



La présente invention concerne un procédé de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure, dans lequel on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

L'hydrogène est un gaz largement utilisé notamment dans le domaine de la chimie.

Ainsi, la production annuelle globale d'hydrogène est de l'ordre de 50 milliards de m^3 dont 95 % sont utilisés en raffinage, en pétrochimie, pour la synthèse de méthanol (MeOH) et pour la production d'ammoniac (NH_3).

L'hydrogène marchand, c'est-à-dire la production non captive, ne représente donc que quelques pour cents de cette production globale.

Or, compte tenu des besoins croissants en hydrogène marchand, de l'ordre d'environ + 10 % par an, et des futurs besoins pressentis dans l'industrie en général, notamment en chimie, en pétrochimie, en métallurgie, en électronique, en chimie fine, dans la production d'énergie décentralisée, des transports propres et non polluants, en utilisant les piles à combustible, et compte tenu des problèmes soulevés par l'infrastructure de distribution de ce produit, en particulier son transport, son stockage et les problèmes de sécurité qui y sont liés, il apparaît de plus en plus nécessaire de disposer de sources de production directement sur le site ("on site") d'utilisation.

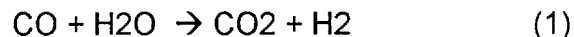
La production d'hydrogène en grande quantité se fait principalement chez les raffineurs et les grands chimistes par différentes méthodes connues, à savoir :

- par reformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures d'origine pétrolière (naphta) ou du gaz naturel. C'est une réaction très endothermique, effectuée entre 800°C et 900°C avec un ou des catalyseurs et à haute pression, par

exemple de l'ordre de 15 bars à 35 bars. Les brûleurs sont situés à l'extérieur des lits catalytiques et le mélange hydrocarbures/vapeur est préchauffé grâce à des échangeurs de chaleur qui utilisent les gaz chauds de combustion. Ce procédé permet d'atteindre des rapports de production H_2/CO entre 3 et 4
5 suivant le débit de vapeur.

- par reformage mixte : c'est un procédé auto-thermique où l'énergie thermique nécessaire au reformage à la vapeur sur catalyseur est par exemple apportée par la combustion partielle de CH_4 en CO_2 et H_2O . Par contre, le rapport H_2/CO est plus faible que lors d'une production par reformage à la
10 vapeur d'eau, c'est-à-dire de l'ordre de 2.2 à 2.5.

- par oxydation partielle d'hydrocarbures. Ce procédé ne nécessite pas de catalyseur. La combustion est effectuée entre $1300^\circ C$ et $1400^\circ C$ avec peu ou sans vapeur. Ce procédé est exothermique mais produit moins d'hydrogène que les procédés précédents. De plus, il faut favoriser au maximum la réaction
15 de production d'hydrogène par conversion du CO en présence de vapeur d'eau et sur catalyseur, selon la réaction (1) suivante :



20 De là, pour une production uniquement d'hydrogène, le reformage à la vapeur est le meilleur procédé actuel, en particulier lorsqu'il est associé à la réaction de conversion de gaz à l'eau et à un procédé PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à pression modulée) pour la purification de l'hydrogène ainsi produit.

25 Le rendement énergétique d'un tel procédé est excellent, c'est-à-dire jusqu'à 85% pour de grosses installations en valorisant la vapeur fatale.

Outre les unités de production spécifique, l'hydrogène marchand, donc en quantité importante, provient également d'autres sources, à savoir :

- de la récupération de l'hydrogène produit dans des opérations de
30 déshydrogénation en chimie et raffinage, par exemple par reformage et craquage catalytique ;

- du détournement d'une partie de l'hydrogène produit chez les producteurs captifs quand il est en excès. Cependant, cette source tend à se tarir compte tenu des besoins croissants en hydrogène, d'une part, pour la désulfuration des charges pour satisfaire aux normes environnementales qui se mettent en place et, d'autre part, pour le traitement hydrogénant de charges de plus en plus lourdes.

- de la production du coke en sidérurgie.

- de l'électrolyse du chlorure de sodium (NaCl) où l'hydrogène est coproduit en même temps que le Cl_2 .

Par ailleurs, il existe aussi de petites unités de production d'hydrogène faisant appel à la décomposition de molécules riches en atomes d'hydrogène, notamment par craquage thermique de NH_3 , par reformage catalytique de CH_3OH ou par dissociation électrolytique de H_2O .

Cependant, la production d'hydrogène à partir de NH_3 ou de CH_3OH nécessite toujours une logistique de livraison de ces produits liquides.

De plus, l'ammoniac (NH_3) est un polluant néfaste pour l'environnement (toxicité, odeur, ...) et les réglementations sur ce produit deviennent de plus en plus sévères.

En outre, le prix d'achat de ces produits connaît des variations importantes qui tendent à pénaliser la rentabilité globale des procédés, en particulier dans le cas du méthanol.

Par ailleurs, la production d'hydrogène par électrolyse consomme beaucoup d'énergie (de l'ordre de 5 kWh/ Nm^3 de H_2 produit) et dans les pays où le prix du courant n'est pas bon marché, cette solution n'est pas adaptée pour des débits supérieurs à 50 Nm^3/h .

