(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 120 232**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **21 09946**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 B 3/38*** *(2020.12), C 01 B 3/48, 3/56, 3/50*

(12) DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE A3

(22) **Date de dépôt :** 22.09.21.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 02.09.22 Bulletin 22/35.

(56) **Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la procédure de rapport de recherche.**

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE SOCIÉTÉ ANONYME* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** FUENTES François, MONEREAU Christian, PEREZ Maxime et RODRIGUES Guillaume.

(73) **Titulaire(s) :** L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE SOCIÉTÉ ANONYME.

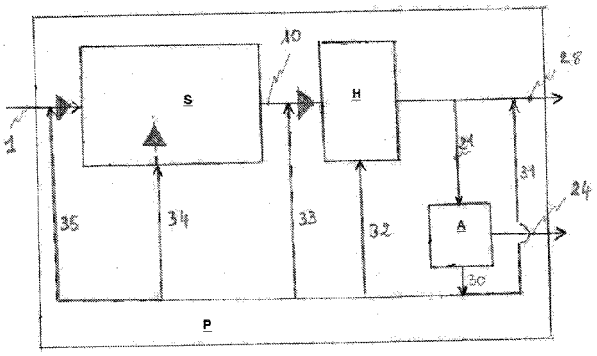
(74) **Mandataire(s) :** L'Air Liquide, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude.

(54) Procédé d'ultra-purification d'une fraction de l'hydrogène issu d'un PSA H2.

(57) L'invention concerne un procédé d'ultra-purification d'une fraction de l'hydrogène issu d'un PSA H2 (H) compris dans une unité de production d'hydrogène (P) destinée à fournir principalement de l'hydrogène à 99 + % mole, au moyen d'une unité (A), caractérisé en ce que :

l'unité (A) est une unité de purification par adsorption à température ambiante, la fraction épurée au moyen de l'unité (A) représente moins de 50% de la production de l'unité (H), préférentiellement une fraction comprise entre 1% et 25%,la fraction résiduaire enrichie en impuretés issue de la dite unité (A) retourne dans l'unité de production d'hydrogène (P) pour y être entièrement valorisée sans mise en œuvre d'un quelconque moyen de compression propre à ce procédé d'ultra-purification.

Figure d'abrégé : Fig. 2



FR 3 120 232 - A3

Description

Titre de l'invention : Procédé d'ultra-purification d'une fraction de l'hydrogène issu d'un PSA H2

[0001] La présente invention concerne un procédé d'ultra-purification d'une fraction de di-hydrogène, que l'on notera par la suite hydrogène ou H2, issu d'un PSA H2 (PSA, pour « Pressure Swing Adsorption ») compris dans une unité de production d'hydrogène destinée à fournir principalement de l'hydrogène à une pureté supérieure ou égale à 99% mole, pureté que l'on notera par la suite 99 + % mole.

[0002] La présente invention concerne plus particulièrement un agencement de 2 unités H et A de purification de gaz permettant de produire, à partir d'un gaz d'alimentation, 2 fractions de pureté différente à moindre coût. Elle se limite ici au cas de la production d'hydrogène, l'unité H étant un PSA H2 et l'unité A une unité correspondant à un procédé d'ultra-purification par adsorption. Néanmoins, le principe décrit ici pourrait s'appliquer à d'autres séparations dès lors que la fraction la plus pure représente moins de 50% de la production totale, que l'agencement de l'unité H et de l'unité A ne nécessite aucune machine supplémentaire et n'entraîne pas une perte additionnelle de produit.

[0003] L'hydrogène est devenu une des matières premières principales dans la chimie ou la pétrochimie mais est également utilisé dans de nombreuses applications comme l'électronique, l'énergie (pile à combustible par exemple).

[0004] Les sources d'hydrogène sont d'origine variée, provenant soit de gaz résiduaires d'unités industrielles (par exemple, unités de production d'éthylène ou de styrène, « off-gas » de raffinerie, four à coke, électrolyse de chlore….), soit d'unités spécifiquement faites pour produire cet hydrogène (gaz issus de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, unité de production de gaz de synthèse, unités de séparation cryogénique hydrogène-monoxyde de carbone, cracking d'ammoniaque, reforming/ cracking d'alcools…).

[0005] La pureté en hydrogène de ces sources est généralement insuffisante pour les applications envisagées et on a alors généralement recours à une unité PSA H2 pour obtenir la spécification demandée.

[0006] Les unités PSA H2 produisent de leur côté de l'hydrogène à des puretés très généralement supérieure à 99% mole et pouvant atteindre si nécessaire des teneurs de 99.999% et plus.

[0007] De manière générale, une unité de production d'hydrogène à partir d'un gaz résiduaire disponible comprendra à l'amont du PSA H2 des équipements tels que séparateur, filtre, compresseur, unité d'épuration spécifique destinée à enlever des

constituants tels que l'huile et les hydrocarbures lourds, le mercure, éventuellement l'oxygène pour des raisons de sécurité.

[0008] Les unités produisant de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures ou d'alcools sont de leur côté bien connues et comprennent à l'amont du PSA H2, au minimum un four, un ou des réacteurs, des échangeurs.

[0009] Le PSA H2 quant à lui est constituée de plusieurs adsorbeurs qui suivent en décalage dans le temps un cycle de fonctionnement, qui est réparti uniformément en autant de temps de phase qu'il y a d'adsorbeurs en fonctionnement, et qui est formé d'étapes de base, à savoir les étapes :

[0010]
- d'adsorption à sensiblement une haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à co-courant, généralement depuis la haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à contre-courant, généralement jusqu'à la basse pression du cycle ;
- d'élution à sensiblement la basse pression du cycle ; et
- de repressurisation, depuis la basse pression du cycle jusqu'à la haute pression du cycle.

[0011] Un point commun à tous ces cycles PSA H2 est qu'une augmentation de la pureté requise pour l'hydrogène se paie en termes d'investissement et/ou de coûts opératoires.

[0012] Par exemple, un PSA produisant de l'hydrogène à 99.999 % mole (10ppm d'impuretés résiduelles) aura un rendement d'extraction de l'ordre de 2 points inférieur au même PSA produisant à 99.9% (1000ppm d'impuretés résiduelles).

[0013] Pour obtenir le même débit de production, il conviendra pour la pureté la plus élevée de grossir les équipements amont, de consommer plus de gaz de charge.

[0014] Il pourra être préférable, si possible, de complexifier le PSA lui-même pour récupérer le rendement perdu via la pureté mais là également le surcoût du PSA peut être très élevé.

[0015] Dans le cas d'une unité de production d'hydrogène destinée à plusieurs applications correspondant à des puretés différentes, un tel surcoût devient d'autant plus inacceptable que la plus grande pureté requise ne concerne qu'une fraction de la production, généralement minoritaire.

[0016] C'est le cas en particulier quand l'hydrogène ultra-pur est destiné à un centre de conditionnement de gaz en bouteilles sous pression (chaque récipient ne contient que quelques Nm3 de gaz), à l'électronique ou pour l'alimentation de piles à combustible.

[0017] Ces consommations de quelques centaines à quelques milliers de Nm3/h sont à comparer aux unités industrielles de 50 000 à plus de 150 000 Nm3/h destinées à fournir les réseaux d'hydrogène destinés aux unités industrielles du pétrole, de la pétrochimie et de la chimie.

[0018] La teneur en impuretés de l'hydrogène issu d'un PSA n'est pas parfaitement constante au cours d'un cycle. De façon générale, la teneur en une impureté descend à son minimum quelques instants après le début d'une nouvelle phase d'adsorption puis remonte progressivement jusqu'en fin de phase. La forme et l'amplitude de ces fluctuations dépendent du type de cycle utilisé et des conditions opératoires.

[0019] Néanmoins, il est déjà difficile de récupérer une petite fraction de la production qui aurait deux fois moins d'impureté que la moyenne et aller au-delà ne parait pas réaliste.

[0020] On a donc été conduit à étudier la possibilité d'ajouter une épuration à l'aval d'un PSA H2 qui permettrait à meilleur coût d'améliorer la pureté de l'hydrogène produit par le PSA.

[0021] L'optimisation consiste alors à trouver la teneur en sortie du PSA qui conduit au meilleur compromis du système PSA avec épuration en aval.

[0022] Un certain nombre de solutions ont été étudiées et certaines utilisées industriellement.

[0023] Pour une majorité d'applications électroniques, en particulier dans la fabrication de semi-conducteurs, les impuretés résiduelles dans l'hydrogène doivent être largement en dessous du ppm.

[0024] Le taux de rebut des circuits ou puces élaborés à partir de cet hydrogène et d'autres composés actifs dépend directement de la pureté de ces gaz. Un procédé largement référencé consiste à traiter le débit d'hydrogène issu du PSA dans une épuration cryogénique au niveau de l'azote liquide (-196°C). Il s'agit d'une unité d'épuration par adsorption utilisant gel de silice, charbon actif ou zéolite comme adsorbants. On obtient des teneurs résiduelles en impuretés de l'ordre du ppb.

[0025] L'épuration peut comprendre un ou deux adsorbeurs suivant les besoins de l'unité de fabrication électronique. Il s'agit là d'installations complexes, coûteuse en investissement et en frais opératoires (nécessité d'une fourniture d'azote liquide).

[0026] D'autres procédés cryogéniques utilisent des adsorbants type hopcalite, et des zéolites échangées au lithium ou à l'argent.

[0027] L'ajout d'une unité de perméation a été envisagé dès lors qu'on ne recherche plus le ppb mais des teneurs de l'ordre du ppm.

[0028] La solution la plus immédiate est l'utilisation de membranes sélectives pour l'hydrogène vis-à-vis de l'azote, du CO, du CH4. On peut ainsi extraire du flux d'hydrogène sortant du PSA, une fraction ayant une pureté améliorée. Les perméateurs utilisés à cette fin doivent être particulièrement bien réalisés afin d'éviter tout by-pass entre l'alimentation en haute pression et le gaz épuré récupéré en basse pression comme perméat.

[0029] Un inconvénient de ce procédé est que l'on perd la pression sur la fraction épurée qui

doit être recomprimée pour une utilisation sous pression. Un exemple d'épuration d'hydrogène en argon est décrit dans le document FR 2 758 475.

