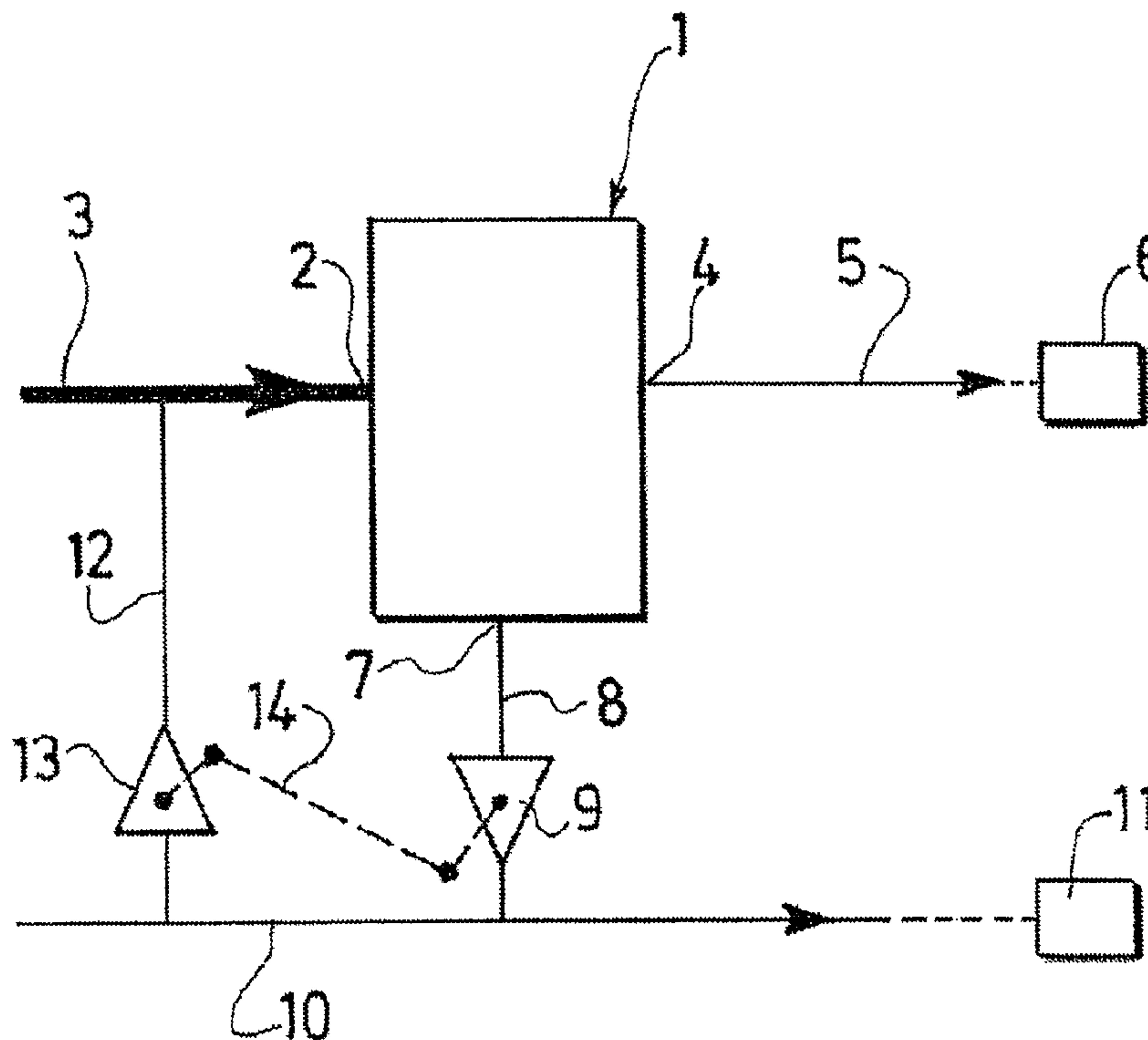




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2004/06/28
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/02/03
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/05/01
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/01/20
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2004/050294
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/009591
 (30) Priorité/Priority: 2003/07/24 (FR03/50368)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 53/047* (2006.01),
C01B 3/56 (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
MONEREAU, CHRISTIAN, FR;
FUENTES, FRANCOIS, FR;
DE SOUZA, GUILLAUME, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE, FR
 (74) Agent: NORTON ROSE CANADA
S.E.N.C.R.L.,S.R.L./LLP