Ces différents procédés de production d'hydrogène présentent donc de nombreux désavantages et aucun procédé de production actuel ne peut être considéré comme totalement satisfaisant du point de vue industriel.

Le problème qui se pose alors est de pouvoir proposer un procédé de production d'hydrogène amélioré par rapport aux procédés connus, c'est-à-dire

qui soit de maintenance et de mise en œuvre aisées, d'investissement faible, qui utilise du gaz naturel ou du GPL pour la production d'hydrogène, et qui nécessite peu d'utilités : eau, vapeur.....

En d'autres termes, la présente invention vise à proposer un procédé de
5 production d'hydrogène gazeux :

- qui soit peu consommateur d'énergie pour entretenir la réaction de production d'hydrogène, c'est-à-dire, si possible, mettant en œuvre une réaction auto-thermique ;
- ayant un rendement suffisant de conversion de l'hydrocarbure en
10 hydrogène ;
- qui soit compact, d'investissement réduit et de simplicité d'entretien et d'utilisation ;
- qui autorise un démarrage automatique et un fonctionnement en toute sécurité, de préférence sans personnel sur place ;
- 15 - permettant d'utiliser une source primaire d'hydrocarbures peu chère ;
- qui soit adapté aux productions moyennes, c'est-à-dire de 50 Nm³/h à 300 Nm³/h.

La solution apportée par l'invention est alors un procédé de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde
20 de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane, dans lequel :

(a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à 1200°C, à une pression de 3 à
25 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO) ;

(b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO).

(c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un
30 refroidissement jusqu'à une température comprise entre -20°C et +80°C ;

(d) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (c) à une séparation

de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ;
et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars.

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou
5 plusieurs des caractéristiques suivantes :

- à l'étape (c), le refroidissement est opéré par échange gaz-gaz, gaz-eau ou refroidissement brutal à l'eau.

- l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, de préférence le rapport de débits volumique CH_4/O_2 est compris entre 1.5 et 2.1.

- 10 - le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une pression de 4 à 15 bars.

- l'étape (a) est opérée à une pression de 4 à 15 bars.

- le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.

- 15 - le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.

- le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40% (en vol.) d'hydrogène, 15 à 25% de CO et le reste étant de l'azote et
20 éventuellement des traces de CO_2 , H_2O ou d'autres impuretés inévitables, de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol.) d'hydrogène, 17 à 21% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO_2 , H_2O ou d'autres impuretés inévitables

- l'étape (a) est opérée dans au moins un réacteur endothermique.

- 25 - l'étape (a) est opérée à une température comprise entre 600°C et 1090°C, de préférence de 900 à 1000°C.

- à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 99.999999 % en volume d'hydrogène.

- 30 - la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation

membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets, de préférence un procédé PSA pour obtenir de l'hydrogène pur.

5 - le flux de gaz-déchets est envoyé vers une unité de cogénération servant à produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

- il comporte l'étape supplémentaire de :

10 (e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

- l'atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote produite est utilisée dans une opération de traitement thermique des métaux.

15 - la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

20 - la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

25 Le principe de base de la présente invention est d'effectuer une oxydation partielle du méthane ou de GPL (habituellement, le gaz naturel contient essentiellement du CH₄, et des % de CO₂, N₂ et hydrocarbures plus lourds : propane, butane. Dans le cadre de la présente invention, on utilise du gaz naturel ou du GPL, mais du point de vue chimique ce sont bien les
30 molécules CH₄, propane et butane qui sont oxydées partiellement) afin d'obtenir un mélange hydrogène / monoxyde de carbone suivant la réaction (2)

suivante :



5 Du point de vu de la production d'hydrogène, cette réaction conduit à la formation de deux molécules d'hydrogène pour une molécule de méthane.

La réaction (2) est exothermique mais l'enthalpie de la réaction est insuffisante pour atteindre des niveaux de température élevée, par exemple de 1300°C à 1500°C.

10 Dans les procédés classiques de combustion, c'est-à-dire sans catalyseur, il est nécessaire de brûler une partie du combustible.

Or, selon la solution de la présente invention, le principe est d'utiliser la combustion en milieu catalytique pour effectuer l'oxydation partielle du mélange $\text{CH}_4 / \frac{1}{2} \text{O}_2$ en H_2 et CO à des températures plus faibles, typiquement de 700 à 1100°C.

15 En effet, l'oxydation partielle par catalyse présente au moins les avantages suivants :

- le rendement d'extraction de l'hydrogène est proche de 100% car le rapport du volume de H_2 produit au volume de CH_4 consommé est proche de 2;

- elle ne nécessite pas de gestion de la vapeur d'eau à la différence des 20 reformeurs à la vapeur ;

- elle peut s'effectuer avec de l'air, avec un ratio O_2/CH_4 proche de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation partielle et donc avec un débit d'air à comprimer minimal ; et

- elle ne nécessite pas d'appoint de chaleur par brûleur comme dans le 25 cas des reformeurs à la vapeur.