[0030] Une variante consiste à utiliser une membrane à sélectivité hydrogène inverse, c'est-à-dire que les impuretés diffusent mieux à travers la membrane que l'hydrogène. Outre le fait que ce procédé est peu efficace par manque de sélectivité entre les différents constituants, c'est l'essentiel de la production du PSA qui se retrouverait en basse pression et seulement la partie épurée qui resterait en haute pression.

[0031] On peut rattacher à ce groupe les membranes métalliques à diffusion hydrogène. Une des plus connues est la membrane palladium. La pureté théorique de l'hydrogène est dans ce cas de 100%, seul ce constituant pouvant traverser la barrière que constitue la membrane. Les défauts majeurs résultent des niveaux élevés de température nécessaires, de la fragilité de la membrane et des risques de by-pass qui en résultent et dans son coût élevé.

[0032] Un autre type d'unité installé à l'aval d'un PSA hydrogène est le réacteur catalytique.

[0033] On peut ainsi diminuer assez simplement la teneur en oxygène par réaction avec l'hydrogène pratiquement à température ambiante.

[0034] Compte tenu de la forte teneur en hydrogène et de la grande réactivité, la teneur résiduelle en oxygène peut être très faible, de l'ordre du ppb.

[0035] Pour ce faire, on utilisera des réacteurs de géométrie suffisamment sophistiquée pour éviter tout by-pass à la paroi du réacteur et tout chemin préférentiel. Ainsi par exemple, la charge de catalyseur sera fractionnée en deux ou trois lits séparés par des zones de mélange. Il est également recommandé d'augmenter la température de fonctionnement afin de favoriser la réaction.

[0036] Outre le coût du catalyseur, un inconvénient est bien sur la formation d'eau qui peut nécessiter l'installation d'un sécheur qui lui-même doit être cycliquement régénéré.

[0037] Il n'en demeure pas moins que c'est un procédé encore utilisé.

[0038] Le monoxyde de carbone étant un poison pour bon nombre de procédés, on s'est attaché à le supprimer de l'hydrogène et à le remplacer par un composé moins néfaste, le méthane.

[0039] Ceci se fait également par réaction catalytique dans des unités appelées méthanateurs.

[0040] Là également, un des inconvénients est la formation d'un autre constituant à la place du CO.

[0041] Certaines unités ont été conçues pour piéger in situ le composé formé au lieu que ce dernier ne parte dans le flux hydrogène. On utilise par exemple un métal réduit qui va s'oxyder au contact d'une impureté telle que O2. Outre là encore, le risque de réaction directe sous forme H2O et l'entrainement dans le gaz de ce dernier constituant, il convient de réduire cycliquement le métal et ceci nécessite une procédure relativement

complexe pour éviter les risques de pollution en particulier au redémarrage.

[0042] Lorsque la quantité d'hydrogène que l'on veut épurer est particulièrement faible, on peut utiliser des « getters », sorte de pièges chimiques fonctionnant par chimisorption que l'on doit remplacer régulièrement.

[0043] Un lit de nickel suivi d'un lit d'un alliage Aluminium, Vanadium, Fer à température élevée est sensé produire en sortie de l'hydrogène ultra pur.

[0044] D'autres procédés mettent en œuvre des métaux tels que Nickel, Zirconium, Titane…

[0045] Le coût en est prohibitif pour des débits au-delà de quelques dizaines de Nm3/h.

[0046] En résumé, les procédés de purification destinés à être placés à l'aval d'un PSA H2 afin augmenter la pureté d'une fraction de l'hydrogène issu dudit PSA sont coûteux en investissement (métaux nobles, unités complexes…) et/ou énergie dès lors qu'il est par exemple nécessaire de compenser la chute de pression causé par le procédé.

[0047] Souvent, ils ne permettent pas d'obtenir de très grande pureté (sélectivité insuffisante des membranes hydrogène, apparition d'autres espèces en catalyse…).

[0048] La [Fig.1] représente les solutions les plus souvent utilisées pour produire de l'hydrogène épuré à partir d'hydrogène 99+% mole 1 issu du PSA H.

[0049] En épurant tout ou une partie de flux 2, on peut ainsi obtenir :

[0050] - de l'hydrogène (H2) ultra pur en haute pression 11 à l'aide d'une unité cryogénique à température de l'azote liquide 10,

[0051] - de l'hydrogène (H2) à haute pureté mais en moyenne ou basse pression 21 via une membrane sélective au H2 20,

[0052] - de l'hydrogène (H2) épuré en au moins un constituant et en haute pression 31 via un réacteur type Déoxo ou NiO2 préalablement réduit ou un méthanateur 30,

[0053] - de l'hydrogène (H2) ultra pur et à haute pression 41 à l'aide d'une membrane métallique à haute température type Pd 40 ou en cas de faible débit de l'ordre de quelques dizaines de Nm3/h 51 via un getter 50.

[0054] On notera que l'unité de perméation 20 produit un résiduaire sous pression 22 riche en hydrogène qui peut être valorisé.

[0055] L'unité cryogénique 10 est très généralement une unité d'adsorption avec des temps de production longs, de l'ordre de plusieurs jours ou plusieurs semaines.

[0056] L'hydrogène servant à la régénération, chargé en impuretés est alors habituellement envoyé à la torche.

[0057] Une adsorption à température cryogénique, correspondant donc à des capacités d'adsorption très importantes, permet de limiter la fréquence des régénérations et de rendre acceptable la perte en hydrogène.

[0058] La présente invention consiste quant à elle à disposer à l'aval du PSA H2, une seconde unité d'épuration par adsorption à température ambiante, traitant seulement le débit nécessaire pour obtenir la production d'H2 ultra pur requise avec un agencement

tel que l'inconvénient ci-dessus est totalement supprimé.

[0059] L'invention diffère des divers procédés comportant deux unités en série pour l'arrêt successif d'impuretés différentes ou pour la production de gaz de composition notablement différente. On peut citer par exemple pour illustrer ce type de procédés, une unité de déshydratation suivie d'une unité destinée à arrêter des COV ou bien un enchainement de PSA destiné à produire d'une part une fraction enrichie en méthane et d'autre part une fraction enrichie en hydrogène. Il existe aussi des procédés d'enrichissement en un constituant présent en faible teneur dans le gaz d'alimentation comportant plusieurs unités en cascade mais dans ce cas il y a un seul flux de production (par exemple production d'argon, d'hélium...).

[0060] La solution préconisée ici consistant à rajouter une épuration en série immédiatement à l'aval du PSA n'est à priori pas utilisée car comme on vient de le dire, comme toute unité de purification par adsorption, elle nécessite un gaz de régénération, ici de l'hydrogène, qui se retrouve en basse ou moyenne pression et/ou pollué par les impuretés retirées de la fraction épurée. Ce flux qui peut représenter de 10 à 50% du débit produit ultra pur obtenu est une perte qui devient rapidement inacceptable économiquement sauf recyclage. L'hydrogène étant produit à l'aval de l'unité de production, recyclage va normalement signifier moyen de compression dont le coût va généralement être très élevé par rapport à l'épurateur lui-même et ce d'autant qu'il faudra normalement éviter toute pollution à l'huile, et avoir une étanchéité extrême vis-à-vis de l'extérieur pour éviter tout risque d'inflammation.

[0061] Une caractéristique importante de l'invention va consister à intégrer cette nouvelle unité d'adsorption dans l'unité globale de production d'hydrogène afin de profiter des équipements ou procédés déjà en place et d'éviter ainsi :

[0062]
- soit tout investissement de compression propre à cette nouvelle unité qui serait nécessaire comme on vient de le voir, pour effectuer un recyclage des flux enrichis en impuretés ;
- soit toute perte d'hydrogène vers un quelconque réseau fuel-gas.

[0063] On notera qu'installer une unité d'épuration finale sur de l'hydrogène à plus de 99% mole ne constitue pas une innovation en soi mais lorsque cette unité existe, elle est installée sur le lieu de conditionnement ou d'utilisation de l'hydrogène et non sur le site de la production qui, dans le cas de distribution par pipe-line peut alors être très éloigné. Il n'y a donc pas dans ce cas d'intégration possible avec l'unité de production.

[0064] La présente invention vise à remédier efficacement à ces inconvénients en proposant un procédé d'ultra-purification d'une fraction de l'hydrogène issu d'un PSA H2 compris dans une unité de production d'hydrogène destinée à fournir principalement de l'hydrogène à 99+% mole, au moyen d'une unité A, caractérisé en ce que :

[0065]
- l'unité est une unité de purification par adsorption à température ambiante,

appelée également par la suite « unité d'adsorption »,

- la fraction épurée au moyen de l'unité représente moins de 50% de la production de l'unité H, préférentiellement une fraction comprise entre 1% et 25%,
- la fraction résiduaire enrichie en impuretés issue de la dite unité retourne dans l'unité de production d'hydrogène pour y être entièrement valorisée sans mise en œuvre d'un quelconque moyen de compression propre à ce procédé d'ultra-purification.

[0066] On rappelle que par hydrogène à 99+%, on entend de l'hydrogène à une pureté minimale de 99% mole et par procédé ou unité d'ultra-purification, un procédé ou une unité qui permet d'améliorer la pureté de l'hydrogène issu du PSA. Par unité de production d'hydrogène, on entend un ensemble d'équipements permettant de récupérer ou produire des flux contenant de l'hydrogène puis de les épurer pour obtenir une fraction très riche en H2, ici d'une d'au moins 99% mole. Par opposition au flux directement issu du PSA, on appelle fraction épurée, le flux qui a été traité par l'unité d'ultra-purification. L'autre flux issu de l'unité contient les impuretés qui ont été arrêtées et l'hydrogène nécessaire à la régénération. Par entière valorisation de ce flux, on veut signifier qu'aucune molécule d'H2 n'est perdue mais que la totalité en est recyclée dans l'unité de production d'hydrogène. Ce recyclage est fait ici sans nécessiter d'installer une machine de compression. Cela signifie que l'hydrogène impur est injecté à un endroit adéquat de l'unité de production d'hydrogène en fonction de sa pression et de sa composition. On ne retient donc pas ici le fait que l'hydrogène résiduaire puisse être brûlé pour fournir une partie des besoins calorifiques.

