire un syngas shifté 9 dont les composants essentiels sont H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, puis le syngas shifté 9 est purifié via un PSA 10 pour fournir de l'hydrogène 11 et un résiduaire gazeux 12. Ce résiduaire de PSA 12 est utilisé en tant que combustible secondaire dans le reformeur.

Une fraction 13 du bio méthane 5 est prélevée pour être utilisée en tant que combustible primaire pour le chauffage du reformeur.

Bien entendu, la production d'hydrogène relève d'un procédé beaucoup plus complexe que celui de la Figure 1, mais, comme déjà indiqué dans la description, il faut  
5 considérer que le déroulement du procédé, à partir du point d'entrée de la charge dans le reformeur est assimilable à celui d'une production d'hydrogène à partir d'une alimentation en gaz naturel classique.

Il convient de noter que les étapes de pre-purification et d'élimination de CO<sub>2</sub> ne sont pas détaillées ; plus ou moins complexes selon les cas, elles produisent des flux  
10 non représentés, qui peuvent être utilisés de façon connue, être par exemple recyclés ou utilisés pour des étapes de régénération diverses dans le procédé.

Pour une installation fonctionnant au gaz naturel, et produisant 268 Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène, en marche normale, environ 500kW thermique (PCI) sont utilisés pour maintenir le four en température et fournir la chaleur de réaction de reformage. Sur ces  
15 500 kW, 150kW proviennent du gaz naturel et 350kW provenant de la recirculation du gaz résiduaire du PSA.

En cas d'arrêt de la boucle de recirculation du gaz résiduaire du PSA (dysfonctionnement du PSA, défaut sur la boucle, etc.), l'installation doit avoir la capacité de fonctionner au débit nominal uniquement en utilisant du gaz naturel pour  
20 fournir la chaleur de réaction, soit 500kW. En effet, lorsque le four démarre ou que le PSA s'arrête de fonctionner, toute la charge thermique de 500kW nécessaire pour produire 268Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène doit pouvoir provenir du combustible primaire.

Dans le cas d'un système classique utilisant du biogaz qui fonctionne selon le mode de fonctionnement classique de la Figure 1, le système intègre donc la  
25 purification du biogaz en bio méthane (gaz naturel de substitution) et le reformage du bio méthane, cela implique de dimensionner l'installation de purification en amont du reformeur pour pouvoir traiter le débit de méthane combustible correspondant à la pleine charge thermique du reformeur (500 kW, soit 50 Nm<sup>3</sup>/h de CH<sub>4</sub>) en plus du méthane strictement nécessaire à la réaction de reformage pour produire l'hydrogène  
30 (100Nm<sup>3</sup>/h). Par conséquent, dans la configuration classique illustrée par la Figure 1, cela implique de sur-dimensionner l'installation de purification du biogaz (en bio méthane) d'un facteur 1.5 pour pouvoir produire suffisamment de bio méthane pour suppléer au manque de combustible secondaire dans le cas d'arrêt subi du PSA à pleine charge ou lors d'un démarrage. De plus, l'installation doit pouvoir réagir de manière

instantanée à la demande d'un débit de combustible primaire correspondant, ce qui potentiellement complique le système de contrôle/ commande par rapport à une installation fonctionnant au gaz naturel.

La Figure 2 représente un procédé de production d'hydrogène à partir de biogaz selon l'invention, intégrant un reformeur à la vapeur avec une unité de purification de biogaz, utilisant du biogaz brut en tant que combustible. L'ensemble des flux ainsi que les éléments de l'installation communs aux différentes figures portent les mêmes références. Le procédé de la Figure 2 se différencie de celui de la Figure 1, c'est-à-dire de l'art antérieur en ce que la totalité du flux 5 de biogaz purifié est utilisé pour produire l'hydrogène, et en ce qu'un flux 14 de biogaz brut est prélevé au niveau de la source pour être utilisé en tant que combustible primaire pour le chauffage du reformeur. Ce procédé s'applique dans le cas où le reformeur est apte à recevoir un combustible contenant des composés de type sulfures, siloxane et COV ; c'est-à-dire qu'il dispose au moins de brûleurs adaptés et est équipé pour traiter les fumées.