30 Comme schématisé sur la figure 1, le principe de l'invention consiste à produire un mélange gazeuse riche en hydrogène (30 à 40% H_2 , environ 20% CO et le reste étant essentiellement N_2 et quelques % de CO_2 , H_2O et autres impuretés inévitables) par oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures, tel le méthane ou le gaz naturel.

Le mélange gazeux produit est ensuite refroidi à l'aide d'un échangeur

gaz-gaz ou gaz-eau, ou bien par refroidissement "brutal" ou "flash" (quench cooling en anglais) à l'eau et est envoyé subséquemment dans une unité de séparation par adsorption (PSA), après une étape éventuelle d'élimination des suies ou autres impuretés générées.

- 5 Si le mélange est généré sous pression au niveau du réacteur d'oxydation partielle catalytique, il n'est pas utile d'utiliser un compresseur pour alimenter l'unité PSA.

Le procédé PSA est alors alimenté sous pression par le mélange riche en hydrogène et il produit de l'hydrogène pur (pureté > 99.9 %) sous pression.

- 10 Le gaz résiduaire (off gas) du PSA, à pression proche de la pression atmosphérique ou supérieure si l'on souhaite valoriser le gaz résiduaire, par exemple une pression de 1.5 bar, riche en CO (env. 28%) et contenant encore de l'hydrogène (env. 15%), est envoyé dans une torchère ou bien un brûleur de chaudière pour effectuer de la co-génération de chaleur.

- 15 L'encombrement de vannes de l'unité PSA est rendu le plus compact possible afin de minimiser l'investissement en matériel, de préférence on utilise une ou des vannes rotatives.

Cette technologie permet également de réduire le temps de cycle du procédé PSA, typiquement les cycles ont une durée de 0.1 à 3 minutes.

- 20 Ainsi, la productivité du système est accrue et, par conséquent, le volume des récipients contenant les adsorbants, pour une même quantité de gaz produit, est diminué.

L'hydrogène pur produit est ensuite envoyé sous pression dans le réseau du client.

- 25 Le procédé de l'invention élimine donc l'étape de réaction dite de gaz à l'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Le rendement de production d'hydrogène est alors moins bon mais, dans le cadre de la production d'hydrogène en petite quantité (moins de 300 m3/h), le rendement énergétique n'est plus primordial.

- 30 Dans le prix du gaz produit, la part liée à l'investissement devient la plus importante.

De là, le fait de simplifier le procédé (réacteur catalytique de conversion de gaz à l'eau, unité de production d'eau déminéralisée) est plus intéressant pour produire une molécule d'hydrogène par molécule de CH_4 consommé.

De plus, un autre élément extrêmement important dans le cas de la production d'hydrogène sur site, est la maintenance et la simplicité d'utilisation car la simplification du procédé permet de diminuer les frais de maintenance et d'opération de l'unité.

Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, l'oxydation partielle catalytique est effectuée à l'aide d'un réacteur mettant en œuvre le catalyseur en lit fixe avec écoulement axial ou radial et opérant sous pression élevée, par exemple une pression de l'ordre de 5 à 20 bars et ce, contrairement aux générateurs dits "endothermiques", usuellement utilisés dans diverses applications de traitement thermique, qui opèrent généralement à des pressions plus basses, c'est-à-dire typiquement inférieure à 1.5 bars.

La figure 2 ci-jointe représente une évaluation, à partir de calculs basés sur l'équilibre thermodynamique, de la composition de l'atmosphère gazeuse produite par un procédé selon l'invention qui montre clairement que les taux de conversion sont supérieurs à 90%, et la figure 3 représente, quant à elle, une évaluation analogue de l'influence de la richesse du mélange gaz naturel/air sur la formation de suies et sur le rendement en hydrogène afin de maximiser la quantité d'hydrogène produite par rapport à la quantité de gaz naturel consommée.

Plus précisément, la figure 2 montre, d'une part, l'évolution du rapport de H_2 produit par Nm^3 de gaz naturel consommé en fonction de la température, dans le cas d'une réaction mettant en œuvre $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ d'air et, d'autre part, l'évolution de la composition molaire en carbone solide dans l'atmosphère produite en fonction de la température.

Il apparaît que, pour chaque température étudiée, un maximum de rendement en hydrogène est situé dans le domaine des faibles richesses en gaz naturel du mélange gaz naturel/air.

Ce maximum est d'autant plus important que la température est élevée et

correspond toujours à une composition du mélange gaz naturel/air pour laquelle la quantité de carbone solide produite est très faible, voire négligeable.

De plus, la réaction $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ se faisant avec une
5 augmentation du nombre de moles, elle est favorisée de façon thermodynamique par une diminution de la pression totale.

Cette influence est mise en évidence sur la figure 3 qui représente l'évolution de la teneur en hydrogène dans l'atmosphère produite en fonction du débit de gaz naturel, pour 2 pressions et 3 températures différentes de mise
10 en oeuvre.

On remarque aussi que plus la température est élevée, plus l'écart entre la composition en hydrogène obtenue à 10 bars et à 6 bars se réduit.