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ADSORPTION ET INSTALLATION POUR LA MISE EN
OEUVRE DE CE PROCEDE
 (54) Title: ADSORPTION METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID
METHOD



(57) Abrégé/Abstract:

Un gaz de charge riche en hydrogène (3) est fourni à une unité d'épuration PSA (1) fournissant en sortie de production (4) de l'hydrogène pur, et en sortie de résiduaire (5) un gaz appauvri en hydrogène qui est comprimé (9) et injecté dans une ligne (10) dans laquelle circule un mélange gazeux combustible dont une partie est extraite (12), en amont de l'unité PSA (1), comprimée (13) et réinjectée dans le gaz de charge de l'unité PSA 1. Application notamment aux sites pétrochimiques.

(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
3 février 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/009591 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 53/047, C01B 3/56ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex
07 (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050294

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 28 juin 2004 (28.06.2004)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MON-
EREAU, Christian** [FR/FR]; 159, rue de Charonne,
F-75011 Paris (FR). **FUENTES, François** [FR/FR]; 21,
avenue Maurice Berteaux, F-78110 Le Vesinet (FR). **DE
SOUZA, Guillaume** [FR/FR]; 1, rue du Capitaine Ferber,
F-92130 Issy Les Moulineaux (FR).

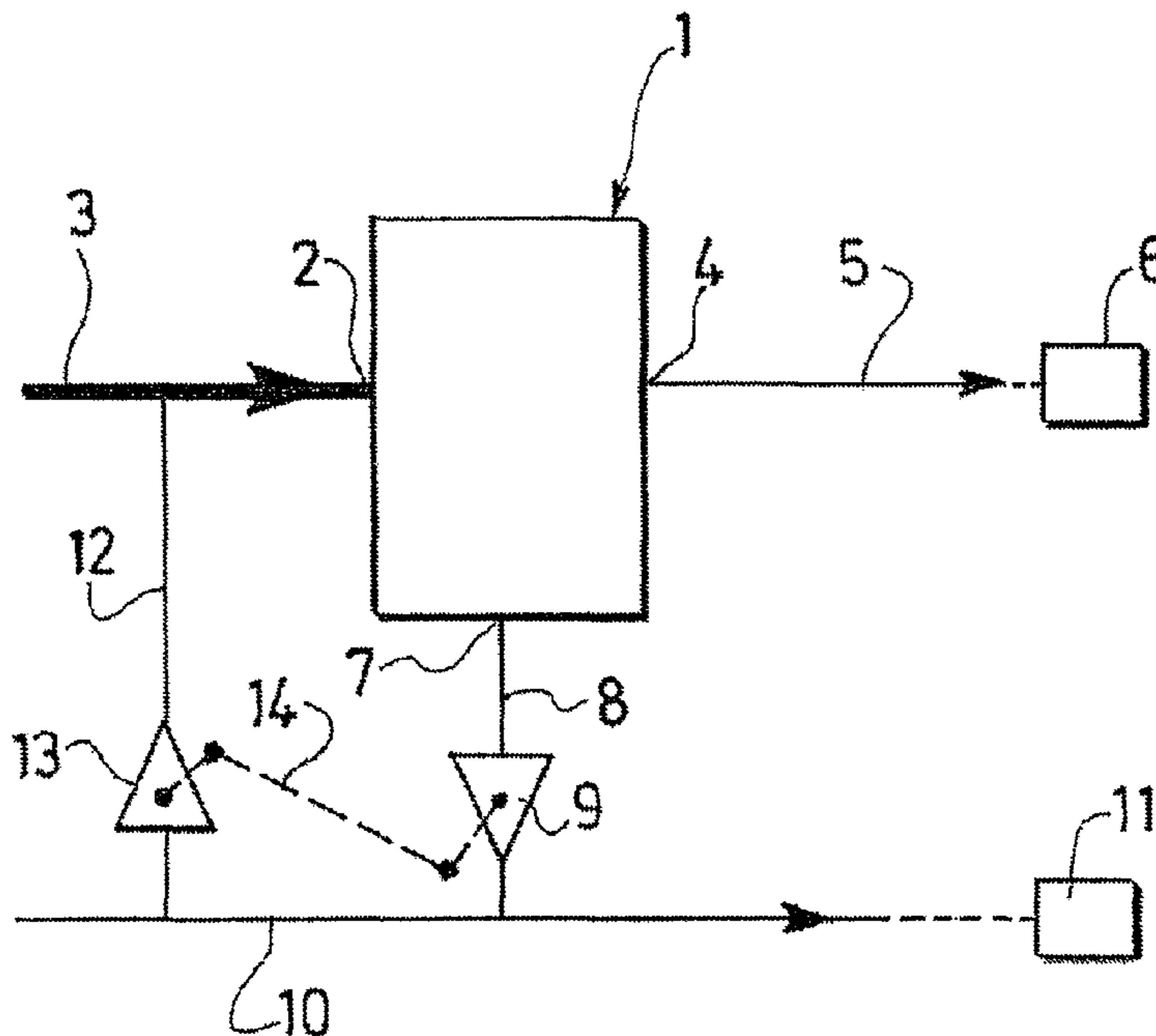
(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/50368 24 juillet 2003 (24.07.2003) FR(74) Mandataire : **LE MOENNER, Gabriel**; 75, quai d'Orsay,
F-75321 Paris Cedex 07 (FR).(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **L'AIR
LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE**(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ADSORPTION METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN AND DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ADSORPTION ET INSTALLATION POUR LA MISE EN
ŒUVRE DE CE PROCÉDE

