



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/651,122	02/28/2017	9580314	Serie 9400	6725

40582 7590 02/08/2017
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Department
9811 Katy Freeway
Suite 100
Houston, TX 77024

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b) (application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 0 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (<http://pair.uspto.gov>).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Data Management (ODM) at (571)-272-4200.

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site <http://pair.uspto.gov> for additional applicants):

Arthur DARDE, Paris, FRANCE;
L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, Paris, FRANCE;
Mathieu LECLERC, Paris, FRANCE;
Thomas MOREL, Noisy Le Grand, FRANCE;

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: **Mail** Mail Stop ISSUE FEE
 Commissioner for Patents
 P.O. Box 1450
 Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

40582 2500 1/17/2016
 American Air Liquide, Inc.
 Intellectual Property Department
 9811 Katy Freeway
 Suite 100
 Houston, TX 77024

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this correspondence is being EFS-Web transmitted to the USPTO on the date indicated below.

Diana Guzman	(Depositor's name)
/Diana Guzman/	(Signature)
2017-01-13	(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/651,122	06/10/2015	Arthur DARDE	Serie 9400	6725

TITLE OF INVENTION: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

APPL. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEES DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	\$960	\$0	\$0	\$960	01/17/2017

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
IQBAL, SYED TAHA	1736	423-580100

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

- ☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.
☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. Use of a Customer Number is required.

2. For printing on the patent front page, list

- (1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
 (2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

Justin K. Murray

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE

(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

L'Air Liquide Société Anonyme Pour L'Étude Et
 L'Exploitation Des Procédés Georges Claude

Paris, France

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent): ☐ Individual ☒ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are submitted:

- ☒ Issue Fee
☒ Publication Fee (No small entity discount permitted)
☐ Advance Order - # of Copies

4b. Payment of Fee(s): (Please first reapply any previously paid issue fee shown above)

- ☐ A check is enclosed.
☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
☒ The director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credits any overpayment, to Deposit Account Number 01-1375 (enclose an extra copy of this form).

5. Change in Entity Status (from status indicated above)

- ☐ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29
☐ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27
☐ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.

NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.

NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature /Justin K. Murray/

Date 2017-01-13

Typed or printed name Justin K. Murray

Registration No. 57,995

Electronic Patent Application Fee Transmittal				
Application Number:		14651122		
Filing Date:		10-Jun-2015		
Title of Invention:		METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		
First Named Inventor/Applicant Name:		Arthur DARDE		
Filer:		Justin K. Murray/Diana Guzman		
Attorney Docket Number:		Serie 9400		
Filed as Large Entity				
Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371				
Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
UTILITY APPL ISSUE FEE	1501	1	960	960

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
Total in USD (\$)				960

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	28060736
Application Number:	14651122
International Application Number:	
Confirmation Number:	6725
Title of Invention:	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION
First Named Inventor/Applicant Name:	Arthur DARDE
Customer Number:	40582
Filer:	Justin K. Murray/Diana Guzman
Filer Authorized By:	Justin K. Murray
Attorney Docket Number:	Serie 9400
Receipt Date:	13-JAN-2017
Filing Date:	10-JUN-2015
Time Stamp:	14:56:29
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	DA
Payment was successfully received in RAM	\$960
RAM confirmation Number	011717INTEFSW00001441011375
Deposit Account	011375
Authorized User	Diana Guzman

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

37 CFR 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

37 CFR 1.19 (Document supply fees)

37 CFR 1.20 (Post Issuance fees)
 37 CFR 1.21 (Miscellaneous fees and charges)
 37 CFR 1.492 (National application filing, search, and examination fees)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	S9400_US_2017-01-13_ISSUE_FEE_Part_B_JKM_as_filed.pdf	315185	no	1
			c59e4db7df84e9f812d4c9e49e819ecad01a185c		

Warnings:

Information:

2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30738	no	2
			52a6b1d20597fbd9419b9163e8bcafb444d569f9		

Warnings:

Information:

Total Files Size (in bytes):			345923
------------------------------	--	--	--------

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

40582 7590 10/17/2016
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Department
9811 Katy Freeway
Suite 100
Houston, TX 77024

EXAMINER

IQBAL, SYED TAHA

ART UNIT

PAPER NUMBER

1736

DATE MAILED: 10/17/2016

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
-----------------	-------------	----------------------	---------------------	------------------

14/651,122

06/10/2015

Arthur DARDE

Serie 9400

6725

TITLE OF INVENTION: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	\$960	\$0	\$0	\$960	01/17/2017

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 1/2 the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 1/2 the amount of small entity fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980 may require payment of maintenance fees. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

**Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885**

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

40582 7590 10/17/2016
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Department
9811 Katy Freeway
Suite 100
Houston, TX 77024

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/651,122	06/10/2015	Arthur DARDE	Serie 9400	6725

TITLE OF INVENTION: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	\$960	\$0	\$0	\$960	01/17/2017

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
IQBAL, SYED TAHA	1736	423-580100

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363). ☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached. ☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. Use of a Customer Number is required.	2. For printing on the patent front page, list (1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively, 1 _____ (2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed. 2 _____ 3 _____
---	---

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ☐ Individual ☐ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are submitted: ☐ Issue Fee ☐ Publication Fee (No small entity discount permitted) ☐ Advance Order - # of Copies _____	4b. Payment of Fee(s): (Please first reapply any previously paid issue fee shown above) ☐ A check is enclosed. ☐ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached. ☐ The director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credits any overpayment, to Deposit Account Number _____ (enclose an extra copy of this form).
---	---

5. Change in Entity Status (from status indicated above)

☐ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29

☐ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27

☐ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.

NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.

NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/651,122	06/10/2015	Arthur DARDE	Serie 9400	6725

40582 7590 10/17/2016
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Department
9811 Katy Freeway
Suite 100
Houston, TX 77024

EXAMINER

IQBAL, SYED TAHA

ART UNIT PAPER NUMBER

1736

DATE MAILED: 10/17/2016

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b) (Applications filed on or after May 29, 2000)

The Office has discontinued providing a Patent Term Adjustment (PTA) calculation with the Notice of Allowance.

Section 1(h)(2) of the AIA Technical Corrections Act amended 35 U.S.C. 154(b)(3)(B)(i) to eliminate the requirement that the Office provide a patent term adjustment determination with the notice of allowance. See Revisions to Patent Term Adjustment, 78 Fed. Reg. 19416, 19417 (Apr. 1, 2013). Therefore, the Office is no longer providing an initial patent term adjustment determination with the notice of allowance. The Office will continue to provide a patent term adjustment determination with the Issue Notification Letter that is mailed to applicant approximately three weeks prior to the issue date of the patent, and will include the patent term adjustment on the patent. Any request for reconsideration of the patent term adjustment determination (or reinstatement of patent term adjustment) should follow the process outlined in 37 CFR 1.705.

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

OMB Clearance and PRA Burden Statement for PTOL-85 Part B

The Paperwork Reduction Act (PRA) of 1995 requires Federal agencies to obtain Office of Management and Budget approval before requesting most types of information from the public. When OMB approves an agency request to collect information from the public, OMB (i) provides a valid OMB Control Number and expiration date for the agency to display on the instrument that will be used to collect the information and (ii) requires the agency to inform the public about the OMB Control Number's legal significance in accordance with 5 CFR 1320.5(b).

The information collected by PTOL-85 Part B is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Notice of Allowability	Application No. 14/651,122	Applicant(s) DARDE ET AL.	
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to the amendment of 07/11/2016.
☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

3. ☒ The allowed claim(s) is/are 14-26. As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

4. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
Certified copies:
a) ☒ All b) ☐ Some *c) ☐ None of the:
1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.
3. ☒ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).
* Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.
Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)	5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
2. ☐ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date _____	6. ☐ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material	7. ☐ Other _____
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____	

	/STANLEY SILVERMAN/ Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1736
--	---

Issue Classification 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.	
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736	

CPC						
Symbol					Type	Version
C01B		3		48	F	2013-01-01
B01J		19		245	I	2013-01-01
C01B		5		00	I	2013-01-01
B01J		2219		24	A	2013-01-01
B01J		2219		00103	A	2013-01-01
B01J		2219		00162	A	2013-01-01
C01B		2203		042	A	2013-01-01
C01B		2203		0883	A	2013-01-01
C01B		3		56	I	2013-01-01
C01B		2203		0233	A	2013-01-01
C01B		2203		0244	A	2013-01-01
C01B		2203		0283	A	2013-01-01
C01B		2203		043	A	2013-01-01
C01B		2203		046	A	2013-01-01
C01B		2203		0475	A	2013-01-01
C01B		2203		0894	A	2013-01-01
C01B		2203		147	A	2013-01-01
Y02P		20		129	A	2015-11-01
Y02P		30		30	A	2015-11-01

CPC Combination Sets				
Symbol	Type	Set	Ranking	Version

/SYED IQBAL/ Examiner.Art Unit 1736 (Assistant Examiner)	03/30/2016 (Date)	Total Claims Allowed: 16	
/STANLEY SILVERMAN/ Supervisory Patent Examiner.Art Unit 1736 (Primary Examiner)	09/30/2016 (Date)	O.G. Print Claim(s) 1 and 11	O.G. Print Figure None.

Issue Classification 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47															
Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	14														
2	15														
3	16														
4	17														
5	18														
6	19														
7	20														
8	21														
9	22														
10	23														
11	24														
12	25														
13	26														

/SYED IQBAL/ Examiner.Art Unit 1736 (Assistant Examiner)	03/30/2016 (Date)	Total Claims Allowed: 16	
/STANLEY SILVERMAN/ Supervisory Patent Examiner.Art Unit 1736 (Primary Examiner)	09/30/2016 (Date)	O.G. Print Claim(s) 1 and 11	O.G. Print Figure None.