En d'autres termes, le principe de l'invention repose donc sur la production d'un mélange gazeux riche en hydrogène (par exemple 36% H_2 , 41% N_2 , 20%
15 CO) par oxydation partielle catalytique opérant préférentiellement sous pression (de l'ordre de 10 bars) et à une température inférieure à 1100°C , préférentiellement à moins de 1000°C .

Dans cette optique, les gammes suivantes peuvent être envisagées pour mettre en œuvre le procédé de l'invention :

- 20 - pression : 5 à 20 bars absolus.
- température : 650 à 1000°C , sachant que les générateurs endothermiques classiques du commerce opèrent à plus haute température ($>1100^\circ\text{C}$).
- richesse du mélange CH_4 / O_2 : le rapport du débit en volume de CH_4 sur le débit en volume d'oxygène est compris entre 1 et 2.5, préférentiellement
25 entre 1.5 et 2.

Comme représenté sur les figures 1 et 4, le réacteur catalytique 1 alimenté en air et en gaz naturel, peut être rempli, totalement ou partiellement, de catalyseur, par exemple le lit de catalyseur peut être supporté sur une hauteur d'un matériau inerte, telles des billes de céramique, d'alumine non activée...,
30 ou pris en sandwich par ces mêmes matériaux.

Le catalyseur est composé d'une phase active métallique déposée sur un

support poreux. Le métal peut être du nickel ou des métaux nobles, tel que le platine, le rhodium, le palladium ou une combinaison de ceux-ci, et le support peut être de l'alumine, une zéolite, de la silice, un aluminosilicate ou du carbure de silicium.

5 L'unité de séparation 7 située en aval du réacteur catalytique 1 peut être une unité de type PSA ou TSA, ou une unité mettant en oeuvre des membranes polymères.

En outre, les suies présentes dans le flux de gaz sortant du réacteur 1 catalytique peuvent être éliminées en 2 par un dispositif cyclone, un filtre
10 mécanique, un dépoussiéreur électrostatique ou un dispositif analogue.

L'invention peut être appliquée pour produire de l'hydrogène pur ou pour produire des atmosphères spécifiques de traitement thermique des métaux.

Ainsi, pour produire de l'hydrogène pur, l'unité de séparation est par exemple une unité PSA ou un système à membrane, comme schématisé sur la
15 figure 1 ci-annexée.

L'unité PSA (en 3) est alimentée (en 6) sous pression par le mélange gazeux riche en hydrogène, ce qui lui permet de produire de l'hydrogène pur (en 4) sous pression.

Le gaz résiduaire, à pression proche de la pression atmosphérique, riche en
20 CO (27 %) et contenant encore de l'hydrogène (~15 %), est envoyé (en 5) dans une torchère ou bien un brûleur de chaudière pour effectuer de la cogénération de chaleur.

En travaillant avec des cycles d'adsorption courts, typiquement de l'ordre de 60 secondes ou moins, la productivité du système PSA est accrue et, par
25 conséquent, pour une même quantité de gaz produit, le volume des adsorbants du PSA est diminué.

L'hydrogène pur produit (en 4) est ensuite envoyé sous pression dans le réseau du client.

Le procédé de l'invention permet donc d'éliminer l'étape classique de
30 réaction dite de gaz à l'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Le rendement de production d'hydrogène est donc moins bon, mais dans le

cadre de la production d'hydrogène en petite quantité, c'est-à-dire moins de 300 Nm³/h, la problématique du rendement énergétique n'est plus primordiale. En effet, dans le prix du gaz produit, la part liée à l'investissement devient la plus importante.

- 5 Dès lors, le fait de simplifier le procédé, c'est-à-dire d'éliminer le réacteur catalytique de conversion de shift (*shift conversion* en anglais) et l'unité de production d'eau déminéralisée, est plus intéressant que d'accroître le rendement de production d'hydrogène.

- 10 De plus, un second élément extrêmement important, dans le cas de la production d'hydrogène « sur site » est la maintenance et la simplicité d'utilisation. En effet la simplification d'un procédé permet de diminuer les frais de maintenance et d'opération de l'unité car ces frais sont du même ordre que ceux liés à la consommation de gaz naturel ou à l'amortissement du matériel.

- 15 Par ailleurs, comme schématisé sur la figure 4 ci-annexée, pour produire des atmosphères spécifiques de traitement thermique, l'unité de séparation 7 est une unité TSA (Temperature Swing Adsorption = Adsorption à Température Modulée) ou PSA (Pressure Swing Adsorption = Adsorption à Pression Modulée) alimentée (en 6) avec du gaz à une pression de l'ordre de 10 bars et comprenant de 1 à n lits, qui comportent des adsorbants (alumine activée, 20 zéolite, charbon actif), laquelle produit (en 8) un mélange réducteur CO/H₂ exempt d'espèces oxydantes (H₂O, CO₂), celles-ci étant arrêtées par l'unité de séparation 7 qui permet d'éliminer la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans le flux gazeux (teneurs <1 ppm en eau). A titre de comparaison, les générateurs existants produisent une atmosphère contenant une fraction 25 molaire en eau inférieure à 1%, soit 10 000 fois plus élevée.