[0067] Par unité de purification à température ambiante, on entend que l'alimentation de cette unité se fait, en fonction des conditions climatiques locales dans la plage allant d'environ -10°C à +50°C, et ce par opposition aux épurations cryogéniques ($T < -40°C$) ou à température élevée ($T > 150°C$).

[0068] Selon une réalisation, toutes les molécules d'hydrogène de la fraction résiduaire de l'unité sont réinjectées dans l'unité de production d'hydrogène à fin d'assurer la production requise.

[0069] Selon une réalisation, la pression de l'hydrogène épuré issu de l'unité est sensiblement la même (aux pertes de charge à travers l'unité d'adsorption près) que la pression de l'hydrogène issu du PSA H2 alimentant ladite unité.

[0070] Selon une réalisation, le flux riche en hydrogène issu du PSA H2 de l'unité de production d'hydrogène comprend au moins un constituant X autre que l'hydrogène à une teneur Y (mole) et que la teneur en X dans l'hydrogène épuré produit par l'unité d'adsorption est alors inférieure ou égale à Y/5, préférentiellement à Y/10, encore préférentiellement inférieure ou égale à Y/50.

[0071] Selon une réalisation, le constituant X fait partie du groupe constitué par CO, CH4, N2, Ar, O2, préférentiellement le constituant X étant du CO et/ou du N2.

[0072] Selon une réalisation, le CO est présent à une teneur égale ou supérieure à 10 ppm dans l'hydrogène issu de et à une teneur inférieure ou égale à 0.5 ppm dans l'hydrogène épuré.

[0073] Selon une réalisation, la production d'hydrogène épuré peut être continue ou périodique suivant la demande ou le procédé d'épuration mis en œuvre.

[0074] Selon une réalisation, l'unité d'adsorption est une unité de type PSA.

[0075] Selon une réalisation, l'élution et/ou la repressurisation de l'unité est effectué au moins en partie par du gaz épuré issu de ladite unité.

[0076] Selon une réalisation, le gaz résiduaire de l'unité est recyclé dans le PSA H2 comme gaz d'élution et/ou de repressurisation.

[0077] Selon une réalisation, l'unité d'adsorption est une unité de type TSA.

[0078] Selon une réalisation, le gaz utilisé pour la régénération de l'unité, pour l'étape de refroidissement et/ou l'étape de chauffage et/ou une éventuelle étape de repressurisation est une fraction du gaz épuré.

[0079] Selon une réalisation, le gaz de régénération et d'éventuelle dépressurisation de l'unité est recyclé dans le PSA H2 comme gaz d'élution et/ou de repressurisation.

[0080] Selon une réalisation, le gaz utilisé pour l'étape de chauffage de l'unité est une fraction du gaz issu du PSA H2 et en ce qu'elle est ensuite réinjectée dans la ligne de production issue du PSA H2 à l'aval du piquage alimentant l'unité.

[0081] L'invention concerne en outre une installation de production d'hydrogène comportant en série un PSA H2 et une unité d'ultra-purification par adsorption à température ambiante caractérisée en ce que :

[0082]
- l'unité traite une fraction minoritaire inférieure à 50% et préférentiellement de 1% à 25% du flux H2 issu du PSA,
- au moins un des constituants présents dans le flux issu du PSA H2 a sa teneur divisée par au moins un facteur 5 en sortie de l'épuration,
- le gaz résiduaire chargé en impureté de ladite épuration est entièrement valorisé dans l'unité de production d'hydrogène, sans nécessiter un moyen de compression qui lui serait propre.

[0083] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit et à l'examen des figures qui l'accompagnent. Ces figures ne sont données qu'à titre illustratif mais nullement limitatif de l'invention.

[0084] [Fig.1] La [Fig.1] est une représentation schématique de solutions pour produire de l'hydrogène épuré à partir d'hydrogène 99+% mole 1 issu d'un PSA ;

[0085] [Fig.2] La [Fig.2] est une représentation schématique d'une unité de production d'hydrogène selon l'invention ;

[0086] [Fig.3a] La [Fig.3a] est une représentation schématique d'un premier exemple de réalisation d'une unité selon l'invention ;

[0087] [Fig.3b] La [Fig.3b] est une représentation schématique d'une variante de l'unité de la [Fig.3a] ;

[0088] [Fig.4] La [Fig.4] est une représentation schématique d'un deuxième exemple de réalisation d'une unité selon l'invention ;

[0089] [Fig.5] La [Fig.5] est une représentation schématique d'un troisième exemple de réalisation d'une unité selon l'invention ;

[0090] [Fig.6] La [Fig.6] est une représentation schématique d'un quatrième exemple de réalisation d'une unité selon l'invention ;

[0091] [Fig.7a] La [Fig.7a] est une représentation schématique d'une unité d'épuration finale de type PSA de l'unité de la [Fig.6] ; et

[0092] [Fig.7b] La [Fig.7b] est une représentation schématique d'une variante de l'unité d'épuration finale de la [Fig.7a].

[0093] On a vu que l'unité d'ultra-purification permettait d'augmenter la pureté d'une fraction de l'hydrogène issu du PSA. On pourra par exemple avoir respectivement des teneurs de 99.9 % et 99 .995 ou des teneurs respectives de 99.995 et 99.999 ou encore 99.999 et 99.9999.

[0094] L'augmentation de pureté peut également porter sur un seul constituant, par exemple obtenir de l'hydrogène avec moins de 50 ppm d'azote à partir d'une production principale en contenant 1000.

[0095] Le principe de l'invention est représenté sur la [Fig.2].

[0096] L'alimentation 1 de l'unité de production d'hydrogène P peut être une source contenant de l'hydrogène, tel un gaz résiduaire issu d'une unité pétrochimique, comprimée et/ou prétraitée dans l'unité S ou un hydrocarbure par exemple réformé à la vapeur dans l'unité S pour donner un gaz de synthèse (« syngas » en anglais) riche en hydrogène, ou encore par exemple du méthanol donnant également par réaction dans l'unité S un flux contenant de l'hydrogène.

[0097] Le résiduaire 30 de l'unité d'épuration finale A contient outre l'hydrogène les impuretés contenues dans la fraction 21 du gaz issu du PSA H envoyée vers l'unité A avec une teneur dépendant du facteur de concentration lié au fonctionnement de ladite unité.

[0098] Sur ce schéma, on a fait figurer les différentes possibilités d'injection et de valorisation de ce résiduaire 30 : dans l'alimentation 1 de l'unité P via la ligne 35, au niveau de l'unité de prétraitement via la ligne 34, à l'amont du PSA H via la ligne 33 s'il existe déjà un moyen de compression, dans le PSA H via la ligne 32, dans la production principale d'hydrogène à 99+% mole via la ligne 31.

[0099] On peut également s'il y a un intérêt réinjecter cette fraction en 2 endroits distincts en

fonction de sa composition ou pression.

[0100] L'hydrogène contenu dans la fraction 30 enrichie en impuretés issue de l'unité A retourne donc en totalité dans l'unité de production d'hydrogène P pour y être valorisée sans mise en œuvre d'un quelconque moyen de compression qui serait propre à ce recyclage.

[0101] Comme décrit, cela signifie alors que le gaz enrichi en impuretés va :

[0102]
- soit être utilisé dans un des équipements de l'unité de production d'hydrogène (P) à la pression de disponibilité en lieu et place ou en complément d'un autre flux du procédé, en particulier dans le PSA (H) ;
- soit être injecté à l'aspiration ou à un étage intermédiaire d'un moyen de compression déjà existant dans l'unité de production d'hydrogène P (on a ainsi représenté trois compresseurs potentiels qui pourraient être utilisés à cette fin, les compresseurs étant représentés sous la forme d'un triangle sur la [Fig.2]) ; on rappelle que le débit d'hydrogène épuré est généralement faible, souvent de l'ordre de 5 à 10% de la production totale d'hydrogène et que dans ces conditions, le débit à recycler représente seulement quelques pourcents de cette production et encore moins par rapport au gaz d'alimentation ;
- soit être produit sous pression et constituer la totalité ou une fraction de la production d'hydrogène la moins pure.

[0103] Quant à l'hydrogène épuré issu de l'unité A, sa pression va être sensiblement la même (aux pertes de charge à travers l'unité d'adsorption A près) que la pression de l'hydrogène issu du PSA H2 H alimentant ladite unité A. La différence de pression entre les 2 flux H2 peut être rendue inférieure à 50 mbar par exemple.

[0104] Le flux riche en hydrogène issu du PSA H2 H de l'unité de production d'hydrogène P comprend au moins un constituant X autre que l'hydrogène à une teneur Y (mole) et la teneur en X dans l'hydrogène épuré produit par l'unité d'adsorption A est alors inférieure ou égale à Y/5, préférentiellement à Y/10, encore préférentiellement inférieure ou égale à Y/50. Le PSA aura donc été optimisé pour produire par exemple de l'hydrogène avec 50 ppm du constituant X, ce qui correspond à la demande du Client pour la majeure partie du flux alors que la spécification pour une fraction de la production d'hydrogène pourra être de 10ppm, 5PPM, voire inférieure à 1 ppm. Le rendement d'un PSA dimensionné pour produire de l'hydrogène avec une teneur en impureté X de 50ppm est sensiblement supérieur (un à deux points par exemple) à celui d'un PSA dimensionné pour une teneur inférieure au ppm.

[0105] Le constituant X fait partie du groupe constitué par le CO, CH4, N2, Ar, O2, préférentiellement le constituant X étant de l'azote et surtout du CO souvent présent à une teneur égale ou supérieure à 10 ppm dans l'hydrogène issu de H et à une teneur inférieure ou égale à 0.5 ppm dans l'hydrogène épuré.

[0106] Le CO est souvent incompatible avec certains procédés utilisateurs d'hydrogène et pour ces applications, les spécifications le concernant sont donc généralement les plus contraignantes. C'est donc ce constituant qui est souvent le constituant « dimensionnant » pour le PSA. Relâcher sa spécification permet de faire des économies sur l'unité de production d'H2 H.

