(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,SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **ALLIDIERES, 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 : PROCEDE POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE BIOGAZ

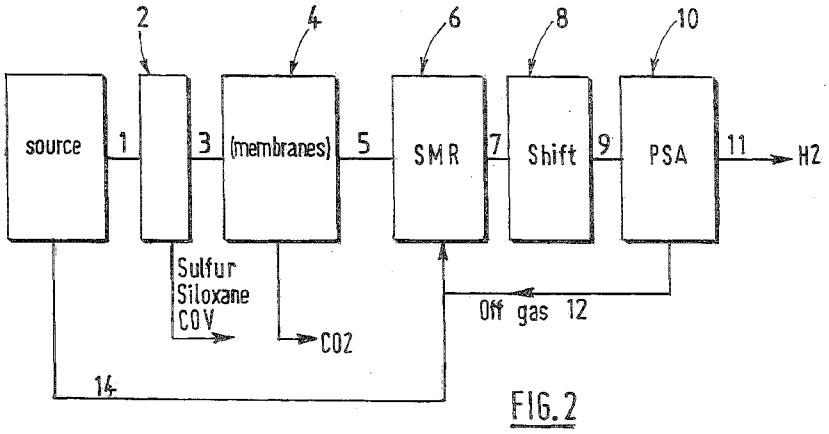


FIG. 2

(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 brulant du gaz naturel dans un bruleur 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 brulant 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_2, 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 anaérobique). Un biogaz comprend typiquement de 45% à 70% en volume de méthane (CH_4), de 30% à 50% en volume de dioxyde de carbone (CO_2), il peut aussi contenir de l'azote (N_2) 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^3, et un gaz à haut pouvoir calorifique, dont le PCS est au moins égal à 10,7 kWh/Nm^3.

L'épuration du biogaz en bio méthane consiste ainsi essentiellement à éliminer le CO_2, 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 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).

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_2 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 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 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 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 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.

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_4, de 30% à 50% de CO_2, ainsi que des composés de type sulfure, siloxane et/ ou COV
- une étape (b) de purification d'une première partie du biogaz pour produire du bio méthane comprenant :
    - une étape (b_0) de pré-purification destinée à éliminer au moins des composés de type sulfure et de préférence les siloxanes et les COVs,
    - une étape (b1) d'élimination de CO_2 de sorte à produire du bio méthane contenant moins de 8% de CO_2, préférentiellement moins de 5%. de CO_2, plus préférentiellement moins de 2,5% de CO_2
- 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,
- 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_2) permettant l'obtention d'un flux 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).

Le biogaz alimentant les brûleurs contient une proportion importante de CO_2, 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.

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.

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_2 dans le biogaz, cela permet de diminuer considérablement la taille de l'unité de purification produisant le bio méthane. 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.

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 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_0) de purification partielle de sorte à produire un biogaz débarrassé des sulfures, et de préférence des siloxanes et des COVs.
- l'étape (g_0) de purification partielle de la deuxième partie du biogaz et l'étape (b_0) 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_1) 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_1) 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_2 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_2 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_1) en la première partie du biogaz et des moyens d'alimentation de l'étape (g) en la seconde partie du biogaz.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaitront 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 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, 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.

Selon la Figure 1 - schéma illustrant l'art antérieur - le biogaz brut 1 contenant 45% à 70% de CH_4, de 30% à 50% de CO_2, de l'azote (N_2), 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 ensuite une étape 4 d'élimination de CO_2 utilisant une technique membranaire destinée à le débarrasser de son CO_2 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 vapeur d'eau, en présence de catalyseur approprié, en 8, pour produire un syngas shifté 9 dont les composants essentiels sont H_2 et CO_2, 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 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_2 ne sont pas détaillées ; plus ou moins complexes selon les cas, elles produisent des flux 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^3/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 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 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 268Nm3/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 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^3/h de CH4) en plus du méthane strictement nécessaire à la réaction de reformage pour produire l'hydrogène (100Nm^3/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_2 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 Figure3, le talon de chaleur nécessaire à la réaction - fourni de façon connue par du gaz naturel - pour produire 268Nm3/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_2 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 étapes suivantes :

- une étape (a) de mise à disposition de biogaz brut contenant de 45% à 70% de CH_4, de 30% à 50% de CO_2, 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 méthane comprenant :

  - une étape (b_0) de pré-purification destinée à éliminer au moins des composés de type sulfure et de préférence les siloxanes et les COVs,
  - une étape (b_1) d'élimination de CO_2 de sorte à produire du bio méthane contenant moins de 8% de CO_2, préférentiellement moins de 5% de CO_2, plus préférentiellement moins de 2,5% de CO_2,

- 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,

- 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_2) permettant l'obtention d'un flux 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).