La régénération des adsorbants de l'unité de séparation 7 peut s'effectuer à l'aide d'azote disponible sur le site ou avec une partie du produit, ou bien encore d'un autre gaz sec et faiblement chargé en CO₂ présent sur le site.

Revendications

1. Procédé de production d'un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) à partir d'au moins un hydrocarbure choisi dans le groupe formé par le méthane, l'éthane ou un mélange de méthane et d'éthane, ou un mélange de butane et de propane, dans lequel :

(a) on opère une oxydation catalytique partielle d'au moins un hydrocarbure, à une température inférieure à $1200^{\circ}C$, à une pression de 3 à 20 bars, et en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, pour produire de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) ;

(b) on récupère un mélange gazeux contenant au moins de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO).

(c) on soumet le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à un refroidissement jusqu'à une température comprise entre $-20^{\circ}C$ et $+80^{\circ}C$;

(d) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (c) à une séparation de manière à produire un flux gazeux riche en hydrogène ; et dans lequel on obtient, à l'étape (b) et/ou à l'étape (c), un mélange gazeux à une pression de 3 à 20 bars.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape (c), le refroidissement est opéré par échange gaz-gaz, gaz-eau ou refroidissement brutal à l'eau.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'hydrocarbure est le méthane ou le gaz naturel, de préférence le rapport de débits volumique CH_4/O_2 est compris entre 1.5 et 2.1.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) et/ou à l'étape (c) est à une pression de 4 à 20 bars.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une pression de 3 à 15 bars.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz contenant de l'oxygène est un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène, de préférence de l'air.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est formé d'au moins un métal déposé sur un support inerte, de préférence le métal est le nickel, le rhodium, le platine et/ou le palladium ou un alliage contenant au moins un de ces métaux.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 30 à 40% (en vol.) d'hydrogène, 15 à 25% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO₂, H₂O ou d'autres impuretés inévitables, de préférence le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) contient approximativement 31 à 34% (en vol.) d'hydrogène, 17 à 21% de CO et le reste étant de l'azote et éventuellement des traces de CO₂, H₂O ou d'autres impuretés inévitables

15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée dans au moins un réacteur endothermique.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étape (a) est opérée à une température comprise entre 600°C et 1090°C, de préférence de 900 à 1000°C.

20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en qu'à l'étape (d), la séparation permet de produire un flux gazeux riche en hydrogène contenant au moins 80% d'hydrogène, de préférence de 99.9 % à 99.999999 % en volume d'hydrogène.

25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA, d'un procédé TSA ou d'une séparation par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchet, de préférence un procédé PSA pour obtenir de l'hydrogène pur.

30 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le flux de gaz-déchet est envoyé vers une unité de cogénération servant à

produire de l'électricité, de préférence vers une chaudière.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte l'étape supplémentaire de :

5 (e) soumettre le mélange gazeux obtenu à l'étape (b) à une séparation de manière à éliminer au moins une partie des impuretés dioxyde de carbone et/ou vapeur d'eau éventuellement présentes, et produire ainsi une atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote.

10 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse ayant des teneurs contrôlées en hydrogène, en monoxyde de carbone et en azote produite est utilisée dans une opération de traitement thermique des métaux.

15 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par mise en œuvre d'un procédé PSA ou d'un procédé TSA mettant en œuvre au moins deux adsorbants fonctionnant en alternance, au moins l'un des adsorbants étant en phase de régénération pendant qu'au moins un autre des adsorbants est en phase de production dudit flux gazeux riche en hydrogène.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la séparation opérée à l'étape (d) est réalisée par perméation membranaire utilisant un ou plusieurs modules membranaire générant, d'une part, ledit flux gazeux riche en hydrogène et, d'autre part, un flux de gaz-déchets contenant principalement de l'azote et du monoxyde de carbone, et éventuellement de l'hydrogène résiduaire.