Une deuxième variante de l'invention est représentée sur la Figure 3, selon laquelle la totalité du flux 1 de biogaz brut est pré-purifié en 2, de sorte à éliminer les composants nuisibles (sulfures et/ou, siloxanes et/ou, COV) et un flux 15 du biogaz partiellement purifié, est prélevé sur le flux 3, formant ainsi la deuxième partie du biogaz, qui est destinée à être utilisée en tant que combustible primaire pour le chauffage du reformeur.

La première partie du biogaz pré-purifiée est ensuite traitée par membranes (procédé MEDAL en particulier) pour être débarrassée du CO<sub>2</sub> contenu, de sorte à fournir du bio méthane.

Dans le cas du procédé selon l'invention, que ce soit selon la Figure 2 ou la Figure 3, le talon de chaleur nécessaire à la réaction - fourni de façon connue par du gaz naturel - pour produire 268Nm<sup>3</sup>/h (correspondant à une puissance 150kW en PCI) - est alors fourni par du biogaz brut selon le procédé de la Figure 2, ou par du biogaz pré-purifié et donc débarrassé des composants soufrés ou siloxanes ou COV selon la Figure 3. Avec un coût du bio-méthane de 50 €/MWh tandis que celui du biogaz est inférieur à 10 €/MWh, et en fonctionnement normal, le coût opératoire du système de purification global est diminué de 10%.

De plus, comme expliqué précédemment, utiliser du biogaz qui n'a pas été débarrassé de son CO<sub>2</sub> brut pour fournir la chaleur au four dans le cas d'une marche dégradée (arrêt du PSA ou démarrage de l'installation) permet de réduire d'un facteur

30% le cout de l'installation de prétraitement du biogaz, le bio méthane produit servant exclusivement à la réaction de production de l'hydrogène.

Bien entendu, l'invention ne se limite pas aux modes de purification cités ci-dessus, on pourra envisager d'autres techniques de pré-purification et de purification, ainsi que de régénération, de traitement et recyclages liés à celles-ci, connus en soit mais non décrits ici.

Parmi les avantages du procédé de l'invention, on peut citer :

- la rationalisation, dans le cadre du procédé, des traitements permettant la purification du biogaz en fonction de la spécificité de ses utilisations, dans le sens d'une meilleure efficacité technico-économique ;
- l'optimisation de la valorisation d'une énergie durable grace à une utilisation géographiquement distribuée.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène à partir de biogaz comprenant au moins les  
5 étapes suivantes :
- une étape (a) de mise à disposition de biogaz brut contenant de 45% à 70% de CH<sub>4</sub>, de 30% à 50% de CO<sub>2</sub>, ainsi que au moins des composés de type sulfures, siloxane et/ ou COV
  - une étape (b) de purification d'une première partie du biogaz pour produire du bio  
10 méthane comprenant :
    - une étape (b<sub>0</sub>) de pré-purification destinée à éliminer au moins des composés de type sulfure et de préférence les siloxanes et les COVs,
    - une étape (b<sub>1</sub>) d'élimination de CO<sub>2</sub> de sorte à produire du bio méthane  
15 contenant moins de 8% de CO<sub>2</sub>, préférentiellement moins de 5% de CO<sub>2</sub>, plus préférentiellement moins de 2,5% de CO<sub>2</sub>,
  - une étape (c) de reformage à la vapeur du bio méthane issu de l'étape (b) pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, ainsi que du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
  - 20 - une étape (d) de réaction de shift pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en présence d'eau avec production correspondante d'hydrogène,
  - une étape (e) de séparation de constituants du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H<sub>2</sub>) permettant l'obtention d'un flux  
25 riche en hydrogène et d'un flux de gaz résiduaire de PSA,
  - une étape (f) de recyclage de tout ou partie du résiduaire de PSA pour alimenter les brûleurs du four de reformage à la vapeur de l'étape (c) en combustible secondaire,
  - une étape (g) d'alimentation des brûleurs du four de reformage en combustible primaire fourni à partir de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).
  - 30
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le biogaz alimentant les brûleurs selon l'étape (g) est du biogaz brut.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la deuxième partie du biogaz brut destinée à fournir le combustible primaire alimentant l'étape (g) subit, préalablement à ladite étape (g), une étape (g<sub>0</sub>) de purification partielle de sorte à produire un biogaz débarrassé des sulfures, et de préférence des siloxanes et des COVs.