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_0) de purification partielle de sorte à produire un biogaz débarrassé des sulfures, et de préférence des siloxanes et des COVs.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'étape (g_0) de purification partielle de la deuxième partie du biogaz et l'étape (b_0) 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_1) et la seconde partie du biogaz alimente l'étape (g).

5. Installation pour la production d'hydrogène à partir de biogaz comprenant au moins :
- une source de biogaz brut
- des moyens de pré-purification,
- des moyens d'élimination de CO_2 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).

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).

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).

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_1) en la première partie du biogaz et des moyens d'alimentation de l'étape (g) en la seconde partie du biogaz.

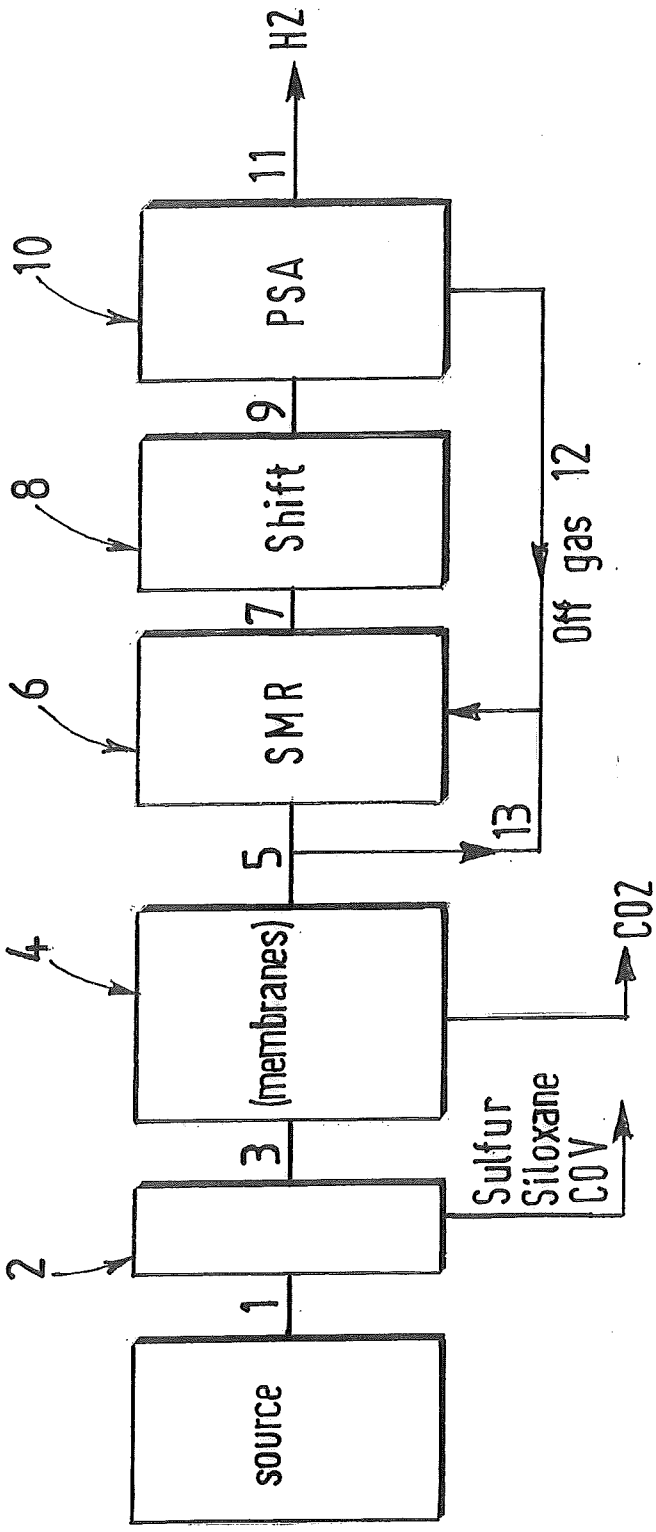

source
1
2
3
(membranes)
4
5
SMR
6
7
Shift
8
9
PSA
10
11
H2
12
off gas
13
CO2
Sulfur
Siloxane
COV