Search Notes 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner
C01B2203/0283, C01B2203/046, C01B2203/0233, B01J2219/00103, B01J2219/24, B01J2219/00162, C01B5/00, C01B3/48, C01B2203/042, C01B2203/0475, C01B2203/0883, B01J19/245, Y02P30/30, Y02P20/129, C01B2203/089	3/30/2016	Syed Iqbal
C01B2203/0244, C01B3/56, C01B2203/043,	3/30/2016	Syed Iqbal

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
class subclass search	3/30/2016	Syed Iqbal
inventor name search	3/30/2016	Syed Iqbal

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner
	C01B2203/0244, C01B3/56, C01B2203/043	3/30/2016	Syed Iqbal
	C01B2203/0283, C01B2203/046, C01B2203/0233, B01J2219/00103, B01J2219/24, B01J2219/00162, C01B5/00, C01B3/48, C01B2203/042, C01B2203/0475, C01B2203/0883, B01J19/245, Y02P30/30, Y02P20/129, C01B2203/0894, C01B2203/147	3/30/2016	Syed Iqbal

--	--

INTERFERENCE SEARCH

US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner
	inventor name search	3/30/2016	Syed Iqbal

--	--



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
 United States Patent and Trademark Office
 Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
 P.O. Box 1450
 Alexandria, Virginia 22313-1450
 www.uspto.gov

BIB DATA SHEET

CONFIRMATION NO. 6725

SERIAL NUMBER	FILING or 371(c) DATE RULE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO. Serie 9400
14/651,122	06/10/2015	423	1736	

APPLICANTS
 L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLIATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, Paris, FRANCE;

INVENTORS
 Arthur DARDE, Paris, FRANCE;
 Mathieu LECLERC, Paris, FRANCE;
 Thomas MOREL, Noisy Le Grand, FRANCE;

**** CONTINUING DATA *******
 This application is a 371 of PCT/FR2013/052613 10/31/2013

**** FOREIGN APPLICATIONS *******
 FRANCE 1262002 12/13/2012

**** IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED ****
 08/06/2015

Foreign Priority claimed ☒ Yes ☐ No	☐ Met after Allowance	STATE OR COUNTRY	SHEETS DRAWINGS	TOTAL CLAIMS	INDEPENDENT CLAIMS
35 USC 119(a-d) conditions met ☒ Yes ☐ No	Initials	FRANCE	1	13	2
Verified and Acknowledged <u>/SYED TAHA IQBAL/</u> Examiner's Signature					

ADDRESS
 American Air Liquide, Inc.
 Intellectual Property Department
 9811 Katy Freeway
 Suite 100
 Houston, TX 77024
 UNITED STATES

TITLE
 METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

FILING FEE RECEIVED 1480	FEES: Authority has been given in Paper No. _____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No. _____ for following:	☐ All Fees
		☐ 1.16 Fees (Filing)
		☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time)
		☐ 1.18 Fees (Issue)
		☐ Other _____
		☐ Credit

<i>Index of Claims</i> 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant				☐ CPA		☐ T.D.		☐ R.1.47	
CLAIM		DATE							
Final	Original	03/30/2016	09/30/2016						
1	14	✓	=						
2	15	✓	=						
3	16	✓	=						
4	17	✓	=						
5	18	✓	=						
6	19	✓	=						
7	20	✓	=						
8	21	✓	=						
9	22	✓	=						
10	23	✓	=						
11	24	✓	=						
12	25	✓	=						
13	26	✓	=						

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 14/651,122	Filing Date 06/10/2015	☐ To be Mailed
---	---	----------------------------------	---------------------------------------

ENTITY: ☒ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED – PART I

(Column 1)

(Column 2)

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE (\$)	FEE (\$)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X \$ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X \$ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is \$310 (\$155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).			
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))				
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED – PART II

(Column 1)

(Column 2)

(Column 3)

AMENDMENT	07/11/2016	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT	Minus	HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE (\$)	ADDITIONAL FEE (\$)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 13	Minus	** 20	= 0	X \$80 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	*** 3	= 0	X \$420 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
TOTAL ADD'L FEE						0	

(Column 1)

(Column 2)

(Column 3)

AMENDMENT	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT	Minus	HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE (\$)	ADDITIONAL FEE (\$)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	X \$ =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	X \$ =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))					
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))					
TOTAL ADD'L FEE						

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

LIE
EVELYN NIMMONS

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No.: 14/651,122

Applicants: Thomas MOREL
Arthur DARDE
Mathieu LECLERC

Filed Internationally: October 31, 2013

US National: June 10, 2015

Title: Method for Producing Hydrogen by Reforming Hydrocarbons
using Steam, Combined with Carbon Dioxide Capture and Steam
Producing

TC/A.U: 1736

Examiner: Syed Iqbal

Docket No.: Serie 9400

Customer No.: 40582

RESPONSE TO NON-FINAL OFFICE ACTION DATED APRIL 21, 2016

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In response to the Non-Final Office Action mailed April 22, 2016, Applicant respectfully requests that the following amendments to the claims and remarks be entered without prejudice as to patentability, including the doctrine of equivalents. Amendments to the Claims begin on page 2. Applicant respectfully submits that no new matter has been added. Support for the clarifying modifications is discussed in the Remarks section, which begins on page 7.

IN THE CLAIMS

1-13 (Cancelled).

14. **(Currently Amended)** A process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, the process comprising the steps of:

- a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce a feedstock for reforming;
- b) reforming the feedstock under conditions effective to produce a synthesis gas comprising hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from feedstock;
- c) cooling the synthesis gas;
- d) generating a synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ by steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c);
- e) cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature ~~of about ambient temperature,~~ at least below or equal to 60°C, so as to produce a saturated synthesis gas and a first condensates;
- f) separating the first condensates from the saturated synthesis gas resulting from e);
- g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption, so as to produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂;
- h) treating the stream of PSA offgas resulting from step g) in a cryogenic purification unit (CPU) unit producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables;
- i) treating all or part of the first condensates resulting from the process, wherein step i) further comprises the steps of:
 - k1) reducing the pressure of the first condensates to a pressure of between 1 and 5 bar(a);
 - k2) passing the first condensates through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the first condensates;

- k3) pumping the first condensates at a pressure between 15 and 90 bar(a);
- k4) preheating the first condensates under pressure at a temperature between 150 and 290°C;
- k5) vaporizing the first condensates under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, so as to produce a stream of impure steam; ~~and~~
- k6) recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; and
- j) producing highly pure steam intended for export, wherein step j) further comprises the steps of:
 - v1) feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the first condensates;
 - v2) preheating the water; ~~and~~
 - v3) vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam; ~~and~~
 - v4) recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; ~~and~~
 - ~~v5) making steam available for export;~~

wherein treatment step h) also produces at least one stream of second condensates, and the second condensates are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the first condensates.

15. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are mixed with the first condensates before the deaeration of the first condensates.

16. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are preheated and then mixed with the first condensates before the deaeration of the first condensates.

17. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are mixed with the first condensates after the deaeration but before the pumping of the first condensates.

18. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are mixed with the first condensates after the deaeration and the pumping but before the preheating of the first condensates.

19. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are mixed with the first condensates after the preheating of the first condensates.

20. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates ~~having been previously pumped if required~~ are preheated and then mixed with the first condensates after the preheating of the first condensates.

21. **(Currently Amended)** The process as claimed in Claim 14, ~~wherein, since further comprising the steps of washing the PSA offgas stream with water, thereby producing an impurity-loaded liquid stream; is carried out on the PSA offgas stream; and recycling the impurity-loaded liquid stream produced is recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the first condensates.~~

22. **(Previously Presented)** The process as claimed in Claim 14, wherein only a part of the demineralized water of step v1) is mixed with the first condensates.

23. **(Previously Presented)** The process as claimed in Claim 14, wherein all the demineralized water of step v1) is mixed with the first condensates.

24. **(Currently Amended)** A facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, the facility comprising:

(i) ~~means for mixing a mixing point configured to mix~~ the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming;

(ii) a reformer ~~for the production of~~configured to produce a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a);

(iii) at least one heat exchanger ~~for cooling~~configured to cool the synthesis gas;

(iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii);

(v) at least one heat exchanger ~~for cooling~~configured to cool the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature ~~of about ambient temperature,~~ at least below or equal to 60°C, so as to produce a saturated synthesis gas and the first condensates;

(vi) a separator ~~for separating~~configured to separate the first condensates from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v);

(vii) a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption for treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂;

(viii) a cryogenic purification unit (CPU) unit ~~for treating~~configured to treat the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,
and also means for treating all or part of the first condensates from the separator (vi) and comprising at least

(ix) a valve ~~for reducing~~configured to reduce the pressure of the first condensates to a pressure of between 1 and 5 bar(a);

(x) a deaerator ~~in order~~configured to eliminate a part of the gases dissolved in the first condensates;

(xi) a pump ~~configured to pump~~for pumping the first condensates at a pressure of between 15 and 90 bar(a);

(xii) a heat exchanger ~~configured to preheat~~for preheating the first condensates under pressure at a temperature of between 150 and 290°C;

(xiii) a heat exchanger ~~for vaporizing~~configured to vaporize the first condensates under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, so as to produce a stream of

impure steam, wherein the heat exchanger is in fluid communication with the mixing point such that the mixing point is configured to receive the stream of impure steam from the heat exchanger;

~~(xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; and~~
~~means for producing steam intended for export, comprising a~~ steam production circuit ~~configured to produce steam, and at least:~~

(xv) ~~a conduit configured to feed~~ means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the first condensates;

(xvi) ~~a heat exchanger for preheating~~ configured to preheat the water;

(xvii) ~~a heat exchanger for vaporizing~~ configured to vaporize the preheated ~~demineralized water~~ against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam; ~~and~~

(xviii) ~~a recycling conduit configured to recycle~~ means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; ~~and~~

~~(xix) means for making steam available for export;~~

wherein since the CPU unit also produces at least one stream of second condensates, the facility also comprises means for recovering and recycling the second condensates so as to be treated together with the first condensates.