[0107] La fraction d'hydrogène épuré issue de l'unité d'adsorption A représente moins de 50% de la quantité d'hydrogène issu du PSA H2 H de l'unité de Production d'hydrogène P, préférentiellement moins de 25%, encore préférentiellement moins de 10%. La majorité des applications potentielles se trouveront dans la plage allant de 1% à 25%.

[0108] Les unités de production d'hydrogène les plus récentes fournissent généralement de très gros débit d'H2 soit pour des unités pétrochimiques où généralement, une teneur de 99.5 ou 99.9 % mole est suffisante, soit pour un réseau avec des teneurs de l'ordre de 99.99% et une contrainte sur le CO, généralement comprise entre 50 et 10ppm.

[0109] Les teneurs supérieures, 99.999 voire 99.9999+, ou présentant une contrainte particulière pour un constituant particulier, comme le CO, sont plutôt le fait d'unités particulières nécessitant quelques centaines ou quelques milliers de Nm 3/h ; Il peut aussi s'agir d'alimenter un centre de conditionnement (gaz en bouteilles ou cylindres) et là aussi les débits mis en jeu sont du même ordre.

[0110] Les piles à combustible sont quant à elles également très sensibles au CO et ce constituant doit être inférieur au ppm pour assurer un fonctionnement suffisant.

[0111] Par rapport à des unités produisant plus de 100 000 Nm3/h, la production de gaz pur peut ne représenter que quelques pourcents. Il est alors d'autant plus intéressant d'utiliser une unité de purification finale sur un petit débit et de produire l'essentiel du gaz juste à la spécification requise.

[0112] On notera que la production d'hydrogène à haute pureté peut être continue ou périodique suivant la demande ou le procédé d'épuration mis en œuvre, la quantité d'hydrogène issu du PSA H2 H disponible variant alors en conséquence. Ce sera en particulier le cas si cet hydrogène alimente un centre de conditionnement ou sert à remplir des réservoirs roulant destinés à des clients particuliers.

[0113] Selon une des variantes les plus fréquentes, l'unité de production d'hydrogène P comprend au moins une unité de production de gaz de synthèse, préférentiellement une unité de reformage à la vapeur d'hydrocarbures, et une unité PSA H2 et en ce que la fraction enrichie en impuretés issue de l'unité A est envoyé comme combustible dans l'unité de production de gaz de synthèse remplaçant ainsi du gaz naturel, et/ou comme gaz complémentaire à l'aspiration (ou à un étage intermédiaire) d'un compresseur de recyclage de gaz vers la ligne de gaz de procédé sous pression à l'amont du PSA H2 H.

[0114] Cette dernière solution va par exemple correspondre au cas où une partie du ré-

siduaire du PSA est recyclé dans le gaz d'alimentation du PSA pour augmenter la production d'hydrogène, ce recyclage se faisant directement ou par l'intermédiaire d'une unité de perméation.

[0115] Selon une autre variante, l'unité de production d'hydrogène P précédente comprend également une unité de capture au moins partielle du CO2 coproduit et la fraction enrichie en impuretés issue de l'unité A est alors recyclée au moyen d'un compresseur utilisé dans le cadre de cette capture.

[0116] Lorsque ce que l'unité P de production est alimentée à partir d'une source de gaz contenant déjà de l'hydrogène disponible en quantité suffisante mais à une pression P1 inférieure à la pression P2 requise pour la production principale d'hydrogène, elle comprend entre autres équipements, un compresseur comprimant le gaz de la dite source au moins jusqu'à la pression d'alimentation du PSA H2 H et la fraction enrichie en impuretés issue de l'unité A, à une pression égale ou supérieure à P1, peut être envoyée comme gaz complémentaire à l'aspiration (ou à un étage intermédiaire) du compresseur.

[0117] Ce sera généralement le cas quand la source brute d'hydrogène est le gaz résiduaire d'une unité d'électrolyse destinée à produire du chlore.

[0118] On dispose alors à une pression P1 voisine de la pression atmosphérique d'un flux très riche en H2 mais contenant des traces de mercure, de chlore, d'oxygène (et d'azote) du fait d'entrée d'air, de micro poussière de sel. Une partie de ces impuretés est arrêtée dans un prétraitement situé avant et/ou après compression. La compression se fait en plusieurs étages jusqu'à la pression P2 et le gaz résiduaire de l'épuration A est alors injecté à l'aspiration ou à un inter-étage de ce compresseur.

[0119] Comme décrit précédemment, l'unité d'ultra-purification A proposée ici est une unité de séparation de gaz par adsorption. L'adsorption permet en effet de pouvoir obtenir un arrêt quasi-total des impuretés résiduelles de l'hydrogène. Deux procédés sont susceptibles d'être utilisés : l'unité A peut être soit une unité de type PSA, soit une unité de type TSA.

[0120] L'homme du métier choisira la meilleure solution en fonction du débit à traiter, des impuretés à arrêter, du fonctionnement périodique ou continu de l'unité A d'ultra-purification, des possibilités de recyclage de la fraction H2 impur dans l'unité de production P.

[0121] Un TSA sera probablement la meilleure solution en cas d'un faible débit à épurer, par exemple de quelques pourcents seulement du flux issu du PSA H, de fonctionnement discontinu. A l'inverse, on utilisera plutôt un PSA en cas de débit plus important, de fonctionnement en continu, d'une quantité conséquente d'impuretés à arrêter, par exemple si on doit diviser par 50 la teneur en une impureté.

[0122] On a déjà décrit le fonctionnement d'une unité de type PSA.

[0123] Quant à elle, une unité de type TSA (pour Temperature Swing Adsorption) se caractérise par une étape d'adsorption à la pression du gaz d'alimentation à épurer et en une étape de régénération plus ou moins complexe mais faisant appel à une augmentation de température pour désorber les impuretés précédemment arrêtées par l'adsorbant généralement à température ambiante.

[0124] Le chauffage peut se faire à une pression quelconque, en particulier à une pression voisine de la pression d'adsorption (aux pertes de charge près) ou en basse pression, ce qui facilite la régénération. Dans ce dernier cas, le cycle TSA comporte alors une sous étape de dépressurisation (de la pression d'adsorption à la pression de régénération) et en fin de cycle une sous étape de repressurisation. Il y a en outre généralement une sous étape de refroidissement qui suit le chauffage.

[0125] Le gaz résiduaire de l'unité A de type PSA ou le gaz de régénération- et d'éventuelle dépressurisation- de l'unité A de type TSA est recyclé préférentiellement dans le PSA H2 H, c'est-à-dire qu'on utilise le fait que le PSA H2 ait des étapes à des pressions variées entre la haute et la basse pression du cycle pour injecter le gaz chargé en impuretés issu de l'unité d'épuration A.

[0126] Préférentiellement, le gaz résiduaire de l'unité A de type PSA ou le gaz de régénération et d'éventuelle dépressurisation de l'unité A de type TSA est utilisé au moins en partie comme gaz d'élution du PSA H2 H.

[0127] Le gaz résiduaire de l'unité A de type PSA ou le gaz de régénération (et d'éventuelle dépressurisation) de l'unité A de type TSA peut être également utilisé au moins en partie comme gaz de repressurisation du PSA H2 H.

[0128] Par repressurisation, on entend ici les étapes dites de repressurisation elles-mêmes mais aussi éventuellement les étapes d'équilibrage.

[0129] Lorsqu'on fait le choix d'une unité de type PSA pour l'unité de purification A, on va de préférence choisir un cycle simple, favorisant l'investissement. Compte tenu que l'on réutilise et valorise d'une façon ou d'une autre le résiduaire de ladite unité A, le rendement de cette dernière unité est secondaire.

[0130] De la sorte, l'élution de l'unité A de type PSA est effectué au moins en partie par du gaz épuré issu de ladite unité A.

[0131] De même, la repressurisation de l'unité A de type PSA est faite au moins en partie par du gaz épuré.

[0132] L'unité A de type PSA peut comprendre de 1 à 6 adsorbeurs, préférentiellement de 1 à 4 adsorbeurs.

[0133] En variante, l'unité A peut comprendre autant d'adsorbeurs que l'unité PSA H2 principale. Cela peut faciliter de la sorte son intégration dans le système de contrôle-commande ou même son intégration physique dans l'adsorbeur principal. Ce point sera détaillé au niveau des exemples.

[0134] L'unité A de type PSA contient un matériau adsorbant comprenant au moins un des adsorbants du groupe alumine activée, gel de silice, charbon, zéolite et parmi les zéolites préférentiellement les zéolites échangées de type A ou X telles que CaX, CaLSX, LiX, LilSX, BaX, BaLSX ainsi que des zéolites échangées à l'argent et/ou au cuivre.

[0135] Le gaz utilisé pour la régénération de l'unité A de type TSA, pour l'étape de refroidissement et/ou l'étape de chauffage est généralement une fraction du gaz épuré mais en variante, le gaz utilisé pour l'étape de chauffage de l'unité A de type TSA peut être une fraction du gaz issu du PSA H2 H qui est ensuite réinjectée dans la ligne de production issue du PSA H2 H.

[0136] Le chauffage se fait alors sous pression.

[0137] Le gaz utilisé pour la repressurisation éventuelle de l'unité A de type TSA est une fraction du gaz épuré.

[0138] L'unité A de type TSA comporte de 1 à 3 adsorbeurs, préférentiellement 2 adsorbeurs.

[0139] L'unité A de type TSA contient un matériau adsorbant comprenant au moins un des adsorbants du groupe alumine activée, gel de silice, charbon, zéolite A et/ou X et parmi les zéolites, préférentiellement les zéolites échangées CaX, CaLSX, LiX, LilSX, BaX, BaLSX ainsi que des zéolites échangées à l'argent et/ou au cuivre.

[0140] Le procédé selon l'invention va être à présent expliqué en détail à partir des exemples suivants.

[0141] La [Fig.3a] décrit un premier exemple et la [Fig.3b] décrit des variantes de ce premier exemple.