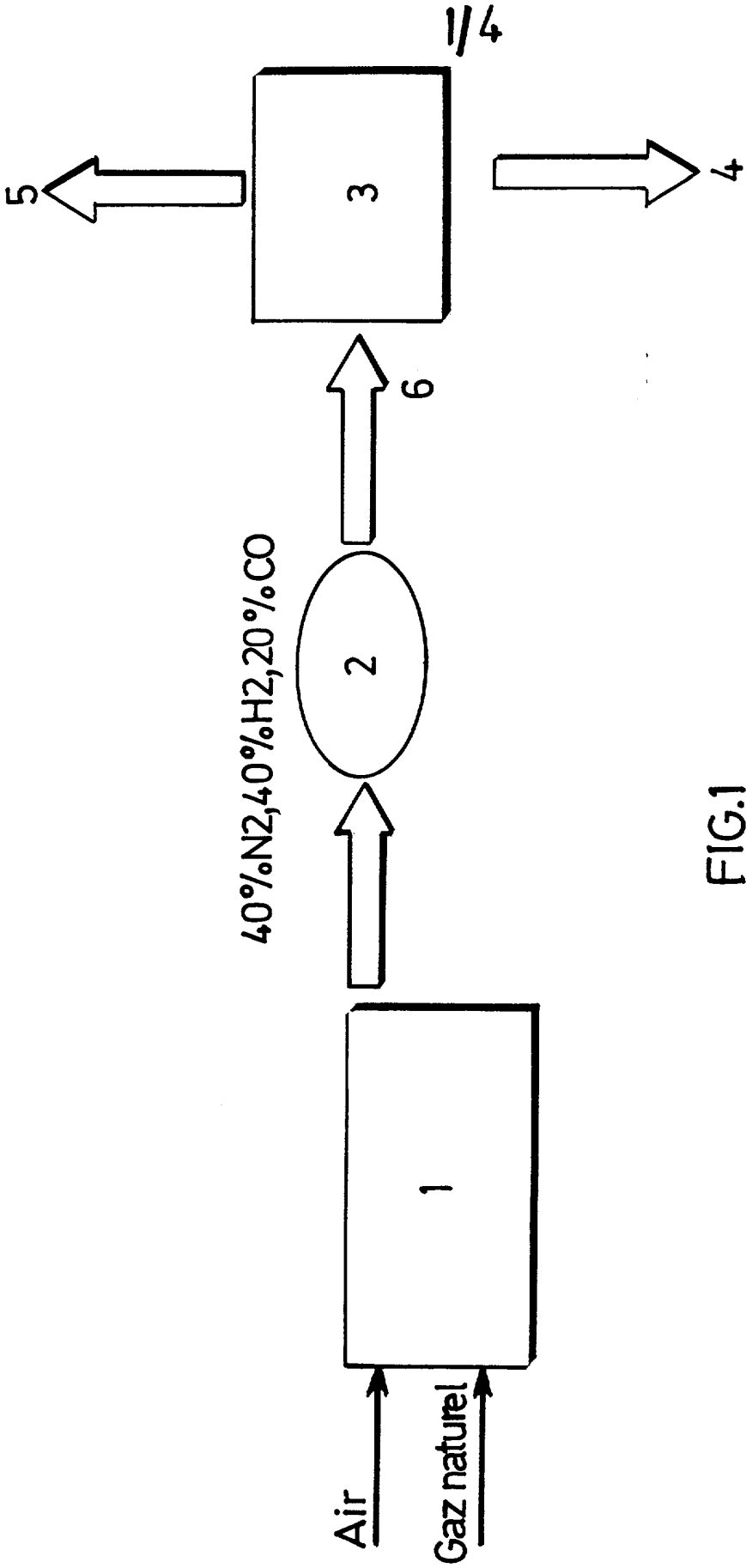


FIG.1

2/4

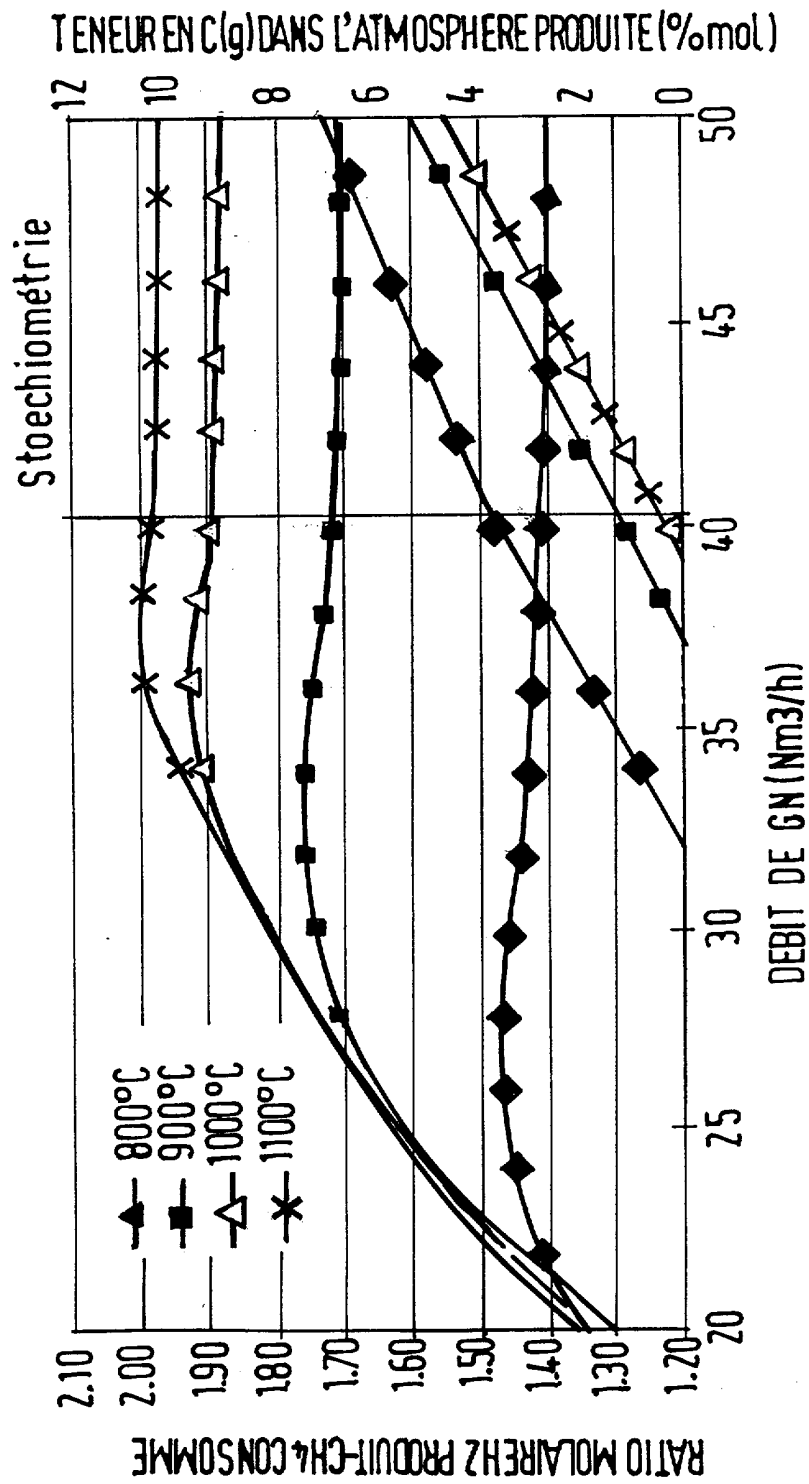