(57) Abstract: A feedstock hydrogen-enriched gas (3) is supplied to a PSA purification unit (1) which delivers pure hydrogen at a production output (4) and a hydrogen-deficient gas at a residual output. Said hydrogen-deficient gas is compressed (9) and injected into a line (10) wherein a gaseous combustible mixture circulates whose part (12) is extracted upstream of the PSA unit (1), compressed (13) and reinjected into said feedstock of the PSA unit (1). Said invention is used, in particular for petrochemical sites.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/009591 A1

WO 2005/009591 A1

GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé** : Un gaz de charge riche en hydrogène (3) est fourni à une unité d'épuration PSA (1) fournissant en sortie de production (4) de l'hydrogène pur, et en sortie de résiduaire (5) un gaz appauvri en hydrogène qui est comprimé (9) et injecté dans une ligne (10) dans laquelle circule un mélange gazeux combustible dont une partie est extraite (12), en amont de l'unité PSA (1), comprimée (13) et réinjectée dans le gaz de charge de l'unité PSA 1. Application notamment aux sites pétrochimiques.

Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

5 La présente invention concerne les procédés de production/épuration d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution du mélange gazeux combustible à une deuxième pression et contenant également de l'hydrogène et
10 destiné à alimenter divers postes utilisateurs sur le site ou à proximité.

 Dans les installations classiques de production d'hydrogène à partir d'un gaz de charge, l'hydrogène est produit, aux pertes de charge près, à la pression haute du gaz de charge, le résiduaire du PSA étant quant à lui généralement évacué en basse pression dans un réseau de distribution de mélange gazeux
15 combustible (dit « réseau fuel gaz ») présent sur les grands sites industriels et véhiculant des mélanges d'hydrocarbure et d'hydrogène moyenne pression issus de purges diverses et destinés à être brûlés, notamment dans une chaudière pour produire de la vapeur.

 Ces unités PSA présentent le défaut d'être limitées en rendement
20 d'extraction, ce qui fait qu'une partie non négligeable de l'hydrogène du gaz de charge est perdu dans le résiduaire et dans le réseau de mélange gazeux combustible.

 Pour passer d'un rendement légèrement supérieur à 72% à un rendement légèrement supérieur à 80%, il a été proposé de multiplier les équilibrages entre
25 les bouteilles de l'unité PSA, ce qui nécessite néanmoins un investissement important (plus grand nombre d'adsorbants, généralement unitairement plus gros).