[0142] L'unité de production d'hydrogène P comprend une source S d'hydrogène impur sous pression 1 qui peut être une unité de production de gaz de synthèse ou de prétraitement et compression d'un gaz résiduaire d'une unité pétrochimique qui fournit le gaz d'alimentation 10 à l'unité PSA H2 H,2 qui produit l'hydrogène 20 de pureté 99+%, qui après filtration éventuelle à un seuil inférieur à 50 microns à travers le filtre 3 alimentera 27, 28 le réseau hydrogène 90. Ce débit 28 représente ici 90% du débit issu du PSA H et correspond à une première spécification de l'hydrogène de teneur en CO inférieure ou égale à 10ppm autorisant un rendement d'extraction H2 du PSA H de 89.5% très proche du rendement maximum atteignable.

[0143] L'unité P produit également 10% d'hydrogène avec une deuxième spécification correspondant à une teneur maximale en CO de 0.5ppm et injecté via 24 dans le réseau ultra-pur 100.

[0144] Cette épuration secondaire A est effectuée par une unité TSA 4 comportant dans cet exemple, trois adsorbeurs : 41 en phase d'épuration, 42 en phase de régénération-chauffage et 43 en phase de refroidissement.

[0145] Un débit correspondant à 13% du débit total d'hydrogène issu du PSA H est soutiré via la ligne 21. La majorité de ce débit (10% du débit issu du PSA H) est dirigé via la ligne 22 vers l'adsorbeur 41 à travers lequel il est épuré de sorte que la teneur résiduelle en CO soit inférieure à 0.5 ppm.

[0146] Ce débit passe par la ligne 23 et refroidit l'adsorbeur 43 préalablement régénéré. En sortie, ce flux constitue l'hydrogène ultra-pur et via la ligne 24 rejoint le réseau client Haute Pureté 100.

[0147] Les 3% restant d'hydrogène prélevé de la production du PSA H passent via la ligne 25 à travers le réchauffeur 5 puis régénère à une température de l'ordre de 80 / 120°C l'adsorbeur 42 préalablement saturé lors du temps de phase précédent. Le gaz chargé en impuretés, principalement en CO dans cet exemple, est réinjecté, via la ligne 26 dans l'essentiel de la production du PSA H et l'ensemble constitue la production principale d'hydrogène (90% du débit du PSA) qui rejoint le réseau hydrogène H2 90. La perte de charge du circuit de régénération/chauffage est très faible et la réinjection dans le flux principal va être généralement énergétiquement gratuite. C'est d'autant plus vrai que normalement l'hydrogène issu du PSA H est filtré (à 50 µ ou moins) et que ce filtre 3 cause des pertes de charge sur la ligne directe de production 27 supérieures à celles du circuit de régénération permettant la circulation du débit requis à travers l'unité d'adsorption A.

[0148] Le flux dérivé est quant à lui filtré dans les filtres intégrés aux adsorbeurs 44, 45, 46.

[0149] Le débit de régénération ne représentant que 30% du débit d'adsorption (et de refroidissement), on comprend que les pertes de charge soient négligeables.

[0150] Pour produire 1000 Nm3/h d'hydrogène ultra-pur, on a estimé qu'il faudrait dans ce cas installer trois adsorbeurs d'environ 3 m^3, pour un temps de phase de 150 minutes. L'investissement et la consommation énergétique sont nettement plus faibles que ceux d'une épuration cryogénique, d'une membrane métallique et plus généralement de tout système demandant l'adjonction d'un compresseur.

[0151] Il convient également de faire un certain nombre de remarques :

[0152]
- Si le PSA H produisait de l'hydrogène à une teneur exactement de 10 ppm, la production principale aurait une teneur de l'ordre de 11ppm du fait de l'épuration complémentaire ; il faut donc dans ce cas que le PSA produise avec une teneur en CO de 9 ppm pour respecter la spécification de pureté. Cela ne change pas en pratique le gain qu'on peut attendre d'une épuration par adsorption additionnelle en comparaison d'une production à 0.5 ppm pour la totalité du débit ; le calcul de la pureté requise en sortie du PSA H en fonction des puretés et débits respectifs de l'hydrogène 99+% et de l'hydrogène ultra-pur est évident et ne sera ici pas plus détaillé ;
- La [Fig.3a] et la [Fig.3b] sont particulièrement schématiques : tous les circuits

(tuyauteries et vannes) permettant de fonctionner en continu ne sont pas représentés par souci de clarté mais il convient de se rappeler qu'un fonctionnement de type TSA est cyclique et que chaque adsorbeur passe successivement par les différentes phases : adsorption, chauffage, refroidissement ; de même, les étapes transitoires ou secondaires n'ont pas été décrites, n'apportant rien à la compréhension du procédé ; pour mémoire, il s'agit par exemple, d'étapes du type mise en parallèle (pour éviter toute coupure du débit), de balayage entre chauffage et refroidissement (pour éliminer le CO des zones interstitielles de l'adsorbeur) ;

– Il peut exister des cycles discontinus avec un seul adsorbeur enchaînant successivement les différentes phases, des cycles à 2 adsorbeurs avec une phase d'adsorption et une phase de chauffage / refroidissement ; de même, le refroidissement peut s'effectuer avec seulement une partie du flux épuré ; si les pertes de charge le permettent, le flux de régénération peut successivement refroidir un adsorbeur puis chauffer le dernier ; en pratique, on peut utiliser un quelconque des cycles TSA connus dans la littérature.

[0153] On signalera en variante ([Fig.3b]), le cas où la pression de l'hydrogène produit par le PSA H est inférieure à la pression du réseau H2 90. Dans ce cas, il sera nécessaire de comprimer l'hydrogène de P1 à P2 via le compresseur 6.

[0154] L'épuration additionnelle pourra dans ce cas se faire à la pression P2 et le débit de régénération 26 être injecté à l'aspiration du compresseur à la pression P1 (ou éventuellement à une pression inter-étage), voire à l'entrée du PSA H respectivement via les lignes en pointillés 60 ou 61.

[0155] Le point commun de l'exemple et des variantes citées est :

[0156] – que le PSA H est dimensionné sur la pureté la moins contraignante, en prenant éventuellement en compte la présence des impuretés retirées du flux épuré, c'est-à-dire avec les meilleures performances possibles, par exemple 89.5 % de rendement d'extraction, au lieu d'un rendement de l'ordre de 87% ou moins si l'hydrogène devait être produit à 0.5 ppm de CO ; et

– que l'hydrogène servant à la régénération du TSA est entièrement utilisé, conduisant à zéro perte.

[0157] La [Fig.4] décrit un deuxième exemple.

[0158] L'unité de production d'hydrogène P comprend une unité de production de gaz de synthèse 1 qui fournit le gaz d'alimentation 10 à l'unité PSA H2 H qui produit l'hydrogène 20 qui après filtration éventuelle à un seuil inférieur à 50 microns alimentera le réseau 90 hydrogène 99+% via le flux 28.

[0159] Ce débit représente 90% du débit issu du PSA H et correspond à une première spécification de l'hydrogène de teneur en CO inférieure ou égale à 10ppm autorisant un

rendement d'extraction H2 du PSA H de 89.5% (on appelle rendement d'extraction, ou plus simplement rendement, le rapport de la quantité d'hydrogène compté pur contenue dans la production sur la quantité d'hydrogène contenue dans le gaz d'alimentation).

[0160] L'unité P produit également 10% d'hydrogène avec une deuxième spécification correspondant à une teneur maximale en CO de 0.5ppm et injecté via 24 dans le réseau ultra-pur 100.

[0161] Cette épuration complémentaire est effectuée par une unité TSA 4 comportant deux adsorbeurs : 47 en phase d'épuration et 48 en phase de régénération, dont on ne détaillera pas ici le fonctionnement.

[0162] Le résiduaire de cette épuration est produit en basse pression via la ligne 26.

[0163] Le recyclage de ce flux dans l'unité de gaz de synthèse 1 peut se faire de différentes façons.

[0164] Dans une variante préférentielle, le flux de résiduaire est recyclé dans le flux de gaz principal (appelé aussi « gaz process ») entre l'alimentation du SMR 11 et l'entrée du PSA H en profitant d'un moyen de compression existant.

[0165] La [Fig.4] représente effectivement le cas où le résiduaire du PSA H (ligne 70) est comprimé par le compresseur 7 et envoyé au perméateur 8 via la ligne 71.

[0166] Le perméat 80 enrichi en hydrogène est réinjecté à l'entrée du PSAH permettant d'augmenter la production d'hydrogène. Dans ce cas, le résiduaire de l'unité d'adsorption 4, le flux 26 est injecté à l'aspiration du compresseur 7.

[0167] Via le perméat 80 de la membrane, il rejoint alors l'entrée du PSA H.

[0168] On notera que ce procédé de recyclage du résiduaire du PSAH existe aussi sans utilisation du perméateur 8.

[0169] Dans ce cas, seule une fraction du résiduaire est recyclée de la sorte, le reste constituant la purge. Ce type de procédé est décrit par exemple dans les documents FR 2682611 B1 ou EP 1023934 B1.

[0170] Le point important est qu'il existe alors un compresseur et que ce dernier peut être utilisé pour recycler l'hydrogène résiduaire de l'épuration complémentaire A.

[0171] On notera dans le deuxième exemple que l'unité de purification finale par adsorption peut aussi bien être une unité de type PSA, le flux 26 correspondant alors au résiduaire de ce PSA et que les PSA H comportant la recycle directe d'une fraction du résiduaire ou la recycle via une unité de perméation sont particulièrement favorables à la réinjection du résiduaire de l'épuration complémentaire A même produit en basse pression et donc à la production d'une fraction H2 ultra-pure à côté de la production principale d'hydrogène.

[0172] La [Fig.5] décrit un troisième exemple.

[0173] Dans ce troisième exemple, l'unité de production d'hydrogène P comprend une unité de capture du CO2.

[0174] Parmi le grand nombre de schémas proposés, on a retenu, pour décrire l'intégration de l'unité d'adsorption 4 selon l'invention, celui correspondant au brevet EP 2 432 732 B1. Le résiduaire du PSA H est comprimé via le compresseur 11 avant d'être envoyé à l'entrée du PSA CO2 12. Le gaz appauvri en CO2 15 passe à travers la membrane 18 ; le gaz enrichi en hydrogène, côté perméat est envoyé au second compresseur 26 et est injecté à l'amont du PSA H.