FIG.1

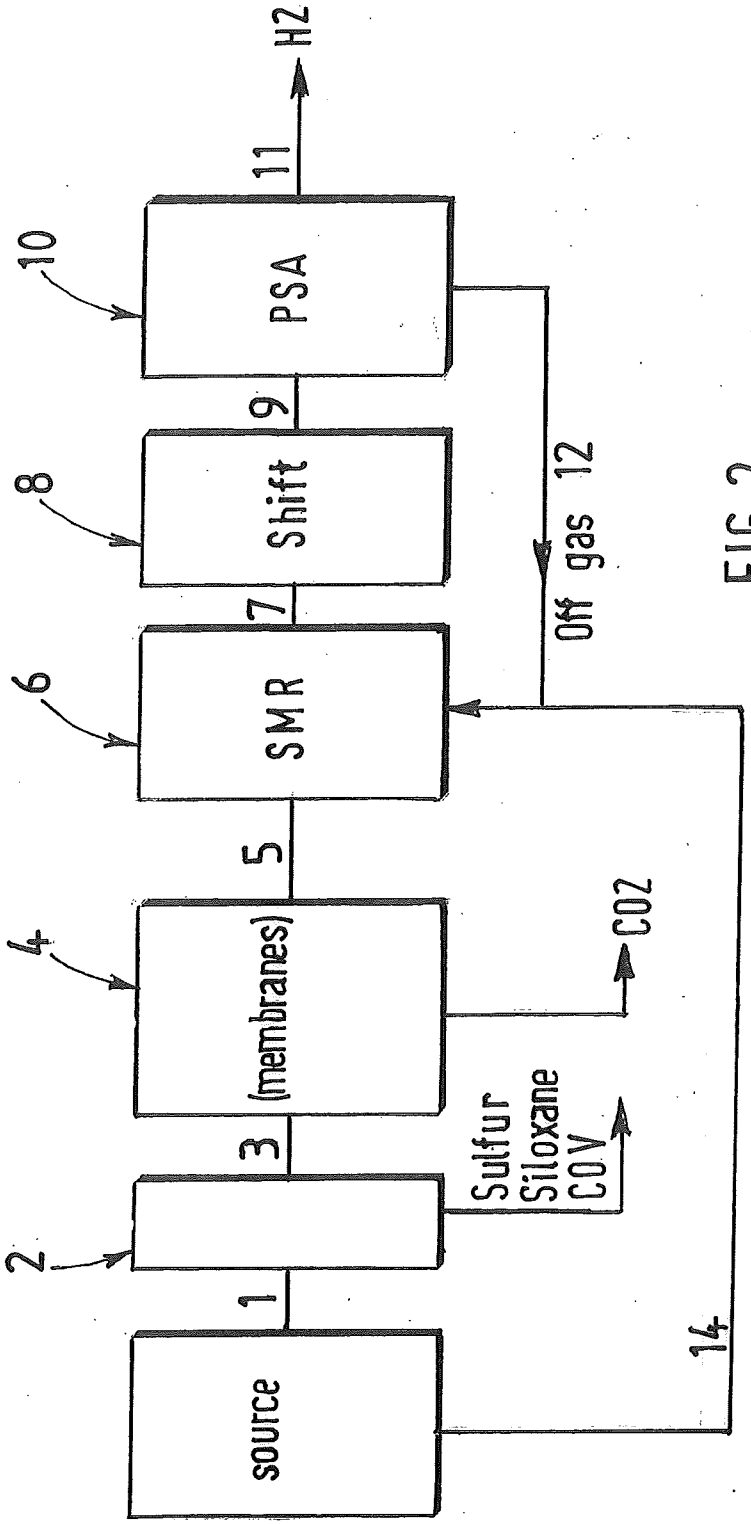

source
1
2
3
Sulfur
Siloxane
COV
(membranes)
4
5
CO2
SMR
6
7
Shift
8
9
PSA
10
11
H2
Off gas 12
14