25. **(Currently Amended)** The facility as claimed in Claim 24, further comprising means for mixing the second condensates with the first condensates placed before the deaerator of the first condensates; ~~and also, if required, a pump for pumping the second condensates prior to the mixing thereof with the first condensates.~~

26. **(Currently Amended)** The facility as claimed in Claim 24, further comprising means for preheating the second condensates, means for mixing the preheated condensates C2 with the first condensates placed before the deaerator of the first condensates; ~~and also, if required, a pump for pumping the second condensates prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the first condensates.~~

REMARKS

Applicant thanks the Examiner for indicating that all claims would be allowable if rewritten to overcome the § 112 rejections outlined on pages 2-4 of the Office Action. To that end, Applicant has amended claims 14-21 and 24-26 to correct for various clerical errors identified by the Office Action. No other claims have been added, cancelled or amended herein. Therefore, claims 14-26 are currently pending. Allowance of the claims is respectfully requested.

Applicant thanks the Examiner for indicating that certain of the claims would be allowable if the minor, clerical issues noted in the Office Action were addressed. As such, Applicant has addressed the items noted in the Office Action, and therefore, respectfully submits that the claims are now in condition for allowance.

I. Rejection of Claims 14-26 under 35 U.S.C. § 112 for Indefiniteness

Regarding “ambient temperature” – while Applicant does not necessarily agree that the term is indefinite, Applicant has deleted the term from the claim in an effort to advance prosecution.

Regarding “making steam available for export” – Applicant has removed this element. Withdrawal of the rejection is respectfully requested.

Regarding “having been previously pumped if required” – Applicant has removed this element. Withdrawal of the rejection is respectfully requested.

Regarding claim 21, the claim has been reworded to correct for antecedent basis.

Regarding “means for mixing” of claim 24, the element has been amended to be “a mixing point configured to mix.” This is supported by the Figure and relevant portion of the Specification.

Regarding (xiv) – element (xiii) has been amended such that “the heat exchanger is in fluid communication with the mixing point such that the mixing point is configured to receive the stream of impure steam from the heat exchanger,” and the “means for recycling” element has been deleted from element (xiv).

Regarding (xv) – the means for feeding has been amended to be a conduit configured to feed. Similarly, element (xviii) – the means for recycling has been amended to be a recycling conduit configured to recycle. These amendments are supported by the Figure and relevant portion of the Specification. Withdrawal of the rejections is respectfully requested.

II. Rejection of Claims 24 under 35 U.S.C. § 112 for “Enablement”

The Office Action asserts that claim 24 lacks enablement because the claim allegedly “contains subject matter which was not described in the specification in such a way as to enable one skilled in the art to which it pertains . . . to make and/or use the invention.” In support of lack of enablement, the Office Action then states that the Specification “lacks written description” and “[c]onsequently, there is doubt as to possession of the claimed invention at the time of filing.” As the disputed term has been removed from the claim, Applicant respectfully submits that the issue is now moot. Withdrawal of the rejection is respectfully requested.

CONCLUSION

In commenting upon the references and in order to facilitate a better understanding of the differences that are expressed in the claims, certain details of distinction between the references and the present invention have been mentioned, even though such differences do not appear in all of the claims. It is not intended by mentioning any such unclaimed distinctions to create any implied limitations in the claims. Not all of the distinctions between the cited references and Applicant's present invention have been made by Applicant. For the foregoing reasons, Applicant reserves the right to submit additional evidence showing the distinctions between Applicant's invention to be unobvious in view of the references.

The foregoing remarks are intended to assist the Examiner in re-examining the application and in the course of explanation may employ shortened or more specific or variant descriptions of some of the claim language. Such descriptions are not intended to limit the scope of the claims; the actual claim language should be considered in each case. Furthermore, the remarks are not to be considered exhaustive of the facets of the invention, which render it patentable, being only examples of certain advantageous features and differences that Applicant's attorney chooses to mention at this time.

Applicant believes this reply places the application in condition for allowance and deems further traverse, including any traverse of OFFICIAL NOTICE, moot at this time. Therefore, Applicant reserves the right to traverse additional aspects of the Office Action at a later date. Reconsideration of the application and allowance of all of the claims are respectfully requested. In view of the foregoing Response, Applicant respectfully submits that all of the claims are allowable, and Applicant respectfully requests the issuance of a Notice of

Allowance. Should further discussion regarding the application be desired by the Examiner, a telephone conference is respectfully requested. I can be reached at (713) 624-8833.

Applicant is responding within the three month deadline, and therefore, submits that no extension of time fee is due. In the event the fees are deemed insufficient, the Commissioner is authorized to charge Air Liquide, Deposit Account 01-1375 in the amount of any deficiency.

Date: July 11, 2016

Respectfully submitted,

/JUSTIN K. MURRAY/

Justin K. Murray, Reg. No. 57,995
Air Liquide
9811 Katy Fwy, Suite 100
Houston, Texas 77024
(713) 624-8833 direct phone
(713) 624-8950 direct facsimile
justin.murray@airliquide.com

Attorney for Applicant

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	26309556
Application Number:	14651122
International Application Number:	
Confirmation Number:	6725
Title of Invention:	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION
First Named Inventor/Applicant Name:	Arthur DARDE
Customer Number:	40582
Filer:	Justin K. Murray/Camela Hill
Filer Authorized By:	Justin K. Murray
Attorney Docket Number:	Serie 9400
Receipt Date:	11-JUL-2016
Filing Date:	10-JUN-2015
Time Stamp:	14:10:38
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no
------------------------	----

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject	S9400_US_2016-07-11_Response_to_OA_dtd_2016-04-22_as_filed_JKM.pdf	126220 a6114bfc1584bc20b8ad680d740f1dd34e3f530	no	10

Warnings:

Information:	
Total Files Size (in bytes):	126220
<p>This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.</p> <p><u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u> If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.</p> <p><u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u> If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.</p> <p><u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u> If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.</p>	



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
14/651,122	06/10/2015	Arthur DARDE	Serie 9400	6725

40582 7590 04/22/2016

American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Dept.
9811 Katy Freeway
Suite 100
Houston, TX 77024

EXAMINER

IQBAL, SYED TAHA

ART UNIT	PAPER NUMBER
----------	--------------

1736

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
-------------------	---------------

04/22/2016

ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

IP-USOffice@airliquide.com
Neva.Dare-c@airliquide.com
Justin.Murray@airliquide.com

Office Action Summary	Application No. 14/651,122	Applicant(s) DARDE ET AL.	
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736	AIA (First Inventor to File) Status No

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

- 1) ☐ Responsive to communication(s) filed on _____.
☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.
- 2a) ☐ This action is **FINAL**. 2b) ☒ This action is non-final.
- 3) ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.
- 4) ☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

- 5) ☒ Claim(s) 14-26 is/are pending in the application.
5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.
- 6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.
- 7) ☒ Claim(s) 14-26 is/are rejected.
- 8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.
- 9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement.

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to PPHfeedback@uspto.gov.

Application Papers

- 10) ☐ The specification is objected to by the Examiner.
- 11) ☐ The drawing(s) filed on _____ is/are: a) ☐ accepted or b) ☐ objected to by the Examiner.
Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).
Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

- 12) ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

- a) ☒ All b) ☐ Some** c) ☐ None of the:
1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
 2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.
 3. ☒ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

- | | |
|--|---|
| 1) ☒ Notice of References Cited (PTO-892) | 3) ☐ Interview Summary (PTO-413)
Paper No(s)/Mail Date. _____ |
| 2) ☒ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b)
Paper No(s)/Mail Date _____ | 4) ☐ Other: _____ |

The present application is being examined under the pre-AIA first to invent provisions.

DETAILED ACTION

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112(b):

(b) CONCLUSION.—The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the inventor or a joint inventor regards as the invention.

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph:

The specification shall conclude with one or more claims particularly pointing out and distinctly claiming the subject matter which the applicant regards as his invention.

Claims 14-26 are rejected under 35 U.S.C. 112(b) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), second paragraph, as being indefinite for failing to particularly point out and distinctly claim the subject matter which the inventor or a joint inventor, or for pre-AIA the applicant regards as the invention. Regarding claims 14 and 24, the recitation “about ambient temperature” is indefinite since “ambient” just means surrounding. Further the recitation “making steam available for export” is indefinite because this may comprise a large number of different steps, the scope of which cannot be determined.

Regarding claims 15-21, 25 and 26, the recitation "having been previously pumped if required" is indefinite because it's unclear where and when the condensates would be pumped and we don't know what makes it “required”.

Claim 21 recites the limitation "since washing with water is carried out on the PSA offgas stream" in line 1. There is insufficient antecedent basis for this limitation in the claim. Claim 14 doesn't say anything about washing with water.

Claim 24, recites the limitation "means for mixing", in part (i). There is no disclosure in the specification of what structure is required. The scope of this recitation

Art Unit: 1736

cannot be determined because an infinite means for mixing exist. Similarly, in parts (xiv), (xv), (xviii), the means plus function language is claimed but there is no defining structure described in the original disclosure. There is no indication of what the Applicant is intending to claim.

The following is a quotation of the first paragraph of 35 U.S.C. 112(a):

(a) IN GENERAL.—The specification shall contain a written description of the invention, and of the manner and process of making and using it, in such full, clear, concise, and exact terms as to enable any person skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and use the same, and shall set forth the best mode contemplated by the inventor or joint inventor of carrying out the invention.