5

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'étape (g<sub>0</sub>) de purification partielle de la deuxième partie du biogaz et l'étape (b<sub>0</sub>) de pré-purification de la première partie du biogaz constituent une étape commune au traitement de la totalité du biogaz brut de l'étape (a), le biogaz résultant étant ensuite séparé en deux parties, la première partie de biogaz alimentant l'étape (b<sub>1</sub>) et la seconde partie du biogaz alimente l'étape (g).

10

5. Installation pour la production d'hydrogène à partir de biogaz comprenant au moins :

15

- une source de biogaz brut

- des moyens de pré-purification,

- des moyens d'élimination de CO<sub>2</sub> d'une première partie du biogaz pour produire du bio méthane,

- un module de reformage,

20

- un module de shift,

- un module PSA pour une production d'hydrogène,

- des moyens de recyclage du résiduaire de PSA ainsi que d'alimentation des brûleurs du module de reformage en combustible secondaire,

25

- des moyens d'alimentation des brûleurs du module de reformage en combustible primaire fourni à partir de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

6. Installation selon la revendication 5 pour la mise en œuvre du procédé de la revendication 2 comprenant des moyens d'alimentation des brûleurs du module de reformage en biogaz brut provenant de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

30

7. Installation selon la revendication 5 pour la mise en œuvre du procédé de la revendication 3 comprenant des moyens de purification partielle aptes à produire un biogaz partiellement purifié ainsi que des moyens d'alimentation des brûleurs du

module de reformage en biogaz partiellement purifié provenant de la deuxième partie du biogaz brut de l'étape (a).

- 5 8. Installation selon la revendication 5 pour la mise en œuvre du procédé de la revendication 4 comprenant des moyens de purification partielle aptes à la mise en œuvre d'une étape commune de traitement de la totalité du biogaz brut de l'étape (a), des moyens de séparation du biogaz résultant en deux parties, des moyens d'alimentation de l'étape (b<sub>1</sub>) en la première partie du biogaz et des moyens d'alimentation de l'étape (g) en la seconde partie du biogaz.