FIG.2

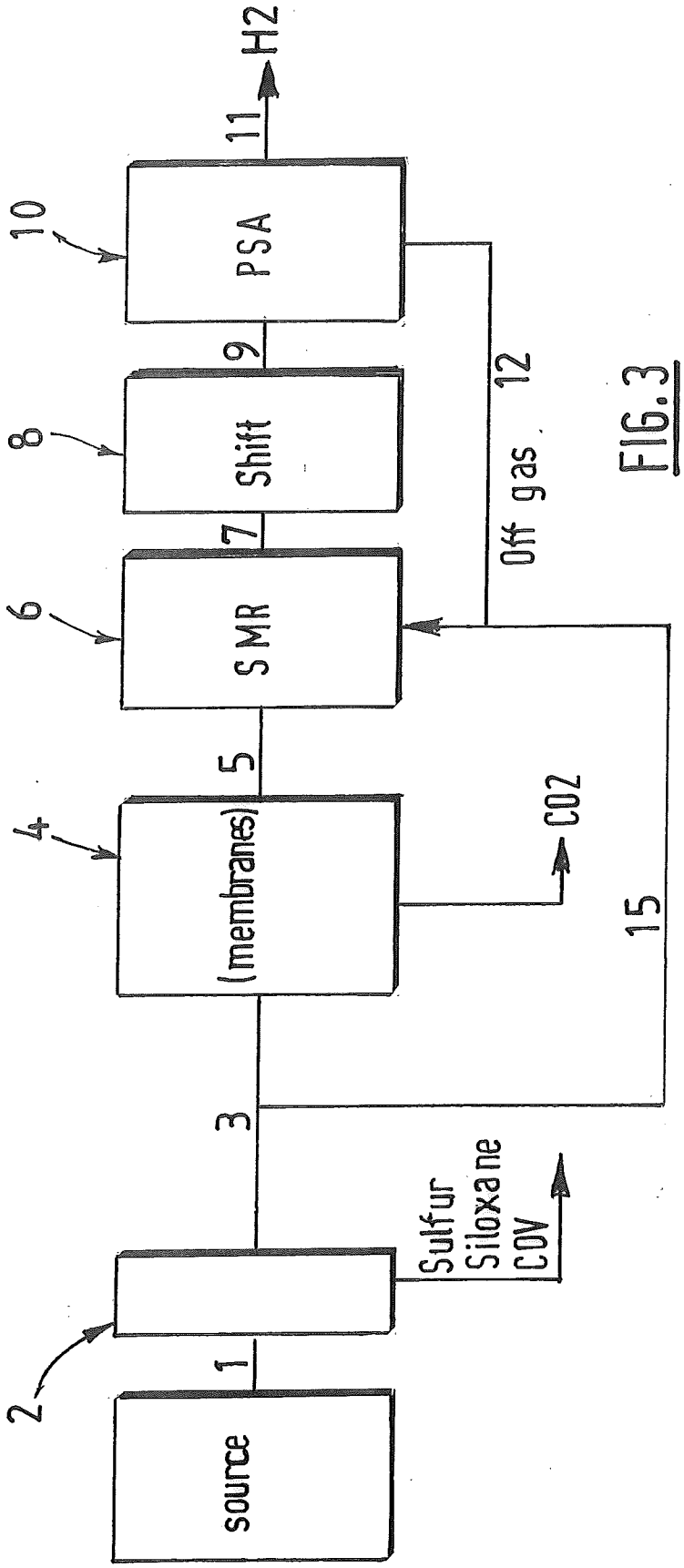

H2
11
10
PSA
9
8
Shift
7
12
Off gas
6
SMR
5
CO2
4
(membranes)
15
3
Sulfur
Siloxane
COV
2
1
source

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/34 C01B3/48
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MURADOV N ET AL: "Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 33, no. 8, 1 April 2008 (2008-04-01), pages 2023-2035, XP022650886, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.026 [retrieved on 2008-04-18] paragraph [0001] - paragraph [03.6]; figures 2,15; table 1 ----- -/--	1-8

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 November 2012	30/11/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Cristescu, Ioana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/051877