 Une deuxième approche pour améliorer le rendement consiste à diminuer la pression de régénération en extrayant le résiduaire sous une pression réduite
30 légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le rendement pouvant alors atteindre, au prix de l'adjonction d'un compresseur, des valeurs de l'ordre de 90%.

Par ailleurs, en recyclant, avec compression, une partie du résiduaire PSA dans le gaz de charge, on peut atteindre des rendements de l'ordre de 95%, mais au prix d'un compresseur supplémentaire.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de production
5 d'hydrogène amélioré permettant, sans surcoûts significatifs, d'obtenir des rendements supérieurs à 95%, atteignant, voire dépassant les 100%

Pour ce faire, le procédé selon l'invention comprend en outre l'étape de prélever dans le réseau de distribution une fraction de mélange gazeux combustible, de la comprimer sensiblement à la pression du gaz de charge et de
10 l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA, par exemple en mélange dans le gaz de charge.

En effet, alors que, même avec un gaz de charge riche en hydrogène, par exemple avec une teneur en hydrogène supérieure à 70%, la composition du résiduaire devient rapidement pauvre lorsqu'on augmente le rendement de
15 l'unité PSA, tombant rapidement au-dessous de 30% dès que les rendements d'extraction deviennent supérieurs à 85%, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la majorité des cas, la teneur en hydrogène dans le réseau de distribution de mélange gazeux combustible était supérieure à ces valeurs, généralement de l'ordre de 35 à 50%, et qu'il était donc judicieux de constituer
20 une alimentation secondaire de l'unité PSA avec ce fluide riche en hydrogène plutôt qu'avec du résiduaire recyclé.

Avec le procédé selon l'invention, pour une même production on aura besoin d'introduire moins de gaz de charge, diminuant ainsi la compression nécessaire et généralement la taille de l'unité PSA pour un gain en énergie et en
25 investissement. Il devient également possible, pour une même quantité d'impuretés introduites dans l'unité PSA et/ou pour une même quantité de gaz comprimé, de traiter sensiblement plus d'hydrogène et d'augmenter la production pour atteindre, comme susmentionné, des rendements supérieurs à 98%.

30 L'utilisation de lits multiples, mettant en œuvre des adsorbants différents à fonctionnalités spécifiques, tels que l'alumine activée, les gels de silices, les charbons actifs et les zéolithes adéquates, permet de gérer avec précision

l'introduction dans les PSA de constituants non désirés normalement non présents dans le gaz de charge principal.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre de ce procédé, comprenant :

- 5 - au moins une conduite de fourniture de gaz de charge ;
- au moins une ligne d'un réseau de distribution de mélange gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée reliée à la conduite de gaz de charge, une sortie de gaz de production et
- 10 au moins une sortie de gaz résiduaire ;
- un premier compresseur reliant la sortie de gaz résiduaire à la ligne de mélange gazeux combustible ; et
- un deuxième compresseur reliant la ligne de mélange gazeux compressible à l'entrée de l'unité PSA, typiquement à la conduite de gaz de
- 15 charge.

Selon une caractéristique plus particulière de l'invention, les premier et deuxième compresseurs utilisent des sous-ensembles communs et constituent par exemple des étages différents de compression sur une ligne d'arbres commune.

- 20 Avec un tel agencement, l'adjonction de l'alimentation secondaire de l'unité PSA obtenue en comprimant une fraction prélevée sur le réseau de distribution de mélange gazeux combustible permet, à bon compte par rapport à une solution classique, d'augmenter le rendement d'extraction en hydrogène et ce, de façon plus efficace que par la mise en œuvre d'un recyclage d'une partie
- 25 du résiduaire de l'unité PSA.

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec un mode de réalisation donné à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec le dessin annexé, sur lequel :

- 30 - la figure 1 est une vue schématique d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Sur la figure unique, on reconnaît une unité PSA de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression 1 comprenant au moins quatre adsorbeurs contenant chacun au moins un adsorbant capable de séparer

l'hydrogène d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, typiquement un charbon actif et/ou une zéolite.