The following is a quotation of the first paragraph of pre-AIA 35 U.S.C. 112:

The specification shall contain a written description of the invention, and of the manner and process of making and using it, in such full, clear, concise, and exact terms as to enable any person skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and use the same, and shall set forth the best mode contemplated by the inventor of carrying out his invention.

The following is a quotation of the first paragraph of 35 U.S.C. 112(a):

(a) IN GENERAL.—The specification shall contain a written description of the invention, and of the manner and process of making and using it, in such full, clear, concise, and exact terms as to enable any person skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and use the same, and shall set forth the best mode contemplated by the inventor or joint inventor of carrying out the invention.

The following is a quotation of the first paragraph of pre-AIA 35 U.S.C. 112:

The specification shall contain a written description of the invention, and of the manner and process of making and using it, in such full, clear, concise, and exact terms as to enable any person skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and use the same, and shall set forth the best mode contemplated by the inventor of carrying out his invention.

Claim 24 is rejected under 35 U.S.C. 112(a) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), first paragraph, as failing to comply with the enablement requirement. The claim(s) contains

Art Unit: 1736

subject matter which was not described in the specification in such a way as to enable one skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and/or use the invention. The recitation “means for making steam available for export” lacks written description. A person of ordinary level of skill would not be able to determine how steam is exported or made available to be exported based on the original disclosure. Consequently there is doubt as to possession of the claimed invention at the time of filing.

The following is a quotation of 35 U.S.C. 112(f):

(f) Element in Claim for a Combination. – An element in a claim for a combination may be expressed as a means or step for performing a specified function without the recital of structure, material, or acts in support thereof, and such claim shall be construed to cover the corresponding structure, material, or acts described in the specification and equivalents thereof.

The following is a quotation of pre-AIA 35 U.S.C. 112, sixth paragraph:

An element in a claim for a combination may be expressed as a means or step for performing a specified function without the recital of structure, material, or acts in support thereof, and such claim shall be construed to cover the corresponding structure, material, or acts described in the specification and equivalents thereof.

Use of the word “means” (or “step for”) in a claim with functional language

creates a rebuttable presumption that the claim element is to be treated in accordance with 35 U.S.C. 112(f) (pre-AIA 35 U.S.C. 112, sixth paragraph). The presumption that 35 U.S.C. 112(f) (pre-AIA 35 U.S.C. 112, sixth paragraph) is invoked is rebutted when the function is recited with sufficient structure, material, or acts within the claim itself to entirely perform the recited function.

Absence of the word “means” (or “step for”) in a claim creates a rebuttable presumption that the claim element is not to be treated in accordance with 35 U.S.C. 112(f) (pre-AIA 35 U.S.C. 112, sixth paragraph). The presumption that 35 U.S.C. 112(f) (pre-AIA 35 U.S.C. 112, sixth paragraph) is not invoked is rebutted when the claim element recites function but fails to recite sufficiently definite structure, material or acts to perform that function.

Claim elements in this application that use the word “means” (or “step for”) are presumed to invoke 35 U.S.C. 112(f) except as otherwise indicated in an Office action. Similarly, claim elements that do not use the word “means” (or “step for”) are presumed not to invoke 35 U.S.C. 112(f) except as otherwise indicated in an Office action.

Allowable Subject Matter

Claims 14 and 24 would be allowable if rewritten or amended to overcome the rejection(s) under 35 U.S.C. 112(b) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), 2nd paragraph, set forth in this Office action.

Claims 15-23, 25 and 26 would be allowable if rewritten to overcome the rejection(s) under 35 U.S.C. 112(b) or 35 U.S.C. 112 (pre-AIA), 2nd paragraph, set forth in this Office action and to include all of the limitations of the base claim and any intervening claims.

The following is an examiner’s statement of reasons for indicating allowable subject matter: Clomburg et al. US 20080179569 discloses a process to produce hydrogen wherein:

- Hydrocarbons are steam reformed [0065] to produce a product gas (synthesis gas) comprising hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, steam and unreacted hydrocarbons [0074]. Clomburg discloses that air [0069] which comprises nitrogen, oxygen and other trace gases is used.

- The product gas is cooled by indirect heat exchange with the reformer feed gas thereby recovering the heat of reaction [0076].

- The cooled product gas is converted to hydrogen and carbon dioxide in a water-gas shift reactor [0077].

- The shifted product gas is further cooled [0078] and water removed [0118] and [0153]. Although Clomburg does not disclose the removal of water as condensates at this point, it is disclosed to remove water after the pressure swing adsorption step [0122]. The process step of cooling a stream containing steam effectively dries the stream by the removal of water and Clomburg discloses that any steam remaining in the second hydrogen stream may be removed by cooling the process stream and condensing and separating the steam [0122]. Clomburg does not disclose impurities.

- Separating the hydrogen and carbon dioxide from the shifted gas stream by either pressure swing adsorption or by membrane producing both a stream enriched in hydrogen and a hydrogen-depleted stream; the hydrogen depleted stream may also contain hydrogen [0081] and [0093]. The pressure of the hydrogen enriched stream is disclosed as from 0.5 to 20 MPa (5 to 200 bar) [0095] and the hydrogen-depleted stream contains non-hydrogen gases such as carbon dioxide, steam, carbon monoxide and vaporizable hydrocarbons [0098].

- The hydrogen-depleted (waste stream from separation) stream is optionally compressed to 0.5 to 60 MPa (5 – 600 bar) [0129].

- Clomburg further discloses that the second shift gas can be cooled to remove any steam and subsequently cooled further by refrigeration to remove the carbon dioxide [0121].

- Clomburg discloses that multiple water-gas shift reactors may be used [0078] to further produce hydrogen and carbon dioxide from carbon monoxide and water and that the gas stream can be cooled after each shift conversion thereby removing water and producing a dry gas [0122] and [0153]. Clomburg is silent on the second water-gas shift reaction step occurring after the separation of the carbon dioxide and compression of the hydrogen-depleted stream.

However, the reference does not teach separating the first condensates before treating the syngas in PSA. The reference also does not teach treating stream from a PSA in a cryogenic purification unit. The reference also does not collecting and treating condensates as required by steps k1-k6 and then further using that to generate highly pure steam as required by stems v1-v5. A stream of second condensates is also not taught.

Regarding claim 24, Clomburg does not teach a cryogenic purification unit configured to receive PSA off gas and means for treating and producing steam, such as a deaerator, a pump, heat exchangers and recycle stream. Neither does the reference teach components for recycling impure steam to a steam production circuit. Nor would it

Art Unit: 1736

be obvious for a person of ordinary level of skill in the art to include these specific components and arrange them in the specific order that the reference requires it.

Similarly the reference of Darde et al. WO2011124797 teaches a production of hydrogen generation from a mixture of hydrocarbons comprising:

- reforming hydrocarbon mixture to obtain synthesis gas.
- cooling the synthesis gas,
- treating this cooled synthesis gas under shift reaction to enhance hydrogen vs carbon monoxide ratio.

- cooling the enriched syngas of H₂ and CO₂ and separating condensates.

- drying.

- Performing pressure swing adsorption on the dry synthesis gas.

- compressing the residual stream from a PSA under 20-100bar.

- separating CO₂ from this residual stream

- recirculating residual gases back to the reformer.

However, the reference does not teach processing the residual gases from the PSA in a cryogenic purification unit. Then treating the condensates under steps k1-k6 as required by claim 14. Further the reference does not teach producing steam from these processed condensates as required by steps v1-v5. A stream of second condensates is also not taught.

Regarding claim 24, Darde et al. WO2011124797 does not teach a separator means for separating the first condensates, arranged after a heat exchanger for cooling syngas. The reference also does not teach a PSA attached to a cryogenic unit and

Art Unit: 1736

means for treating and producing steam, such as a deaerator, a pump, heat exchangers and recycle streams. Neither does the reference teach components for recycling impure steam to a steam production circuit. Nor would it be obvious for a person of ordinary level of skill in the art to include these specific components and arrange them in the specific order that the reference requires it.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to SYED IQBAL whose telephone number is (571)270-5857. The examiner can normally be reached on Monday to Thursday 7:30am EST to 6:00pm EST.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Stanley S. Silverman can be reached on 5712721358. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Art Unit: 1736

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see <http://pair-direct.uspto.gov>. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/SYED IQBAL/
Examiner, Art Unit 1736

/STANLEY SILVERMAN/
Supervisory Patent Examiner, Art Unit 1736

Notice of References Cited	Application/Control No. 14/651,122		Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.	
	Examiner SYED IQBAL		Art Unit 1736	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	CPC Classification	US Classification
*	A	US-2008/0179569 A1	07-2008	CLOMBURG; Lloyd Anthony	B01J8/0285	252/373
	B	US-				
	C	US-				
	D	US-				
	E	US-				
	F	US-				
	G	US-				
	H	US-				
	I	US-				
	J	US-				
	K	US-				
	L	US-				
	M	US-				

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	CPC Classification
	N	WO 2011124797 A1	10-2011	US	TERRIEN PAUL	C01B3/38
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Doc code: IDS

PTO/SB/08a (01-10)

Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number			
	Filing Date			
	First Named Inventor	Arthur DARDE		
	Art Unit	TBA		
	Examiner Name	TBA		
	Attorney Docket Number	Serie 9400		

U.S.PATENTS						
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code ¹	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button.

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS						
Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code ¹	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20090230359		2009-09-17	GUVELIOGLU, et al.	
	2	20110146991		2011-06-23	PALAMARA, et al.	
	3	20100104499		2010-04-29	GROVER, Bhadra S.	
	4	20110085967		2011-04-14	RAYBOLD, et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button.