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/057939 A2 (SK ENERGY CO LTD [KR]; KIM IL SU [KR]; KIM YOUNG DAE [KR]; KIM MYUNG J) 7 May 2009 (2009-05-07) page 5, line 20 - page 10, line 19; figure 1	1-8
Y	US 5 932 181 A (KIM TAE CHUN [KR] ET AL) 3 August 1999 (1999-08-03) column 3, line 14 - column 4, line 25; figure 1	1-8
Y	SCHOLZ W H: "VERFAHREN ZUR GROSSTECHNISCHEN ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF UND IHRE UMWELTPROBLEMATIK", BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT, LINDE AG. WIESBADEN, DE, no. 67, 1 January 1992 (1992-01-01), pages 13-21, XP000257024, ISSN: 0942-332X paragraph [2.2.1]; figures 4,5	1-8
Y	E PILARCZYK ET AL: "Natural gas from landfill gases", RESOURCES AND CONSERVATION, vol. 14, 1 March 1987 (1987-03-01), pages 283-294, XP055020736, page 291; tables 1,2	1-8
Y	US 4 770 676 A (SIRCAR SHIVAJI [US] ET AL) 13 September 1988 (1988-09-13) column 2, line 57 - column 7, line 60; figure 1	1-8
Y	EP 1 811 011 A1 (GASREC LTD [GB]) 25 July 2007 (2007-07-25) the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/051877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009057939 A2	07-05-2009	CN 101842314 A	22-09-2010
		EP 2212242 A2	04-08-2010
		KR 20090044811 A	07-05-2009
		US 2010254893 A1	07-10-2010
		WO 2009057939 A2	07-05-2009
US 5932181 A	03-08-1999	JP 4090097 B2	28-05-2008
		JP 10194702 A	28-07-1998
		US 5932181 A	03-08-1999
US 4770676 A	13-09-1988	CA 1312552 C	12-01-1993
		EP 0305919 A1	08-03-1989
		JP 1127021 A	19-05-1989
		US 4770676 A	13-09-1988
EP 1811011 A1	25-07-2007	EP 1811011 A1	25-07-2007
		EP 1979446 A2	15-10-2008
		US 2010292524 A1	18-11-2010
		WO 2007080169 A2	19-07-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/051877

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B3/34 C01B3/48
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MURADOV N ET AL: "Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 33, no. 8, 1 avril 2008 (2008-04-01), pages 2023-2035, XP022650886, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.02.026 [extrait le 2008-04-18] alinéa [0001] - alinéa [03.6]; figures 2,15; tableau 1	1-8

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 novembre 2012	30/11/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Cristescu, Ioana

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/051877

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2009/057939 A2 (SK ENERGY CO LTD [KR]; KIM IL SU [KR]; KIM YOUNG DAE [KR]; KIM MYUNG J) 7 mai 2009 (2009-05-07) page 5, ligne 20 - page 10, ligne 19; figure 1	1-8
Y	US 5 932 181 A (KIM TAE CHUN [KR] ET AL) 3 août 1999 (1999-08-03) colonne 3, ligne 14 - colonne 4, ligne 25; figure 1	1-8
Y	SCHOLZ W H: "VERFAHREN ZUR GROSSTECHNISCHEN ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF UND IHRE UMWELTPROBLEMATIK", BERICHTE AUS TECHNIK UND WISSENSCHAFT, LINDE AG. WIESBADEN, DE, no. 67, 1 janvier 1992 (1992-01-01), pages 13-21, XP000257024, ISSN: 0942-332X alinéa [2.2.1]; figures 4,5	1-8
Y	E PILARCZYK ET AL: "Natural gas from landfill gases", RESOURCES AND CONSERVATION, vol. 14, 1 mars 1987 (1987-03-01), pages 283-294, XP055020736, page 291; tableaux 1,2	1-8
Y	US 4 770 676 A (SIRCAR SHIVAJI [US] ET AL) 13 septembre 1988 (1988-09-13) colonne 2, ligne 57 - colonne 7, ligne 60; figure 1	1-8
Y	EP 1 811 011 A1 (GASREC LTD [GB]) 25 juillet 2007 (2007-07-25) le document en entier	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2012/051877

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2009057939 A2	07-05-2009	CN 101842314 A	22-09-2010
		EP 2212242 A2	04-08-2010
		KR 20090044811 A	07-05-2009
		US 2010254893 A1	07-10-2010
		WO 2009057939 A2	07-05-2009
US 5932181 A	03-08-1999	JP 4090097 B2	28-05-2008
		JP 10194702 A	28-07-1998
		US 5932181 A	03-08-1999
US 4770676 A	13-09-1988	CA 1312552 C	12-01-1993
		EP 0305919 A1	08-03-1989
		JP 1127021 A	19-05-1989
		US 4770676 A	13-09-1988
EP 1811011 A1	25-07-2007	EP 1811011 A1	25-07-2007
		EP 1979446 A2	15-10-2008
		US 2010292524 A1	18-11-2010
		WO 2007080169 A2	19-07-2007