L'unité PSA 1 comporte une entrée 2 recevant un gaz de charge à haute pression, typiquement entre 15 et 45 bars, dans une conduite 3 provenant par exemple d'une unité de réformage catalytique et contenant au moins 60%,
5 avantageusement au moins 70% d'hydrogène. L'unité PSA 1 comporte une sortie 4 pour l'alimentation d'une conduite 5 de fourniture, sensiblement à la même pression que le gaz de charge d'hydrogène à pureté élevée vers des postes utilisateurs 6 du site.

10 L'unité PSA 1 comporte au moins une sortie de gaz résiduaire 7, appauvri en hydrogène, acheminé, via une conduite 8 incorporant un compresseur d'extraction 9, vers une ligne 10 convoyant sur le site un mélange gazeux combustible destiné à alimenter d'autres postes utilisateurs, typiquement des brûleurs 11 pour la chauffe d'éléments actifs ou passifs du site industriel, et
15 contenant au moins 30%, avantageusement entre 35 et 50% d'hydrogène.

Avec cet agencement, le gaz résiduaire est extrait, à la sortie 7, à une pression basse, de l'ordre de 1,1 à 2 bars, et est comprimé, par le compresseur 9 à la pression régnant dans la ligne 10, typiquement comprise entre 3 et 8 bars.

Selon un aspect de l'invention, une conduite 12 incorporant un
20 compresseur 13 relie un point de la ligne 10 en amont de la zone de raccordement de la ligne 10 avec la conduite 8 à la conduite de fourniture de gaz de charge 3, le compresseur 13 portant la fraction du flux de mélange gazeux combustible prélevé dans la ligne 10 à la pression haute de la conduite 3 pour réinjecter dans le gaz de charge une quantité additionnelle d'hydrogène
25 disponible dans le mélange gazeux combustible.

Selon un aspect de l'invention, les compresseurs 9 et 13 sont agencés pour mettre en commun certains sous-ensembles, par exemple une centrale d'huile commune, un système de réfrigération commun, voire un système d'entraînement commun, comme figuré par la ligne 14 sur la figure.

30 Ainsi, de préférence, les deux compresseurs 9 et 13 sont regroupés dans une seule machine avec un ou plusieurs étages dédiés à chacun des compresseurs, lesdits étages pouvant être des pistons, des roues, des vis.

En intégrant ainsi des fonctionnalités des deux compresseurs, on peut aboutir à des économies d'échelle de l'ordre de 30 à 40% sur l'investissement.

5

Ainsi, l'injection dans l'unité PSA 1 d'une partie du flux de mélange gazeux combustible, via la conduite 12, peut être effectuée séparément de l'admission de gaz de charge principal 3 dans l'unité PSA 1 si le cycle retenu pour cette dernière le permet (en particulier dans le cas de plusieurs bouteilles simultanément en phase de production).

10

Par ailleurs, également selon les cycles de l'unité PSA 1, on peut injecter une partie du résiduaire disponible en sortie 7 de l'unité PSA 1 directement dans le réseau 10, sans compression, par exemple au début de la dépressurisation d'un adsorbeur, le résiduaire étant ensuite comprimé par le compresseur lorsque la pression dans la bouteille d'adsorbeur diminue.

15

Enfin, le prélèvement d'un flux de mélange gazeux de combustion peut se faire sur un réseau fonctionnant en parallèle au réseau 10 recevant le résiduaire de l'unité PSA, pourvu que ce réseau parallèle véhicule un mélange gazeux contenant au moins 30% d'hydrogène.

20

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression (P_1) contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression (P_2), inférieure à la pression (P_1), et contenant au moins 30% d'hydrogène, comprenant l'étape de prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau, de la comprimer sensiblement à la première pression (P_1) et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.

2. Procédé selon les revendications 1, caractérisé en ce que la première pression (P_1) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième pression (P_2) est comprise entre 3 et 8 bars environ.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression à une troisième pression (P_3) comprise entre 1,1 et 2 bars environ.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.

5. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3);
- au moins une ligne (10) d'un réseau de distribution de mélange gazeux combustible;
- au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;
- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10); et

- un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

6. Installation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) reliant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

7. Installation selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de cette dernière au premier compresseur (9).

8. Installation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

9. Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

1/1