FOREIGN PATENT DOCUMENTS							
Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number ³	Country Code ²	Kind Code ⁴	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
							T ⁵

**INFORMATION DISCLOSURE
STATEMENT BY APPLICANT**
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number		14651122 - GAU: 1736	
Filing Date			
First Named Inventor	Arthur DARDE		
Art Unit	TBA		
Examiner Name	TBA		
Attorney Docket Number	Serie 9400		

1	FR 2 961 802	FR		2011-12-30	AIR LIQUIDE	Machine Translation.	☒
2	WO 2006/097703	WO		2006-09-21	WEEDON GEOFFREY GERALD		☐
3	WO 2006/054008	WO		2006-05-26	PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE	Machine Translation.	☒

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T ⁵
	1	International Search Report and Written Opinion for PCT/FR2013/052613, mailed January 20, 2014.	☐
	2	French Search Report and Written Opinion for FR 1262002, mailed July 16, 2013.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/SYED T IQBAL/	Date Considered	03/30/2016
--------------------	----------------	-----------------	------------

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

¹ See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. ² Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). ³ For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. ⁴ Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. ⁵ Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT

(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number		14651122 - GAU: 1736	
Filing Date			
First Named Inventor	Arthur DARDE		
Art Unit	TBA		
Examiner Name	TBA		
Attorney Docket Number	Serie 9400		

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ Fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ None

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Justin K. Murray/	Date (YYYY-MM-DD)	2015-06-10
Name/Print	Justin K. Murray	Registration Number	57,995

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. **DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**



Espacenet

Bibliographic data: WO2011124797 (A1) — 2011-10-13

METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN WITH REDUCED CO2 EMISSIONS

Inventor(s): DARDE ARTHUR [FR]; VALENTIN SOLENE [FR]; COURT PHILIPPE [FR]; TRANIER JEAN-PIERRE [FR]; TRAVERSAC XAVIER [FR]; TERRIEN PAUL [US] ± (DARDE, ARTHUR, ; VALENTIN, SOLENE, ; COURT, PHILIPPE, ; TRANIER, JEAN-PIERRE, ; TRAVERSAC, XAVIER, ; TERRIEN, PAUL)

Applicant(s): AIR LIQUIDE [FR]; DARDE ARTHUR [FR]; VALENTIN SOLENE [FR]; COURT PHILIPPE [FR]; TRANIER JEAN-PIERRE [FR]; TRAVERSAC XAVIER [FR]; TERRIEN PAUL [US] ± (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, ; DARDE, ARTHUR, ; VALENTIN, SOLENE, ; COURT, PHILIPPE, ; TRANIER, JEAN-PIERRE, ; TRAVERSAC, XAVIER, ; TERRIEN, PAUL)

Classification: - international: C01B3/38; C01B3/48; C01B3/50; C01B3/56
 - cooperative: C01B3/38; C01B3/48; C01B3/56; C01B2203/0233; C01B2203/0288; C01B2203/043; C01B2203/046; C01B2203/047; C01B2203/0475; C01B2203/0495; Y02C10/04; Y02P20/129; Y02P30/30

Application number: WO2011FR50532 20110316

Priority number(s): FR20100052341 20100330

Also published as: FR2958280 (A1) US2013017146 (A1) US9028794 (B2) EP2552827 (A1) CN102822087 (A) more

Abstract of WO2011124797 (A1)

The present invention relates to a method for producing hydrogen, with reduced carbon dioxide emissions, from a hydrocarbon mixture. In said method, the hydrocarbon mixture is reformed (2) so as to produce a synthetic gas that is cooled (4) then treated in a (HT) shift reactor (6) so as to be enriched with H₂ and CO₂. Optionally dried (10), said mixture is treated in a PSA hydrogen purification unit (12) in order to produce hydrogen. The residue is treated by means of partial condensation with a view to capturing CO₄ (20) before said residue is sent as fuel to reforming (28). According to



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION WO2011124797

A method for hydrogen production with reduced CO₂ emission

The present invention relates to a method for producing combined hydrogen to a capture CO₂, wherein the hydrocarbon mixture is reformed to produce a syngas which is cooled and then expanded in H₂ and CO₂, optionally dried, and processed in a PSA unit hydrogen purification to produce hydrogen, the waste being processed to capture CO₂; it also relates to an installation suitable for implementing the method.

Climate change is one of the major environmental problems; increasing gas concentration greenhouse in the atmosphere, particularly carbon dioxide, is an essential issue. Reduce emissions of greenhouse gases, especially reduce CO₂ emissions is one of the great challenges facing man.

The manmade CO₂ comes from various sources, each type of emission should be decreased. One of the key issues, however, is one that comes from the combustion of fuels, particularly fossil fuels.

The European Community is committed to achieving an 8% reduction in emissions of greenhouse gases between 2008 and 2012 compared to 1990 levels. To help achieve this, a market in greenhouse gas emissions (ETS Emission Trading System) was established. Thus industrial sites must buy allowances corresponding to their emissions of greenhouse gases, especially carbon dioxide.

Units producing hydrogen and carbon monoxide emissions of carbon dioxide by the combustion of carbonaceous fuels. The CO₂ content in the flue gas and comes from the non-recycled gas combustion generated in the process and recycled as fuel, and additional fuels such as naphtha and natural gas.

If they are still concerned, H₂ / CO production sites will be included in the ETS from 2013.

Moreover, many other countries such as Canada or the United States also intend to create a market for CO₂ emission quotas.

Thus, because they will soon be subject to this constraint, these sites and especially hydrogen production sites must develop now the CO₂ capture solutions with high efficiency. Portions CO₂ emitted in the flue gases from the combustion of carbonaceous fuel recycled from the process; the non-recovered gas returned to the combustion contain varying proportions of methane, carbon dioxide, nitrogen and also hydrogen.

To reduce CO₂ emissions by smoke, one solution is to treat the fumes to capture CO₂ downstream of the combustion, a second solution is to reduce the CO₂ intake from recycled gas.

It is this second solution that the invention aims to improve. In fact, the first solution treated fumes where CO₂ is diluted in nitrogen of the combustion air, which makes the separation of the more expensive CO₂.

The objective of the present invention is to decrease intake of CO₂-generating species from the recycled gases, while maintaining combustion efficiency. This is not only to reduce the intake of CO₂, but also to reduce the intake of combustion by generating cash CO₂ (CO and CH₄ mainly).

The invention is particularly useful in the particular case of hydrogen production.

When it is desired to produce hydrogen from a hydrogen-rich gas - typically a synthesis gas enriched in hydrogen by reaction of high temperature shift (HT Shift) in the presence of water vapor (according to the reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) -, the method used for the separation and purification of hydrogen is the adsorption process by pressure modulation or PSA (pressure Swing adsorption). This method allows to generate a stream of pure hydrogen - high purity generally 99% by volume - and a residual gas depleted in hydrogen focusing other species present in the initial mixture to be purified, and among these, CO_2 .

A solution currently used to capture the CO_2 present in the process gas is to be retrieved from the waste of the unit of hydrogen purification, via a compression and purification unit (CPU) - thus before the flue dilutes the CO_2 in nitrogen from the combustion air -. This solution is particularly described in WO 2006/054008.

A process for producing hydrogen must integrate a CO_2 capture process, having a high efficiency of capture of CO_2 . The invention therefore aims - to reduce CO_2 emissions in flue - to transform CO_2 generating cash not during combustion but upstream of recycling, the additional CO_2 thus produced can be captured specifically or with the previously existing CO_2 .

The carbon dioxide is recovered by treatment of the waste of the unit of hydrogen purification (adsorption unit by modulation of pressure - H_2 PSA). This treatment is performed in a compression and purification unit (CPU) cooling the residual PSA to partial condensation and obtaining a liquid rich in carbon dioxide and a new waste, gas containing non-condensable compounds from the treatment CPU.

It has so far concerned the treatment of residual PSA to capture a significant portion of the CO_2 content in the synthesis gas and thus limit CO_2 emissions in the flue gases, it remains that recycling waste gas catch this treatment - catch taken in general in a compression and purification unit (CPU) - may also generate a still large amount of CO_2 in the flue gases; this CO_2 carbon molecules from other than the CO_2 but can produce CO_2 (primarily CO and CH_4).

To improve the efficiency of capture of CO_2 , it is known to treat the non-condensable gases from the CPU by membrane permeation, in order to obtain a methane-rich stream for recycling part in the furnace combustion zone and a portion in the reforming zone.

This is what is described in WO 2006/054008 which teaches a process for combined production of hydrogen and carbon dioxide from a synthesis gas obtained by reforming natural gas wherein a fluid enriched dioxide carbon is recovered by treatment of the waste of the H_2 PSA unit, processing for obtaining at least one liquid or supercritical CO_2 -rich stream and a second rich gas stream containing H_2 and the majority of the remaining CO_2 this document further discloses to treat this second stream to a permeation unit to produce two streams which will, for the first which is enriched with H_2 and CO_2 , recycled to the feed to the PSA, whereas the second contains CO , CH_4 , N_2 , etc ... is fed to the reforming furnace, including the combustion of the combustible gases and the conversion of the methane in hydrogen. However, with this solution, methane and carbon monoxide present in the second stream from the treatment of the waste PSA are always introduced into the burners and thus generate CO_2 , by combustion, which is always discharged to the atmosphere.

To reduce CO_2 emissions, the invention aims to limit the intake - at the burners - emitting species of combustion by CO_2 (CH_4 , CO and CO_2), and in particular to eliminate the recycling species with the worst relative intrinsic calorific / emitted carbon dioxide. As shown in the table below, the species to be removed from recycling as fuel are first, carbon dioxide itself, whose intrinsic calorific value is zero, but also carbon monoxide including intrinsic heating value is three times lower than methane. The species most interesting for combustion without CO_2 emission naturally being hydrogen.