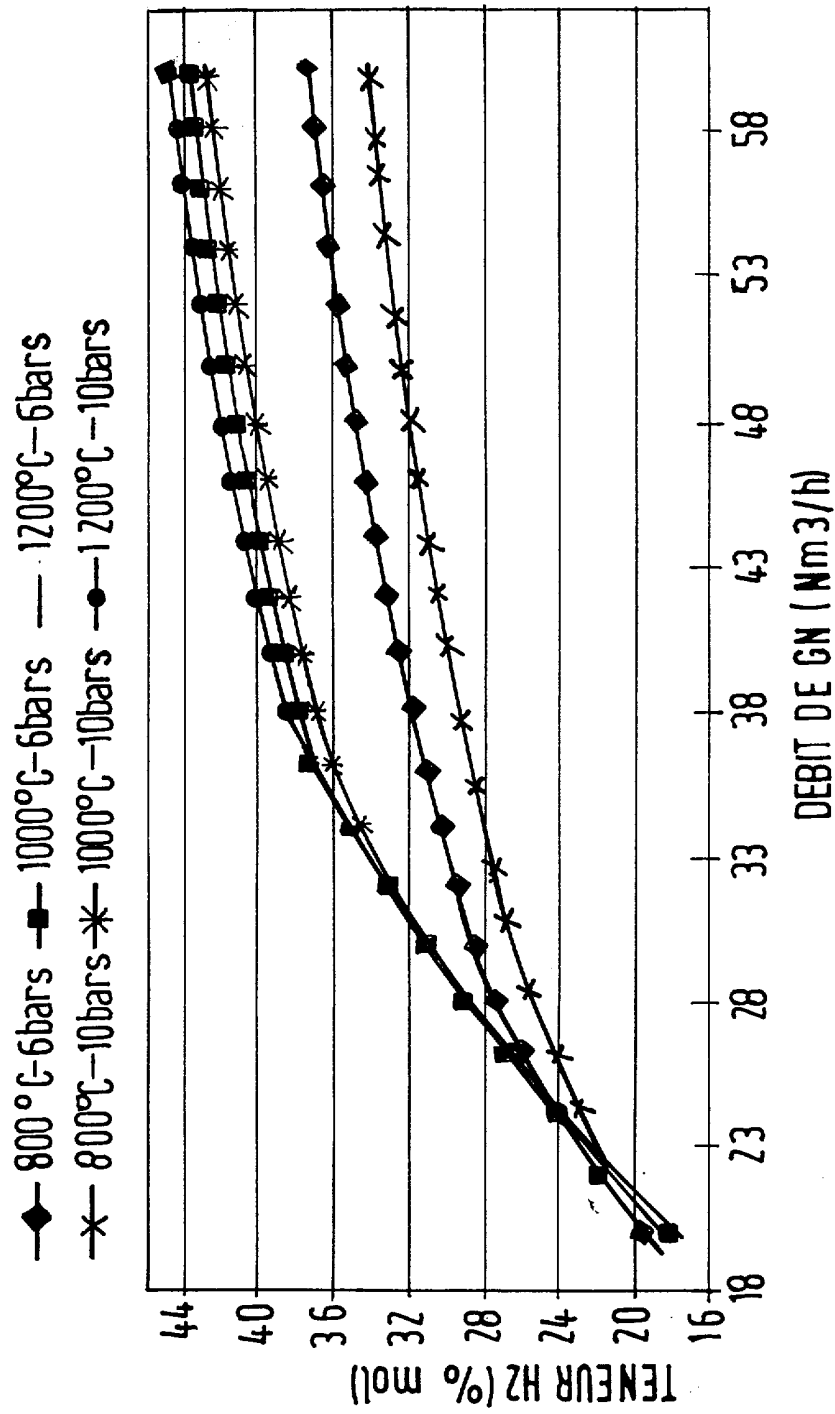
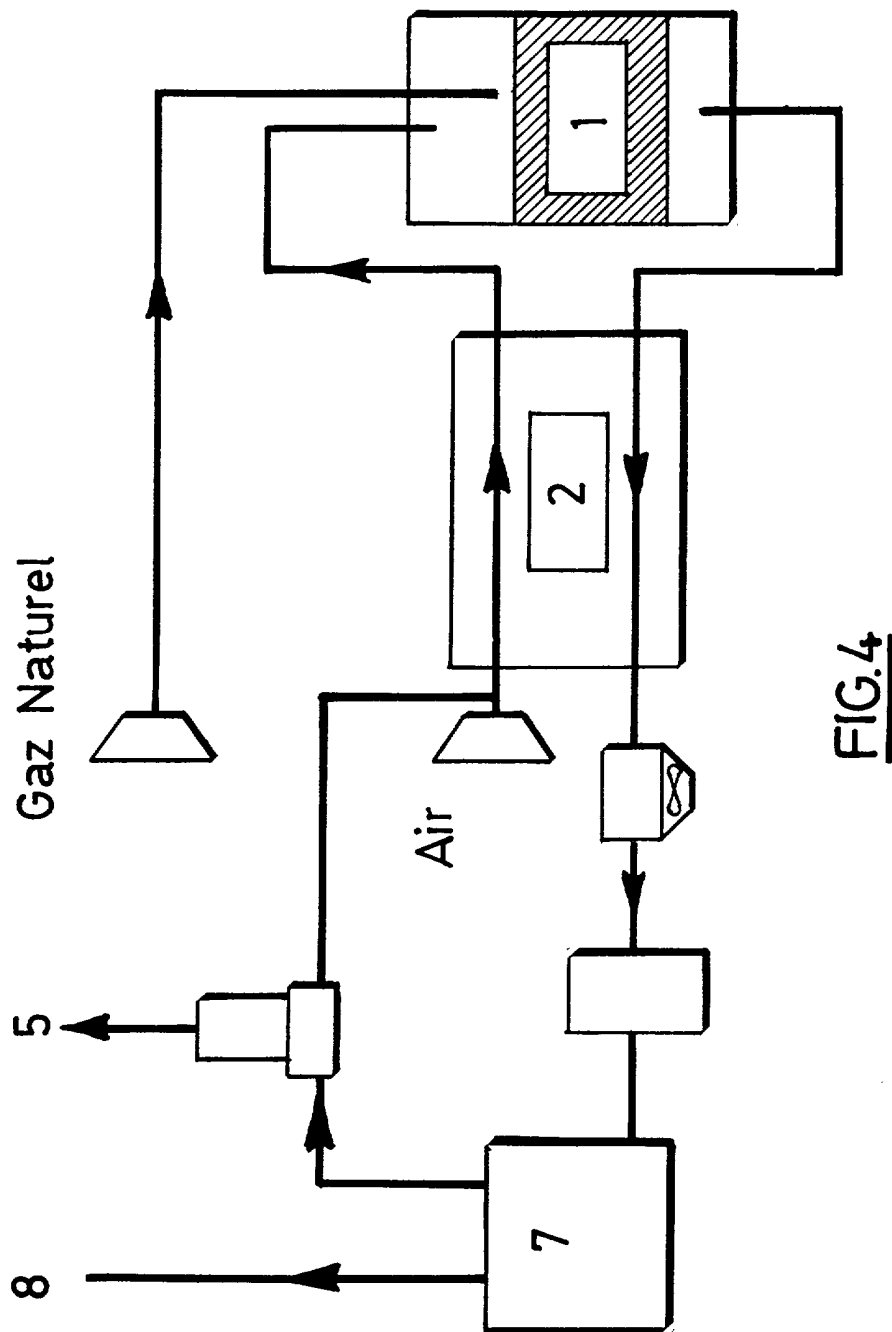