[0175] Avec ce schéma de capture du CO2, le résiduaire de l'unité d'adsorption 4 peut être injecté préférentiellement en basse ou moyenne pression selon le procédé de l'ultra-épuration à l'aspiration du compresseur 26 via la ligne 30 ou éventuellement en basse pression à l'aspiration du compresseur 11 via la ligne 31. Dans ce dernier cas, l'hydrogène réinjecté va traverser en étant non adsorbé le PSA CO2 puis va perméer dans la membrane 18.

[0176] Dans une autre variante, ledit résiduaire de l'unité complémentaire d'adsorption A est injecté à l'aspiration du compresseur 21 via la ligne 32 puis va rejoindre l'alimentation de l'unité de réformage à la vapeur produisant le gaz de synthèse riche en hydrogène.

[0177] De façon générale, les unités de capture du CO2 comprennent au moins une des unités du groupe : boîte froide cryogénique, PSA, membrane sélective H2, membrane sélective CO2, et le plus souvent au moins deux de ces unités.

[0178] Quel que soit le schéma, il existe un compresseur permettant de recycler de façon utile le résiduaire de l'unité d'adsorption 4 et ce même s'il est disponible en basse pression.

[0179] On pourra noter que dans quelques cas, l'unité de capture du CO2 est placée à l'amont du PSA H comme décrit par exemple dans le document US 8746009 B2.

[0180] Dans ces cas également, il existe un compresseur autorisant le recyclage du résiduaire de l'épuration finale 4.

[0181] La [Fig.6] décrit un quatrième exemple.

[0182] On s'est limité à représenter sur la [Fig.6] un adsorbeur de l'unité PSA H en phase d'élution, l'adsorbeur repéré 2i ainsi que l'adsorbeur 2k fournissant si nécessaire une partie du débit d'élution de 2i.

[0183] L'unité 4 qu'on suppose ici du type PSA comporte un adsorbeur repéré 4j lui-même en phase d'élution.

[0184] Le gaz d'élution de l'adsorbeur 4j provient d'un autre adsorbeur 4k en phase de fourniture de gaz d'élution lors de sa dépressurisation à co-courant.

[0185] Selon le principe de l'invention, le gaz en sortie de l'adsorbeur 4j va être utilisé pour assurer au moins en partie l'élution de l'adsorbeur 2i et rentrer de la sorte dans le cycle normal du PSA H.

[0186] On notera que l'on peut choisir un cycle très simple pour le PSA 4 car le rendement

importe peu dans ce cas. L'hydrogène perdu au niveau de l'unité 4 est utilisé dans l'unité amont H. Le PSA correspondant à l'unité d'épuration finale 4 pourra ainsi avoir de 2 à 4 adsorbeur, voire un seul adsorbeur si la production d'hydrogène ultra-pur peut être discontinue. L'élution peut se faire, dans les cycles les plus simples, avec une fraction de l'hydrogène ultra-pur. Suivant la complexité du PSA (et donc son coût), on pourra obtenir des rendements d'extraction en gaz ultra-pur de 90 à environ 50%.

[0187] On notera également :

[0188]
- que l'on peut réinjecter de la même manière le résiduaire d'une épuration finale qui serait de type TSA ;
- qu'en fonction de la pression de ce résiduaire (de l'unité d'épuration finale de type PSA ou TSA), on peut le faire participer au moins en partie à la repressurisation d'au moins un adsorbeur de l'unité PSA H, conjointement ou en remplacement de former du gaz d'élution ;
- que le rendement d'extraction de l'unité complémentaire A n'étant pas fondamental puisque tout l'hydrogène perdu à ce niveau est recyclé, des cycles PSA rapides (RPSA), c'est-à-dire avec des temps de cycle de l'ordre de la minute ou des PSA ultra rapide (VRPSA) avec des temps de cycle de quelques secondes, en particulier des PSA rotatifs peuvent être avantageusement envisagés ;
- que pour la même raison, dans le cas de TSA, on pourrait se permettre des débits de régénération plus élevés que la coutume, par exemple des débits de l'ordre de 50% du gaz d'alimentation de ladite unité et par là utiliser des cycles courts, par exemple des temps de cycle (épuration + régénération) de moins d'une heure.

[0189] L'intérêt des deux derniers points cités est évidemment une réduction de la taille de l'unité d'adsorption complémentaire A et par là de l'investissement correspondant.

[0190] Comme déjà explicité, le point commun de ces exemples et des variantes citées est :

[0191]
- que le PSA H est dimensionné sur la pureté la moins contraignante, en prenant en compte si nécessaire la présence des impuretés retirées du flux épuré et éventuellement réinjectées dans le flux principal, c'est-à-dire avec les meilleures performances possibles, par exemple d'au moins 89.5 % de rendement d'extraction , au lieu d'un rendement de l'ordre de 87% et moins si l'hydrogène devait être produit à 0.5 ppm de CO ;
- que l'hydrogène servant à la régénération du TSA 4 ou l'hydrogène constituant le résiduaire du PSA 4 est entièrement utilisé dans l'unité de production d'hydrogène, conduisant à zéro pertes ;
- qu'en cas de recyclage nécessitant une augmentation de la pression du résiduaire de l'unité d'ultra-purification A, celui-ci est effectué en utilisant un

moyen de compression existant évitant ainsi un investissement important. Ce sera en particulier le cas dans les unités où une partie du résiduaire du PSA H2 est recyclé à l'entrée dudit PSA H2, directement ou via une unité de perméation, dans le cas ou ce résiduaire est recyclé à l'alimentation même de l'unité de production d'hydrogène ; c'est également le cas des unités de production d'hydrogène avec capture même partielle du CO2 coproduit.

[0192] Les Figures 7a et 7b représentent une intégration particulière de l'unité d'épuration finale A de type PSA correspondant au quatrième exemple.

[0193] Le matériau adsorbant de ladite épuration (par exemple le lit 40i) est placé à la partie supérieure des adsorbeurs du PSA H2 H (par exemple au-dessus du lit 20i).

[0194] Les flux principaux entrent et sortent via la sortie intermédiaire s1.

[0195] L'hydrogène ultra pur est produit en tête via s2.

[0196] Cette tubulure sert également à faire une élution et une repressurisation par de l'hydrogène ultra-pur de la zone de tête.

[0197] Une telle configuration permet d'éviter la nécessité d'avoir une seconde unité par adsorption mais le fonctionnement global est un peu plus complexe. En pratique, seulement une partie des adsorbeurs du PSA H pourrait être ainsi modifiés.

[0198] La régulation la plus simple consiste à installer un lit additionnel par adsorbeur principal, à soutirer le gaz ultra-pur des adsorbeurs en production, à laisser se dérouler naturellement les étapes de dépressurisation et à injecter un débit de gaz ultra-pur pendant la remontée en pression afin d'éviter que du gaz venant de s1 ou de l'adsorbeur principal ne remonte dans la partie additionnelle.

[0199] Le couplage de deux PSA est connu de l'homme de l'Art et les divers moyens et/ou procédés que l'on peut mettre en œuvre pour produire les deux fractions requises ne vont pas être plus détaillés ici.

[0200] Le débit d'hydrogène ultra-pur étant généralement plus faible que le débit à 99+%, la section de tête peut être réduite comme représenté à la [Fig.7b].

[0201] L'adsorbant 40i peut être sous la forme de contacteur (monolithe, roue, etc.).

[0202] On rappelle en conclusion que le principe de l'invention se limite ici à la production d'hydrogène mais qu'il pourrait s'appliquer à d'autres gaz, en particulier pour la fourniture d'une fraction ultra-pure d'argon, d'hélium ou de gaz divers dès lors que la fraction à purifier ne représente qu'une faible fraction de la production totale, en particulier de l'ordre de 1 à 25%.

Revendications

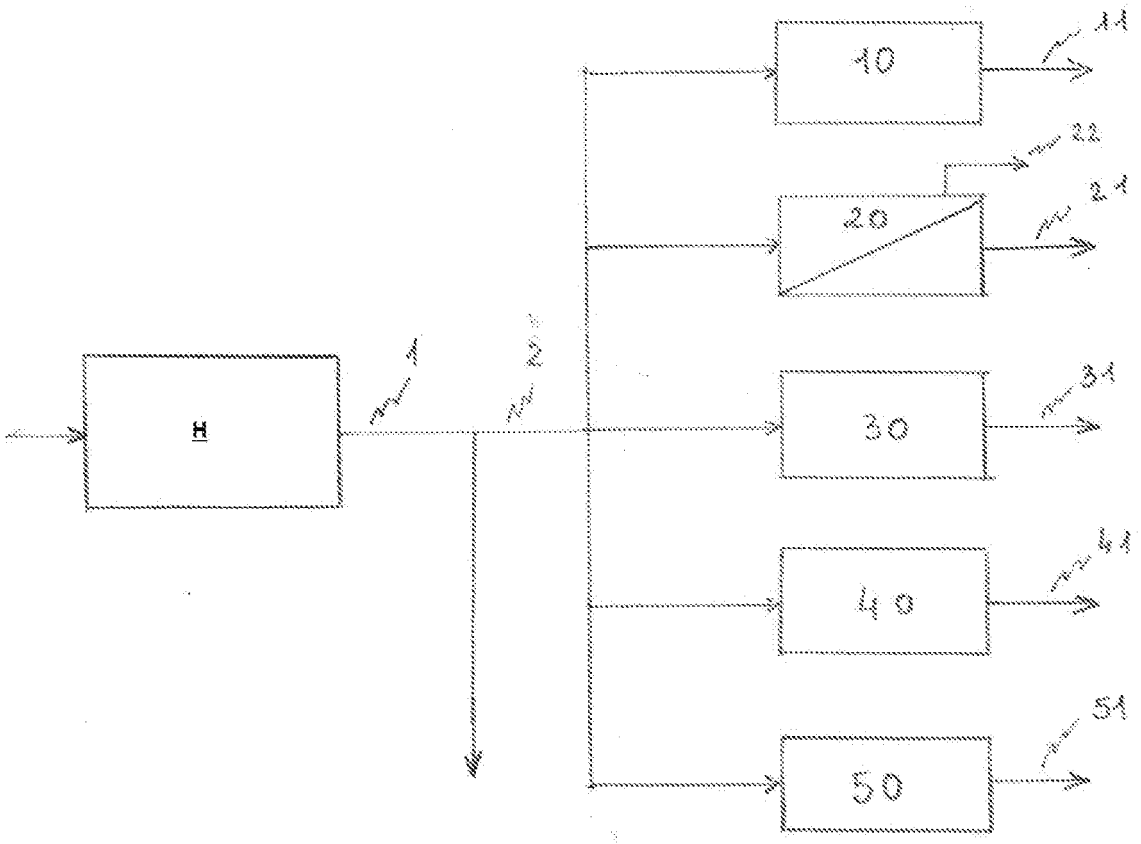
[Revendication 1] Procédé d'ultra-purification d'une fraction de l'hydrogène issu d'un PSA H2 (H) compris dans une unité de production d'hydrogène (P) destinée à fournir principalement de l'hydrogène à 99 + % mole, au moyen d'une unité (A), caractérisé en ce que :