Cash H_2 CH_4 CO CO_2

Kcal / NM <3> generated CO_2 = (infinite) 8550 3020 0

For this, the solution of the invention consists in combining unit operations of conversion and / or separations of species, applied to carefully selected stream in order to optimize the capture of CO_2 and thereby to limit significantly CO_2 emissions generated by the partial recycling of condensable waste gases from the compression unit or CPU and purification in the method of hydrogen production.

The invention thus more particularly relates to a combined hydrogen production process to capture carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons comprising at least the following steps:

- A step (a) reforming the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas containing at least hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, water vapor as well as impurities,
- A step (b) cooling the syngas with heat recovery available,
- A step (c) shift reaction of all or part of the cooled synthesis gas to oxidize most of the carbon monoxide to carbon dioxide with corresponding production of hydrogen, - a step (d) of cooling the gas synthesis enriched H_2 and CO_2 from step (c) with

separation of the condensed water,

- A step (e) optional additional drying of the cooled synthesis gas to obtain a dry synthesis gas (water content less than 200 ppm).

- A step (f) of separation of constituents of the dry synthesis gas in a pressure swing adsorption unit (or H₂ PSA) for obtaining a high-pressure stream enriched in hydrogen and a stream RPSA of PSA waste gas comprising mainly carbon dioxide and hydrogen, but also carbon monoxide, methane and impurities,

and processing steps RPSA stream comprising at least:

- A step (g) compressing said residual RPSA flow such that its pressure is between 20 and 100 bar,

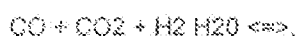
- A step (h) processing an X derived flow - directly or indirectly - Flow RPSA for separating CO₂ to obtain a flow of liquid or supercritical CO₂ and a waste gas catch Rc, enriched hydrogen and other noncondensable components,

- A step (i) treatment Rc capture the waste to produce at least one stream to be recycled as fuel in the reforming furnace,

characterized in that the method further comprises, downstream of the step (f), a step (j) further stream processing RPSA, wherein step (j) is located upstream of a separation step CO₂, and wherein step (j) is a second shift reaction step may be followed by elimination of water, thus producing a dry gas depleted of CO, and enriched in CO₂ and H₂.

We can, if needed precede the step (g) of RPSA flow drying step for removal of water molecules contained in the waste and thus obtain a RPSA RPSA waste dry enough to prevent condensation of carbonic acid in step (g).

Flow X treated in step (h) can be directly derived from flow RPSA, in this case, the step (j) will be followed by an additional separation step CO₂. The flow X can also be indirectly derived from the flow RPSA, that is to say, be the product of a treatment which was submitted on RPSA flow - such a step (j) -, and step (h) in this case constitutes said separating step CO₂ as described above. The treatment of the invention thus aims to convert the carbon monoxide that has not been processed at the first shift reaction of step (c) so as to eliminate the carbon monoxide without this complementary treatment would still be present in the final stream to recycle. This transformation by displacement reaction with water vapor is carried out according to the reaction:



A shift reaction does not ensure a complete conversion, the less it is carried out at elevated temperature; it allows a higher conversion of CO to CO₂ at medium temperature (MT shift), and more at low temperature (LT shift).

The shift reaction step (c) is generally carried out at high temperature (the outlet temperature is between 250 and 480 ° C) as it applies to the synthesis gas generated at a very high temperature, and especially cooled to implement this reaction. It therefore remains in the output step (c) a significant proportion of carbon monoxide unreacted. It is this remaining carbon monoxide will react subsequently in step (j). The formed CO₂ is removed by separation, either alone or simultaneously with the CO₂ present at the output of the first shift step (c), as the location of this additional step according to the invention. This second stage of shift, performed at medium or low temperature (the outlet temperature is between 200 and 300 ° C) eliminates most of the CO which is returned as fuel to the reformer, and thus to decrease significantly the amount of CO₂ in the gases.

This additional shift step can be performed in different locations of the process, when a step of separating the CO₂ produced is included in the downstream process. Thus, according to preferred embodiments:

- in step (j) is supplied by the residual compressed RPSA from step (g), and the Shifted gas and optionally dried from step (j) - X is the flow which feeds step (h), wherein step (h) is in this case said step during which the CO₂ is separated as described above;

- in step (j) is supplied by the waste capture Rc from step (h), and the Shifted gas - and optionally dried from step (j) - is then treated in a step (k) separating the CO₂ - which will be returned to power step (h) - and produces a gas rich in 3/4 suitable to be recycled as a clean fuel, preferably, step (k) is an adsorption step by modulation pressure via a CO₂ PSA, then the waste rich in hydrogen from said adsorption step is recycled as a clean fuel in the reforming;

- in step (j) can be fed through the permeate enriched in hydrogen, CO and CO₂ of a membrane downstream of the step (h), and the Shifted gas - and optionally dried from step (j) - is then recycled to the inlet of step (f) of separation by pressure swing adsorption.

According to another aspect of the invention, it relates to a plant for combined production of hydrogen to capture carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least:

a reforming module of the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas,

at least one first module for cooling the synthesis gas with means for recovering the heat available,

- An inverse conversion module steam (shift) of the synthesis gas,
- A cooling module Shifted synthesis gas with condensation of water vapor and recovering the condensed water,
- An optional drying module Shifted synthesis gas and cooled,
- A pressure swing adsorption purification unit (PSA) dry synthesis gas for obtaining hydrogen and a RPSA waste, as well as:
- A compression module adapted to compress the residual PSA to a pressure between 20 and 100 bar,

means for the implementation of step (h) treating a flow X from (directly or indirectly) of the flow RPSA for separating CO₂ to obtaining a liquid or supercritical CO₂ flow and a waste gas catch Rc, enriched in hydrogen and other noncondensable components, Rc capture waste processing means for generating at least one stream to be recycled as fuel in the reforming furnace,

and wherein the installation further comprises, downstream of the compression module, and upstream of a separating means CO₂, a second inverse conversion module being followed by a dewatering unit.

According to preferred variants, the installation comprises all or part of the following means: • means for supplying the second inverse conversion module in the residual compressed RPSA, and means for supplying the means for the implementation of the step (h) in shifted gas from the second conversion module, pouvant be followed by a dewatering unit;

• supply means of the second inverse conversion module in the capture residual Rc from the means for the implementation of step (h), as well as processing means Shifted gas from step (j) to separate the CO₂ and produce a H₂-rich gas and supply means means for the implementation of step (h) said separated CO₂ and means for recycling said H₂-rich gas as combustible; advantageously, said processing means of Shifted gas from step (j) to separate the CO₂ and produce a gas rich in H₂ CO₂ include a separation unit by adsorption pressure modulation of PSA type CO₂,

• the membrane-permeating means for processing the waste capture Rc, supply means of the second inverse conversion module in the permeate enriched in hydrogen, CO and CO₂ from the membrane permeation means, and means for feeding the the pressure swing adsorption purification unit (PSA) dry synthesis gas for obtaining hydrogen and an RPSA waste in the Shifted gas from said second converting module which can be followed by a module elimination of water.

Other characteristics and advantages of the present invention appear on reading the following description of examples of implementation not limiting, descriptions made with reference to the appended figures in which:

• Figure 1 is a schematic view of a combined hydrogen production process with capture of carbon dioxide according to the invention, wherein the (second) shift stage according to the invention is carried out on the waste resulting from CO₂ separation step by CPU, and the reaction product is treated with a PSA CO₂

• Figure 2 is a schematic view of a combined hydrogen production process with capture of carbon dioxide according to the invention, wherein the (second) shift stage according to the invention is placed downstream of the separation hydrogen PSA and upstream of the CO₂ separation stage by CPU • Figure 3 is a schematic view of a combined hydrogen production process with capture of carbon dioxide according to the invention, in wherein the (second) shift stage according to the invention is carried out on the permeate from the membrane permeation of the waste derived from the CO₂ separation stage by CPU.

Figure 1 describes a preferred embodiment of the inventive process wherein a hydrocarbon feed 1 mixed with steam (not shown) feeds a reformer 2 to generate a synthesis gas containing at least 3 methane, hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. This step of steam reforming is performed in a furnace vapo -reformage containing tubes filled with catalysts, the heat required for reforming being supplied by combustion. The synthesis gas 3 is then cooled to 4, the cooled synthesis gas 5 is then subjected in 6 to a shift reaction in which carbon monoxide reacts with water (shown but not referenced) to be - partly - converted to H₂ and CO₂, thereby improving the production of hydrogen. The reaction involved ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) is called water gas reaction (shift reaction in English).

The reaction is generally conducted at high temperature in a reactor said shift HT (high temperature shift). 7 the resulting synthesis gas - enriched H₂ and CO₂ - is cooled to 8 and then the cooled gas 9 is dried in 10 to eliminate molecules of water and thereby obtain a dry gaseous mixture 11, which is subjected to a step separation in a unit 12 to pressure swing adsorption (PSA or H₂) thus obtaining a flow at high pressure 13, enriched in hydrogen at a purity of at least 98% and a residual gas 14 at low pressure containing carbon dioxide but other gases present in the synthesis gas: CO, CH₄, N₂ and impurities and hydrogen unextracted in the H₂ PSA.

The stream 14 is then processed to capture CO₂; for this, it is compressed (not shown) so that its pressure is between 20 and 100 bar, then undergoes one or more successive stages of condensation / separation in the CPU 20 to obtain a liquid stream 21 enriched CO₂, and a gas stream 22 (capture residual R_c), enriched in hydrogen and other noncondensable components, especially carbon monoxide.