1/3

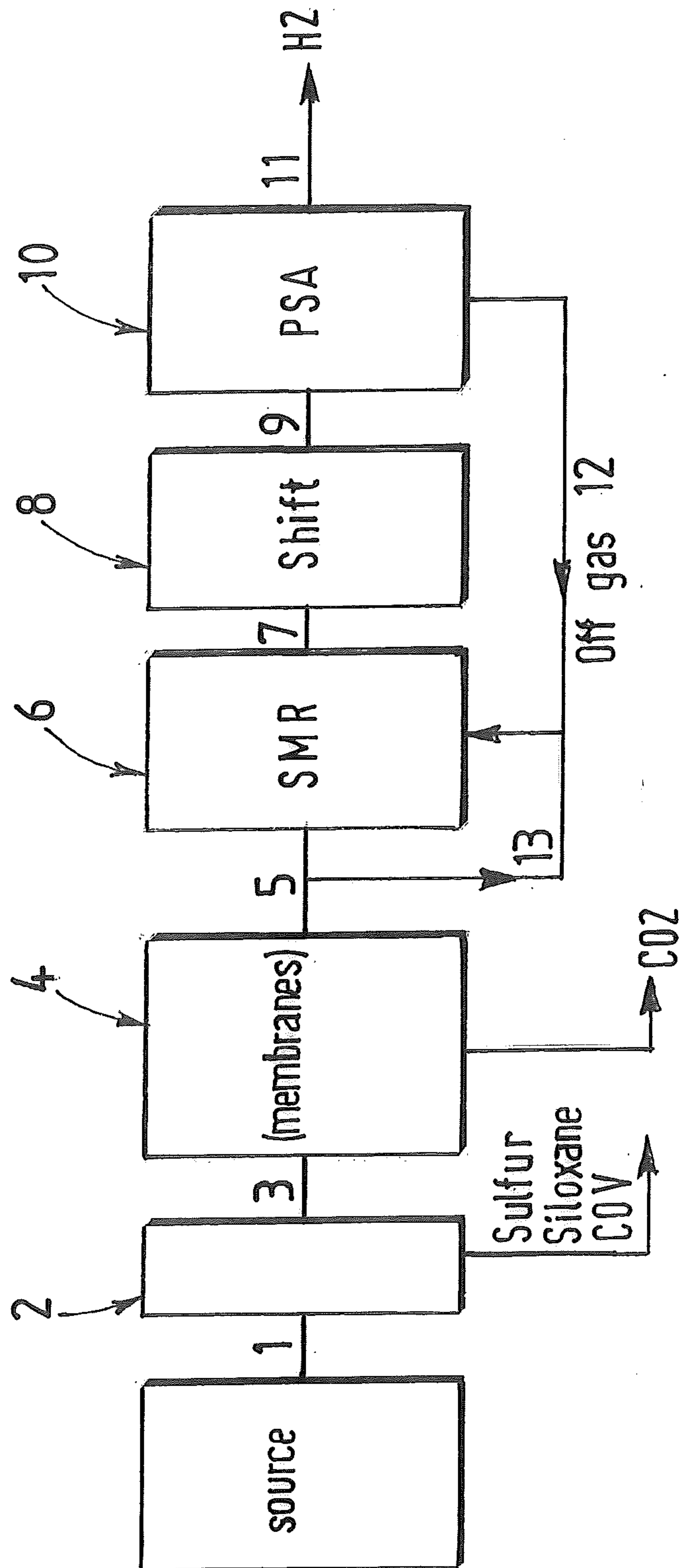


FIG.1

2/3