- l'unité (A) est une unité de purification par adsorption à température ambiante,
- la fraction épurée au moyen de l'unité (A) représente moins de 50% de la production de l'unité (H), préférentiellement une fraction comprise entre 1% et 25%,
- la fraction résiduaire enrichie en impuretés issue de la dite unité (A) retourne dans l'unité de production d'hydrogène (P) pour y être entièrement valorisée sans mise en œuvre d'un quelconque moyen de compression propre à ce procédé d'ultra-purification.

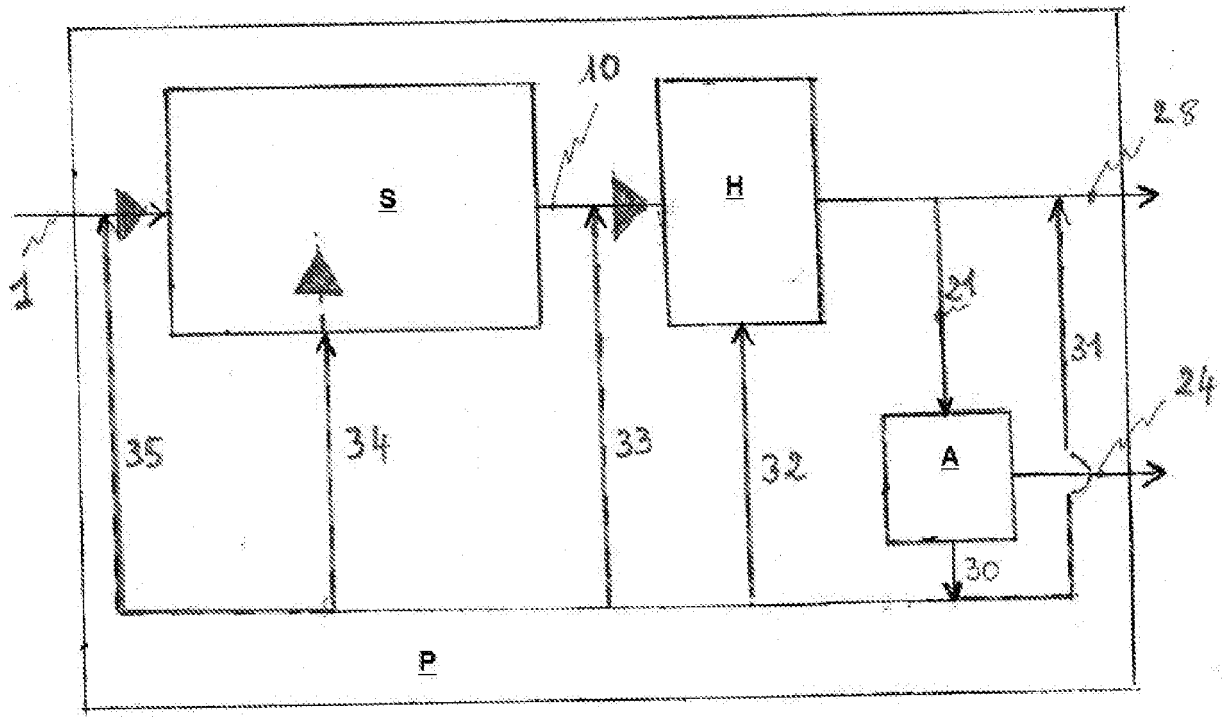
[Revendication 2] Installation de production d'hydrogène comportant en série un PSA H2 (H) et une unité d'ultra-purification par adsorption (A) à température ambiante, caractérisée en ce que :

- l'unité (A) traite une fraction minoritaire inférieure à 50% et préférentiellement de 1% à 25% du flux H2 issu du PSA (H),
- au moins un des constituants présents dans le flux issu du PSA H2 (H) a sa teneur divisée par au moins un facteur 5 en sortie de l'épuration (A),
- le gaz résiduaire chargé en impureté de ladite épuration (A) est entièrement valorisé dans l'unité de production d'hydrogène, sans nécessiter un moyen de compression qui lui serait propre.

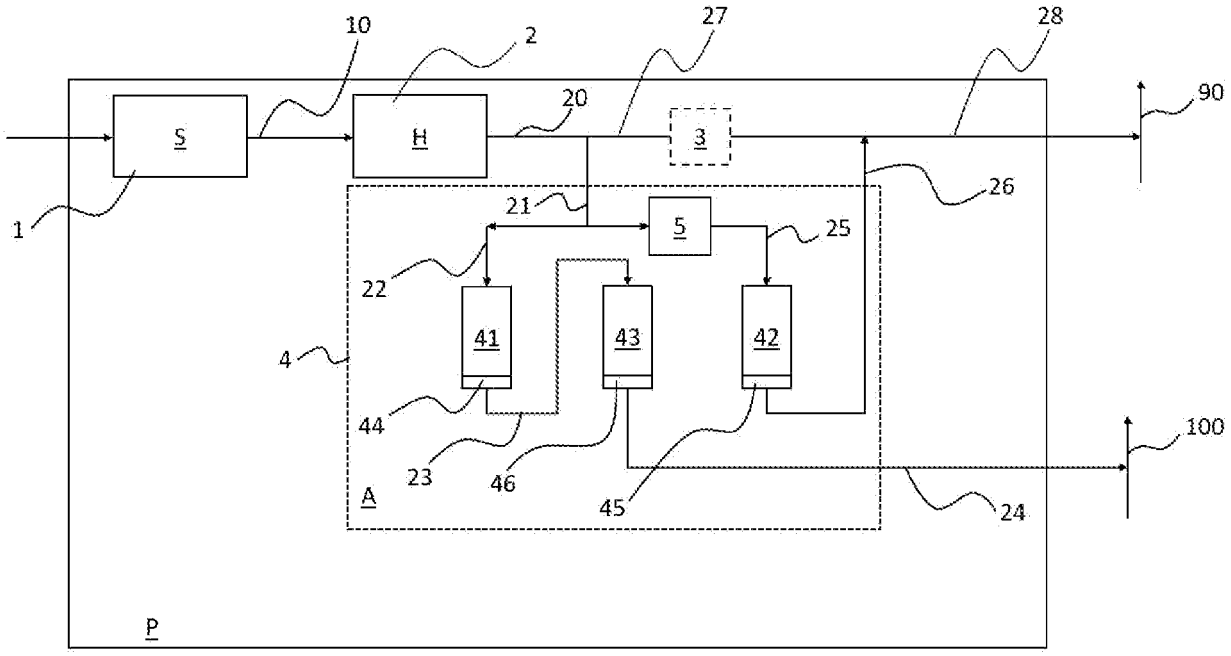
[Fig. 1]



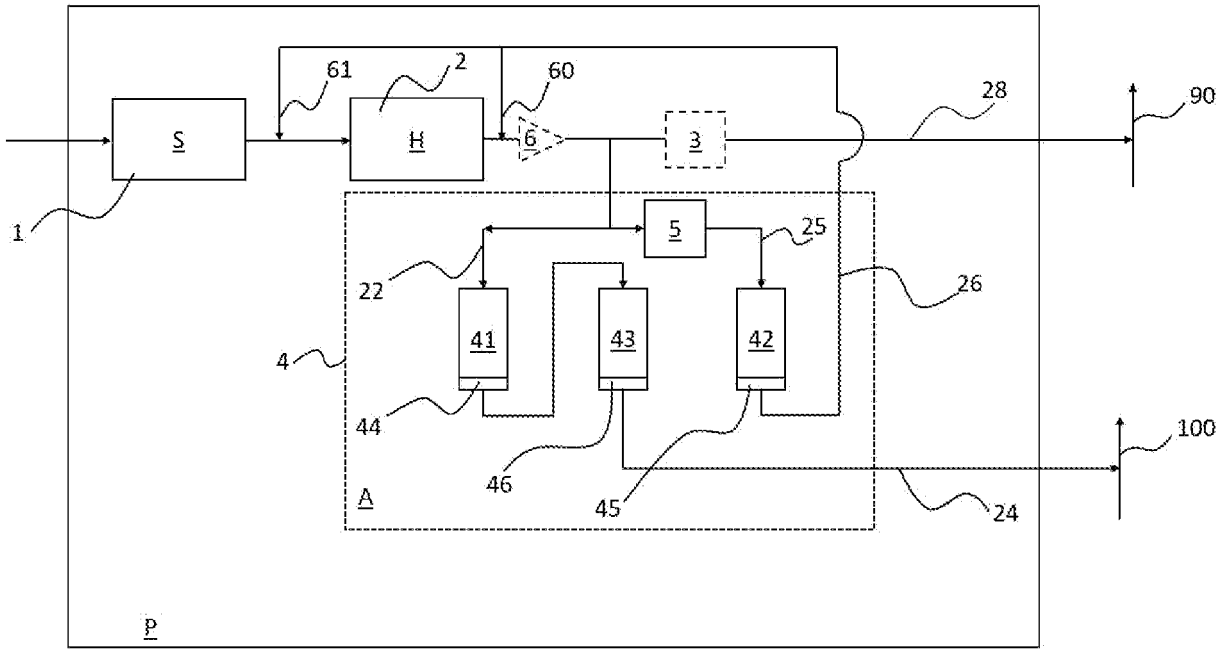
[Fig. 2]