The gas stream 22 is then subjected (after heating - not shown - to a temperature between 190 and 250 ° C) to a shift reaction by 23 in a shift reactor operating at low temperature (low temperature shift or shift LT) in the presence of water (the addition of water vapor is shown but not referenced). This passage of the catching waste in the shift reactor and used to transform the greater part of the CO contained in CO₂, for the capture, thus limiting the CO₂ content in the flue gases. Shifted gas 24 contains a mixture of hydrogen, carbon dioxide, methane, nitrogen, with traces of carbon monoxide, it is dried at 25 to produce a dry gas Shifted 26, which is then introduced into a separation unit 27. According to the method of Figure 1, the separation unit is a unit for separation by adsorption by modulation pressure via a PSA CO₂ which produces a 29 enriched stream CO₂ and a stream 28, residual PSA CO₂ overwhelmingly containing hydrogen, methane in large quantities, as well as carbon dioxide, carbon monoxide and nitrogen as minor constituents.

The stream 29, rich in CO₂, CO₂ is sent to the capture unit for treatment, and the stream 28 is sent as a clean fuel (little CO₂ generator in the flue gases) to the reforming unit 2 .

Figure 2 depicts a second preferred embodiment of the method of the invention. Some common elements 3 of the invention embodiments have the same reference numbers. The differentiating elements have different numbers. The first part of the process - apart from changes in compositions and flow rates due to the recycled flow - until the flows 13 and 14 at the output of PSA H₂ referenced 12, is the same in the schemes of the three figures.

The stream 14 is then compressed into 30 such that its pressure is of the order of 30 bar. The compressed gas stream 31 is then subjected (after heating to a temperature between 190 and 250 ° C) to a shift reaction by 32 in a shift reactor operating at low temperature (Low temperature shift or LT shift) in the presence water (not referenced). This passage of the waste of PSA in the shift reactor and used to transform the greater part of the CO contained in CO₂, which is added to that already present in the stream 31. Shifted the gas 33 contains hydrogen, carbon dioxide, methane, nitrogen and traces of carbon monoxide, it is dried at 34 to produce a Shifted dry gas 35 which then undergoes one or more steps successive condensation / separation in the CPU unit 36 to obtain a liquid stream 38 enriched in CO₂, and 37 a gas stream enriched in hydrogen and other condensable components.

The stream 38 constitutes the CO₂ produced by the method, the gas stream 37 (stream condensable or capture waste) is enriched in hydrogen. It also contains non-condensable components, in particular methane, nitrogen, unconverted carbon monoxide, but also a non-zero portion of the carbon dioxide.

Depending on the requirements and needs to be met, there will be various possibilities for using this flux 37, in fact, after the shift stage according to the invention, the condensable of the compression unit and purification CO₂ essentially contain CH₄ , N₂ is there in the hydrocarbon mixture reformed and H₂.

Among the possible uses include:

- use in the reforming furnace as a clean fuel; compared to the current solution, this gas has a CO₂ emission rates much lower heat unit because it contains almost over CO₂ or CO whose intrinsic heating value is almost three times lower than that of CH₄
- recycling the hydrocarbon mixture upstream of the reforming zone. CH₄ may thus be converted into hydrogen and CO. Care should be taken not to accumulate nitrogen in the system by purging a portion of this gas.
- recycling upstream of the PSA H₂, thus increasing the production of the hydrogen system. It will this time be careful not to accumulate nitrogen and methane. In this case, a membrane permeation step is advantageous.

According to the scheme of Figure 2, the flow 37 is thus treated at 39 by membrane permeation to obtain a stream 41 rich in hydrogen which is recycled upstream of the H₂ PSA and a waste 40 under pressure. The permeant very little nitrogen with hydrogen, the hydrogen recycling to the inlet of the PSA does not lead to an accumulation of nitrogen in the process. The waste 40 is recycled to the reformer, in part as a filler in addition to the hydrocarbon charge and partly as fuel.

Figure 3 depicts a third preferred embodiment of the method of the invention. A number of elements common to 3 of the invention embodiments have the same reference numbers. The differentiating elements have different numbers. A first part of the method - apart from the variations of compositions and flow rates due to the recycled flow - until the flows 22 and 21 at the output of the CPU referenced 20, is identical in the schemes of Figures 1 and 3.

The stream 22 is then treated in a membrane permeation module 42 to obtain a stream 43 rich in hydrogen, CO and CO₂ and a residual 44 under pressure. The stream enriched in hydrogen, CO and CO₂ 43 is then subjected (after heating to a

temperature between 190 and 250 ° C) to a shift reaction by 45 in a shift reactor operating at low or medium temperature (Low or Middle Temperature Shift) in the presence of water (not referenced). This passage of the permeate in the shift reactor and used to transform the greater part of the CO contained in C02, which is added to that already present in the stream 43. Shifted the gas 45 contains hydrogen, carbon dioxide and traces of carbon monoxide, is recycled upstream of the drying unit 10.

The residual 44 of the membrane permeation unit 42 is processed 47 by membrane permeation to obtain a stream 48 rich in CO₂ which is recycled upstream of the CPU 20 and a waste 49 under pressure. The waste 49 is recycled to the reforming unit as fuel.



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

CLAIMS WO2011124797

claims 1. A process for production of hydrogen combined with capture of carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons comprising at least the following steps: - A step (a) reforming the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas containing at least hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, water vapor as well as impurities, - A step (b) cooling the syngas with heat recovery available, - A step (c) shift reaction of all or part of the cooled synthesis gas to oxidize most of the carbon dioxide to carbon monoxide in the presence of water with corresponding production of hydrogen, - A step (d) cooling the synthesis gas enriched in CO₂ and H₂ resulting from step (c) with separation of the condensed water, - A step (e) optional additional drying of the synthesis gas cooled to a dry synthesis gas,

- A step (f) of separation of constituents of the dry synthesis gas in a pressure swing adsorption unit (or H₂ PSA) for obtaining a high-pressure stream enriched in hydrogen and a stream RPSA of PSA waste gas comprising mainly carbon dioxide and hydrogen, but also carbon monoxide, methane and impurities, and processing steps RPSA stream comprising at least: - A step (g) compressing said residual RPSA flow such that its pressure is between 20 and 100 bar, - A step (h) processing an X derived flow - directly or indirectly - Flow RPSA for separating CO₂ to obtain a flow of liquid or supercritical CO₂ and a waste gas catch Rc, enriched hydrogen and other noncondensable components, - A step (i) processing Rc capture waste to produce at least one stream to be recycled as fuel in the reforming furnace, characterized in that the method further comprises - downstream of step (f) - a step (j) further stream processing RPSA, wherein step (j) is located upstream of a separation step CO₂, and wherein step (j) is a second shift reaction step may be followed by removal of water, thus producing a dry gas CO depleted and enriched in CO₂ and H₂.

2. Method according to claim 1 characterized in that step (j) is supplied by the residual compressed RPSA from step (g), and in that the Shifted gas from step (j) is the X stream that feeds step (h). 3. Method according to claim 1 characterized in that step (j) is supplied by the waste capture Rc from step (h), and in that the Shifted gas from step (j) is then treated in a step (k) to separate the CO₂ which will be returned to power step (h), and produce a gas rich in H₂ which can be recycled as a clean fuel. 4. Method according to claim 3 characterized in that step (k) for processing the gas Shifted from step (j) is an adsorption step by modulation pressure via a PSA CO₂ and in that the gas H₂ rich waste resulting from said step (k) is recycled as a clean fuel. 5. Method according to claim 1 characterized in that step (j) is supplied through the permeate enriched in hydrogen, CO and CO₂ from a membrane separation stage downstream of the step (h), and in that Shifted that the gas is then recycled to the inlet of step (f) of separation by pressure swing adsorption.

6. Installation for combined production of hydrogen to capture carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: a reforming module of the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas, at least one first module for cooling the synthesis gas with means for recovering the heat available, - A steam inverse conversion module (shift) of the synthesis gas, - a module for cooling the synthesis gas with Shifted condensation of water vapor and recovering the condensed water, - An optional drying module Shifted synthesis gas and cooled, - A pressure swing adsorption purification unit (PSA) dry synthesis gas for obtaining hydrogen and a RPSA waste, as well as: - A compression module adapted to compress the residual PSA to a pressure between 20 and 100 bar,

means for the implementation of step (h) treating a flow X from (directly or indirectly) of the flow RPSA for separating CO₂ to obtaining a liquid or supercritical CO₂ flow and a waste gas catch Rc, enriched in hydrogen and other noncondensable components, Rc capture waste processing means for generating at least one stream to be recycled as fuel in the reforming furnace, characterized in that the installation further comprises, downstream of the compression module of step (g) and

upstream of a separating means CO₂, a second inverse conversion module being followed by a modulus elimination of water.

7. Installation according to claim 6 characterized in that it comprises: - Supply means of the second inverse conversion module in the residual compressed RPSA, and - Supply means means for the implementation of step (h) in the Shifted gas from said second converting module being followed by a dewatering unit.

8. Installation according to claim 6 characterized in that it comprises: - Supply means of the second inverse conversion module in the capture residual Rc from the means for the implementation of step (h), - Means for processing the gas Shifted from step (j) to separate the CO₂ and produce a H₂-rich gas, and - Supply means means for the implementation of step (h) in said separated CO₂, and - Means suitable for recycling said H₂-rich gas as fuel. 9. Installation according to claim 8 wherein said processing means of Shifted gas from step (j) to separate the CO₂ and produce a gas rich in H₂ CO₂ include a separation unit by adsorption-type pressure modulation PSA CO₂. 10. Installation according to claim 6 characterized in that it comprises: - The membrane permeation means for the implementation of Rc capture waste processing means

- Supply means of the second inverse conversion module in the permeate enriched in hydrogen, CO and CO₂ from the membrane permeation means for the implementation of catch waste processing means Rc, - Feeding of the pressure swing adsorption purification unit means (PSA) dry synthesis gas for obtaining hydrogen and an RPSA waste in the Shifted gas from said second conversion module possibly followed by a dewatering unit.