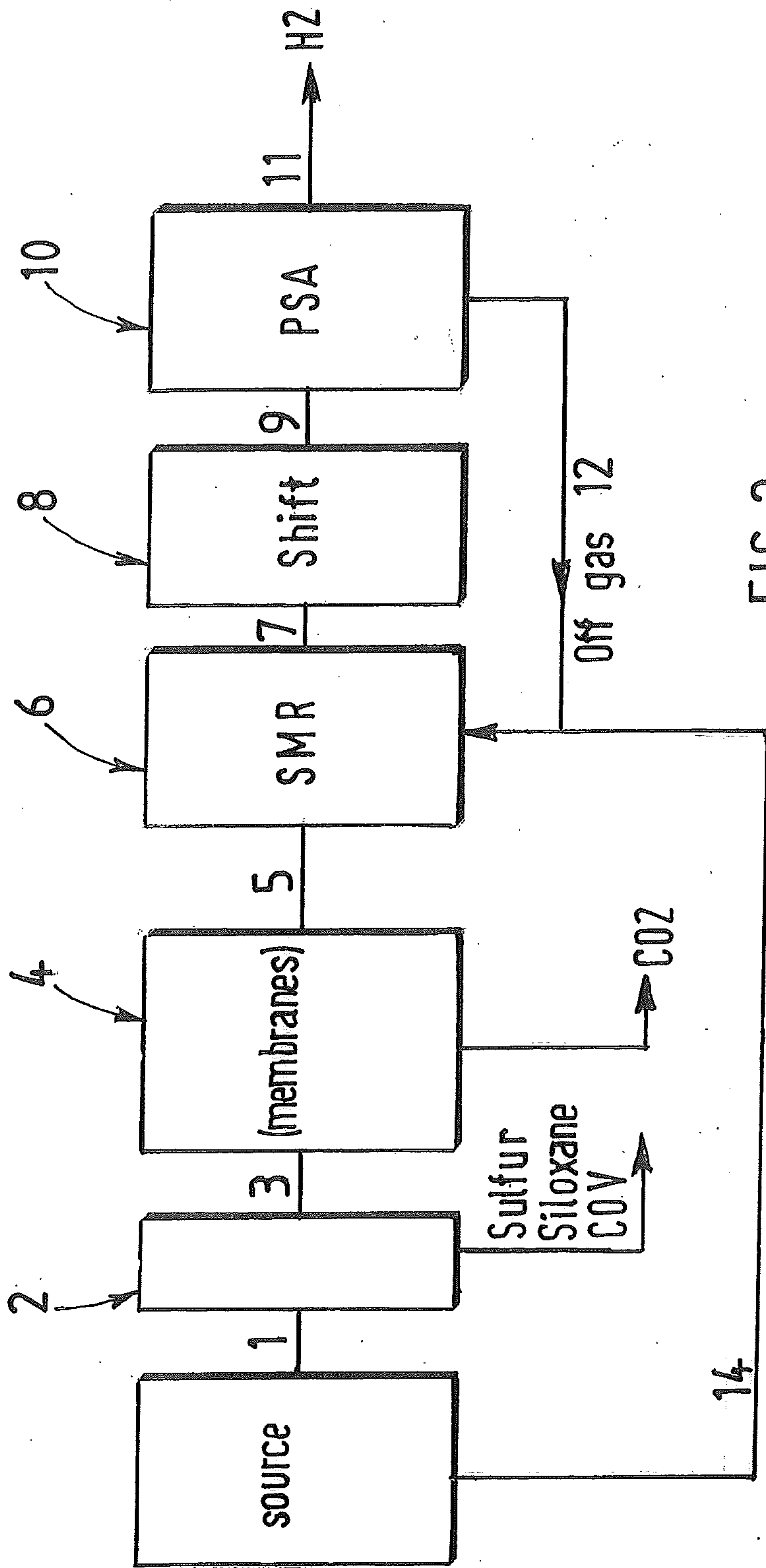


FIG. 2

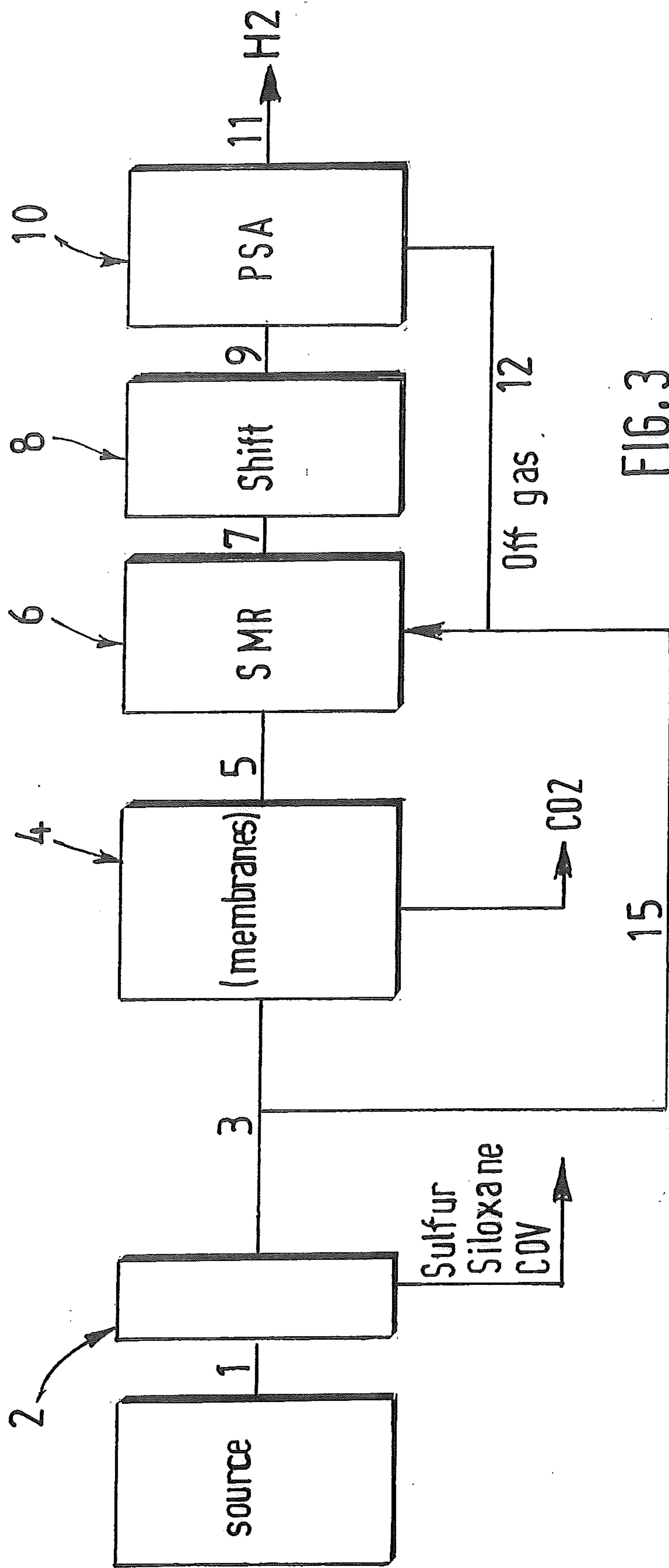