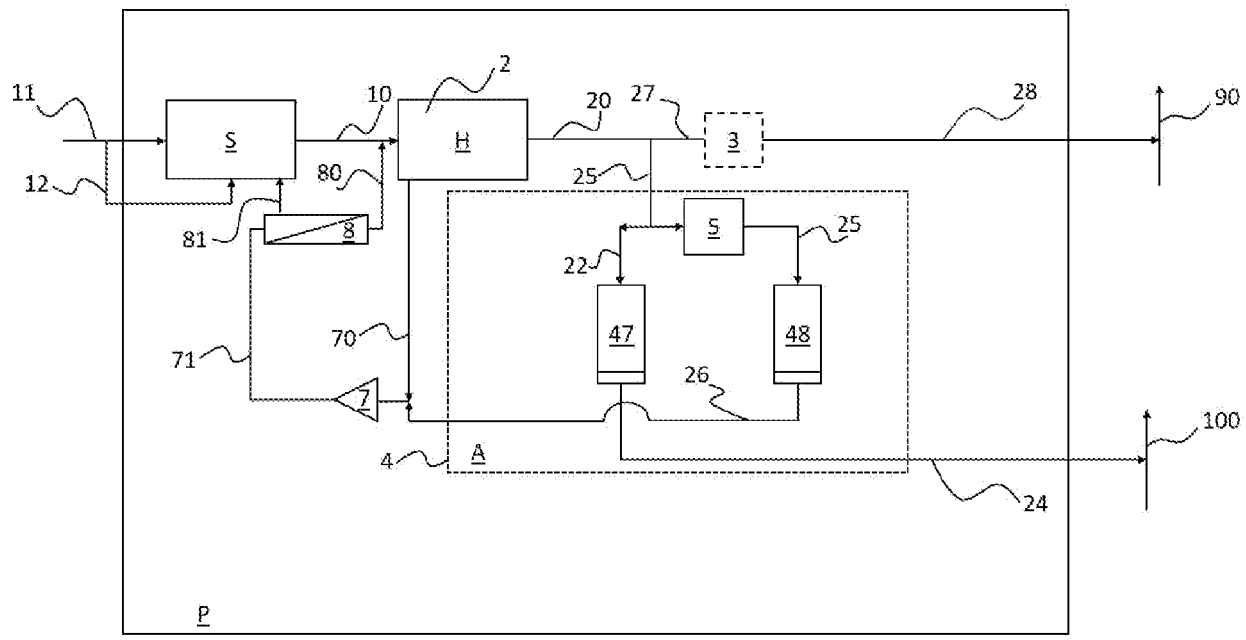
[Fig. 3a]


10
2
27
28
90
S
H
20
3
1
21
5
25
26
22
41
43
42
4
44
23
46
45
100
24
A
P

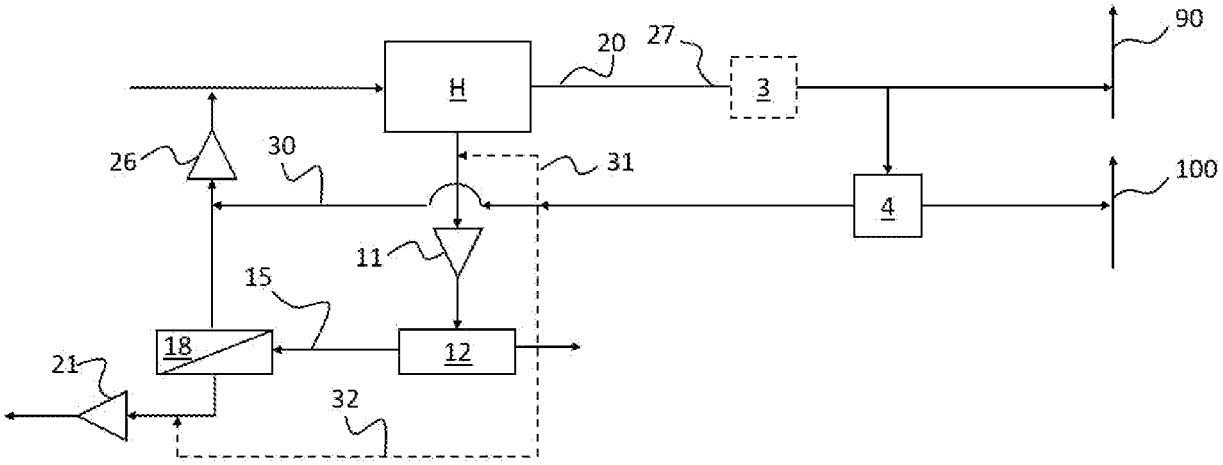
[Fig. 3b]


61
2
60
28
90
S
H
6
3
1
5
25
22
26
41
43
42
4
44
46
45
100
24
A
P

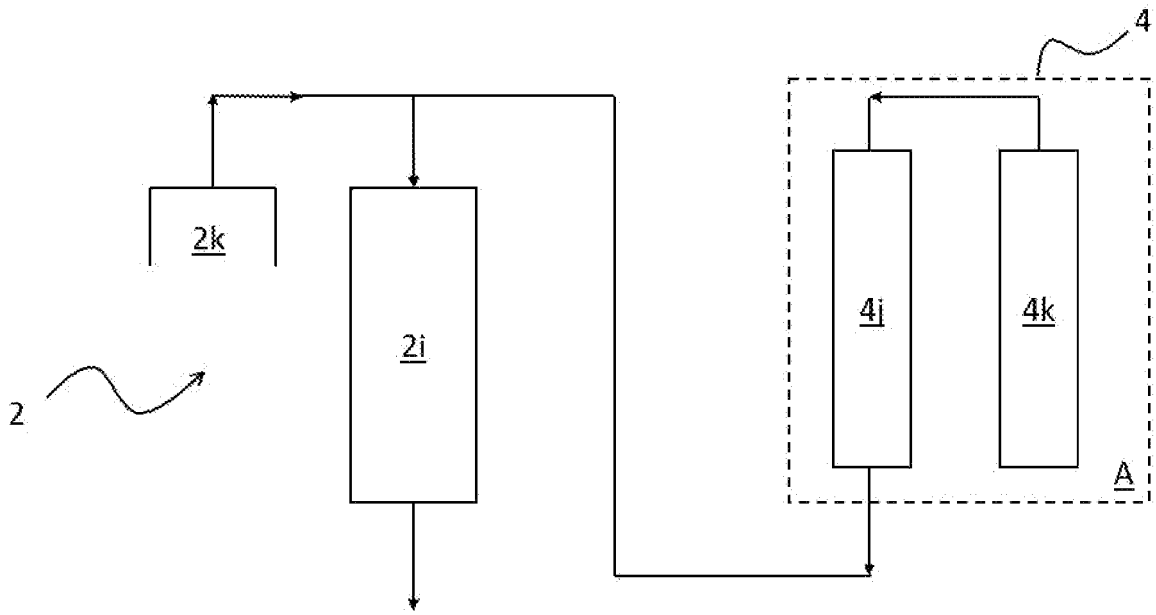
[Fig. 4]


11
12
S
10
2
H
20
27
3
28
90
80
81
8
25
5
25
22
47
48
26
71
70
7
4
A
100
24
P

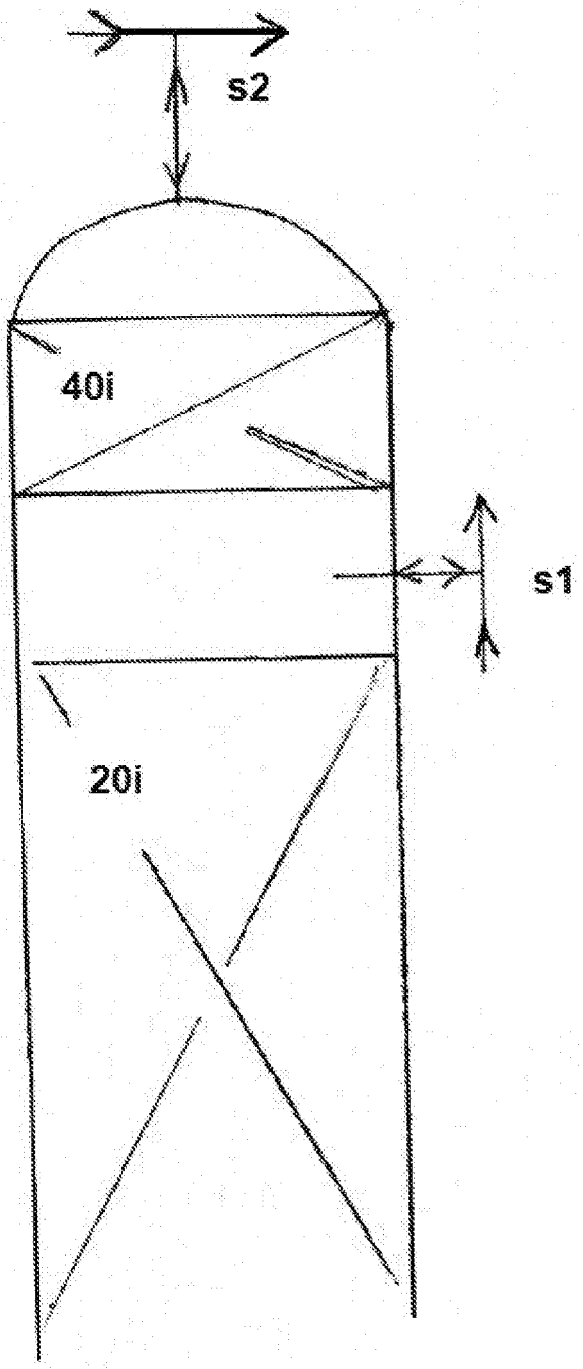
[Fig. 5]


H
20
27
3
90
26
30
31
4
100
11
15
18
12
21
32

[Fig. 6]



[Fig. 7a]



[Fig. 7b]