FIG.2

3/4

FIG.3

4/4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2805531

N° d'enregistrement
national

FA 583054
FR 0002309

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 99 15483 A (SHELL INT RESEARCH) 1 avril 1999 (1999-04-01) * page 3, ligne 5 - page 7, ligne 4 * * page 7, ligne 19 - ligne 34 * ---	1-12,16	C01B3/38
X	US 5 720 901 A (DE JONG KRIJN PIETER ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) * colonne 7, ligne 65 - colonne 8, ligne 27 * ---	1-10	
X	US 5 486 313 A (DE JONG KRIJN P ET AL) 23 janvier 1996 (1996-01-23) * colonne 8, ligne 13 - colonne 9, ligne 4 * * exemples * ---	1-10	
A	WO 90 06282 A (DAVY MCKEE CORP) 14 juin 1990 (1990-06-14) * page 24, ligne 5 - page 26, ligne 15 * * revendications; figure 6 * ---	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C01B B01D
A	US 5 968 457 A (BARLOW ALAN RUSSELL ET AL) 19 octobre 1999 (1999-10-19) * colonne 7, ligne 58 - colonne 9, ligne 34 * * revendications * ---	1,2,6-8,15	
A	US 5 746 985 A (TAKAHASHI TOMONORI) 5 mai 1998 (1998-05-05) * le document en entier * ---	1,12	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 octobre 2000		Van der Poel, W	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

2