FIG. 3

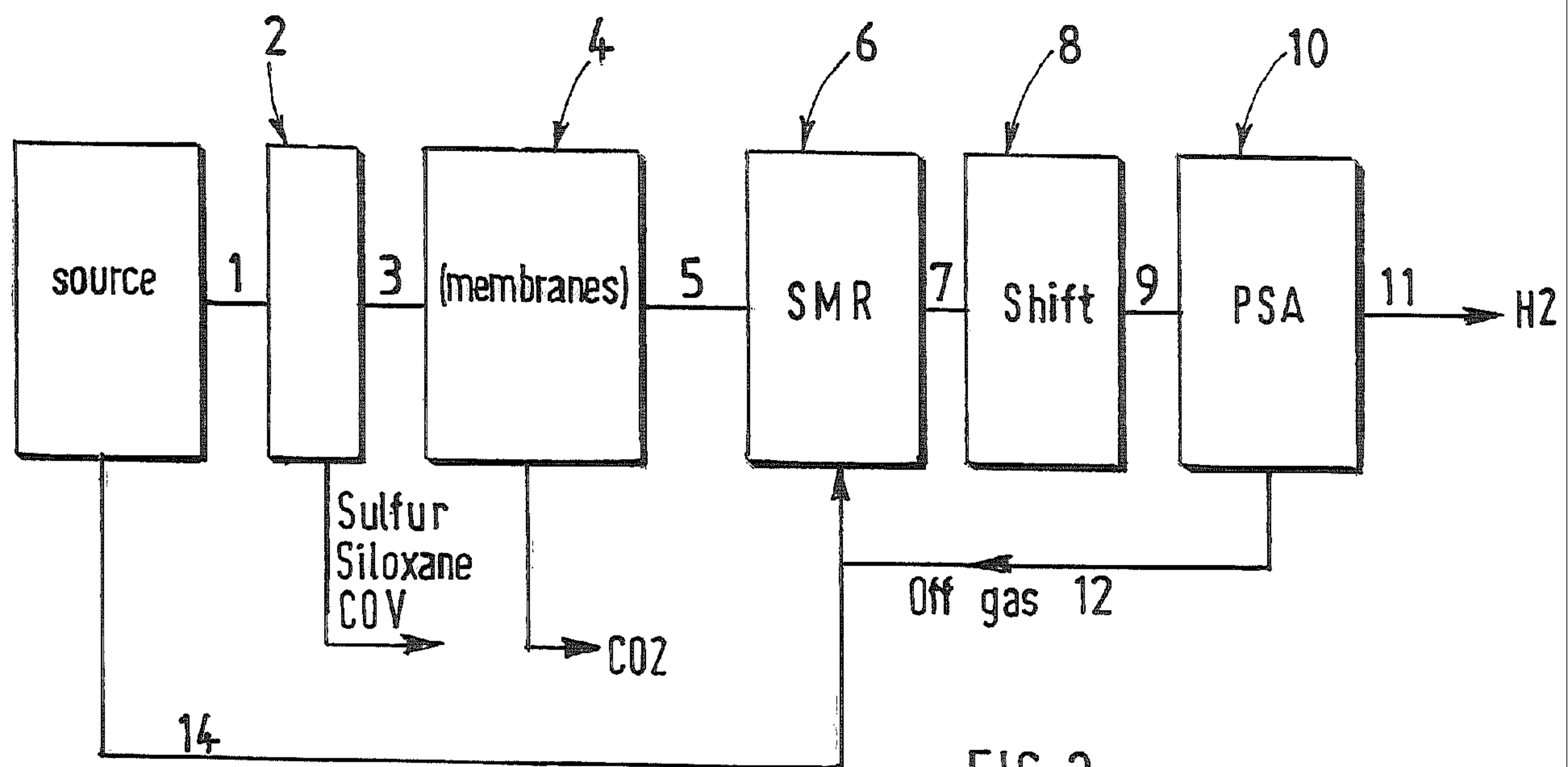


FIG. 2