Search Notes 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736

CPC- SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner
C01B2203/0283, C01B2203/046, C01B2203/0233, B01J2219/00103, B01J2219/24, B01J2219/00162, C01B5/00, C01B3/48, C01B2203/042, C01B2203/0475, C01B2203/0883, B01J19/245, Y02P30/30, Y02P20/129, C01B2203/089	3/30/2016	Syed Iqbal
C01B2203/0244, C01B3/56, C01B2203/043,	3/30/2016	Syed Iqbal

CPC COMBINATION SETS - SEARCHED		
Symbol	Date	Examiner

US CLASSIFICATION SEARCHED			
Class	Subclass	Date	Examiner

SEARCH NOTES		
Search Notes	Date	Examiner
class subclass search	3/30/2016	Syed Iqbal
inventor name search	3/30/2016	Syed Iqbal

INTERFERENCE SEARCH			
US Class/ CPC Symbol	US Subclass / CPC Group	Date	Examiner
	C01B2203/0244, C01B3/56, C01B2203/043	3/30/2016	Syed Iqbal
	C01B2203/0283, C01B2203/046, C01B2203/0233, B01J2219/00103, B01J2219/24, B01J2219/00162, C01B5/00, C01B3/48, C01B2203/042, C01B2203/0475, C01B2203/0883, B01J19/245, Y02P30/30, Y02P20/129, C01B2203/0894, C01B2203/147	3/30/2016	Syed Iqbal
	inventor name search	3/30/2016	Syed Iqbal

--	--

<i>Index of Claims</i> 	Application/Control No. 14651122	Applicant(s)/Patent Under Reexamination DARDE ET AL.
	Examiner SYED IQBAL	Art Unit 1736

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant		☐ CPA		☐ T.D.		☐ R.1.47			
CLAIM		DATE							
Final	Original	03/30/2016							
	14	✓							
	15	✓							
	16	✓							
	17	✓							
	18	✓							
	19	✓							
	20	✓							
	21	✓							
	22	✓							
	23	✓							
	24	✓							
	25	✓							
	26	✓							



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
 United States Patent and Trademark Office
 Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
 P.O. Box 1450
 Alexandria, Virginia 22313-1450
 www.uspto.gov

BIB DATA SHEET

CONFIRMATION NO. 6725

SERIAL NUMBER	FILING or 371(c) DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.		
14/651,122	06/10/2015	423	1736	Serie 9400		
RULE						
APPLICANTS L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLIATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, Paris, FRANCE;						
INVENTORS Arthur DARDE, Paris, FRANCE; Mathieu LECLERC, Paris, FRANCE; Thomas MOREL, Noisy Le Grand, FRANCE;						
** CONTINUING DATA ***** This application is a 371 of PCT/FR2013/052613 10/31/2013						
** FOREIGN APPLICATIONS ***** FRANCE 1262002 12/13/2012						
** IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED ** 08/06/2015						
Foreign Priority claimed ☒ Yes ☐ No 35 USC 119(a-d) conditions met ☒ Yes ☐ No Verified and Acknowledged <u>/SYED TAHA IQBAL/</u> Examiner's Signature		☐ Met after Allowance Initials	STATE OR COUNTRY FRANCE	SHEETS DRAWINGS 1	TOTAL CLAIMS 13	INDEPENDENT CLAIMS 2
ADDRESS American Air Liquide, Inc. Intellectual Property Dept. 9811 Katy Freeway Suite 100 Houston, TX 77024 UNITED STATES						
TITLE METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION						
FILING FEE RECEIVED 1480	FEES: Authority has been given in Paper No. _____ to charge/credit DEPOSIT ACCOUNT No. _____ for following:			☐ All Fees ☐ 1.16 Fees (Filing) ☐ 1.17 Fees (Processing Ext. of time) ☐ 1.18 Fees (Issue) ☐ Other _____ ☐ Credit		



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
14/651,122	06/10/2015	Arthur DARDE	Serie 9400

CONFIRMATION NO. 6725

PUBLICATION NOTICE



OC000000078614553

40582
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Dept.
2700 Post Oak Boulevard
Suite 325
Houston, TX 77056

Title:METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM,
COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

Publication No.US-2015-0321914-A1

Publication Date:11/12/2015

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently <http://www.uspto.gov/patft/>.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Office of Public Records. The Office of Public Records can be reached by telephone at (703) 308-9726 or (800) 972-6382, by facsimile at (703) 305-8759, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Office of Public Records, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently <http://pair.uspto.gov/>. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Management, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED INVENTOR	ATTY. DOCKET NO.
14/651,122	Arthur DARDE	Serie 9400

40582

American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Dept.
2700 Post Oak Boulevard
Suite 325
Houston, TX 77056

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/FR2013/052613

I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
10/31/2013	12/13/2012

CONFIRMATION NO. 6725
371 ACCEPTANCE LETTER



Date Mailed: 08/07/2015

NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office, in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has ACCEPTED the above identified international application for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above. A Filing Receipt will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE "FILING DATE or 371(c) DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN BELOW.** The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363)

06/10/2015

DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C.
371(c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 06/10/2015
- English Translation of the IA filed on 06/10/2015
- Copy of the International Search Report filed on 06/10/2015
- Preliminary Amendments filed on 06/10/2015
- Information Disclosure Statements filed on 06/10/2015
- Inventor's Oath or Declaration filed on 06/10/2015
- U.S. Basic National Fees filed on 06/10/2015
- Substitute Specification filed on 06/10/2015
- Priority Documents filed on 06/10/2015
- Authorization to Permit Access filed on 06/10/2015
- Application Data Sheet (37 CFR 1.76) filed on 06/10/2015

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

INDIA L EVANS

Telephone: (571) 272-9085



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY. DOCKET NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
14/651,122	06/10/2015		1480	Serie 9400	13	2

CONFIRMATION NO. 6725

FILING RECEIPT



40582
American Air Liquide, Inc.
Intellectual Property Dept.
2700 Post Oak Boulevard
Suite 325
Houston, TX 77056

Date Mailed: 08/07/2015

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Arthur DARDE, Paris, FRANCE;
Mathieu LECLERC, Paris, FRANCE;
Thomas MOREL, Noisy Le Grand, FRANCE;

Applicant(s)

L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE, Paris, FRANCE;

Power of Attorney: None

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/FR2013/052613 10/31/2013

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see <http://www.uspto.gov> for more information.)
FRANCE 1262002 12/13/2012

Permission to Access - A proper **Authorization to Permit Access to Application by Participating Offices** (PTO/SB/39 or its equivalent) has been received by the USPTO.

If Required, Foreign Filing License Granted: 08/06/2015

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 14/651,122**

Projected Publication Date: 11/12/2015

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM,
COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

Preliminary Class

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at <http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html>.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, <http://www.stopfakes.gov>. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER
Title 35, United States Code, Section 184
Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign Assets Control, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit <http://www.SelectUSA.gov> or call +1-202-482-6800.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875						Application or Docket Number 14/651,122				
APPLICATION AS FILED - PART I										
(Column 1)		(Column 2)		SMALL ENTITY		OR OTHER THAN SMALL ENTITY				
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE(\$)	FEE(\$)		RATE(\$)	FEE(\$)			
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	280			
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (l), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	480			
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	720			
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(j))	13	minus 20 = *				x 80 =	0.00			
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	2	minus 3 = *				x 420 =	0.00			
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is \$310 (\$155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00			
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00			
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.				TOTAL		TOTAL	1480			
APPLICATION AS AMENDED - PART II										
(Column 1)		(Column 2)		(Column 3)		SMALL ENTITY		OR OTHER THAN SMALL ENTITY		
AMENDMENT A		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE(\$)	ADDITIONAL FEE(\$)		RATE(\$)	ADDITIONAL FEE(\$)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x	=		x	=
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x	=		x	=
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))									
						TOTAL ADD'L FEE			TOTAL ADD'L FEE	
AMENDMENT B		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE(\$)	ADDITIONAL FEE(\$)		RATE(\$)	ADDITIONAL FEE(\$)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x	=		x	=
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x	=		x	=
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))									
						TOTAL ADD'L FEE			TOTAL ADD'L FEE	
* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3. ** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20". *** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3". The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.										

MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET Substitute for Form PTO-1360 (For use with Form PTO/SB/06)							Application Number 14651122		Filing Date				
							Applicant(s) Arthur DARDE						
							* May be used for additional claims or amendments						
CLAIMS	AS FILED		AFTER FIRST AMENDMENT		AFTER SECOND AMENDMENT			*		*		*	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend		Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
1	1		---	---									
2		1	---	---									
3		1	---	---									
4		1	---	---									
5		1	---	---									
6		1	---	---									
7		1	---	---									
8		7	---	---									
9		(1)	---	---									
10		(1)	---	---									
11	1		---	---									
12		1	---	---									
13		1	---	---									
14			1										
15				1									
16				1									
17				1									
18				1									
19				1									
20				1									
21				1									
22				1									
23				1									
24			1										
25				1									
26				1									
27													
28													
29													
30													
31													
32													
33													
34													
35													
36													
37													
38													
39													
40													
41													
42													
43													
44													
45													
46													
47													
48													
49													
50													
Total Indep	2		2		0								
Total Depend	17	↙	11	↙	0	↙							
Total Claims	19		13		0								

51						
52						
53						
54						
55						
56						
57						
58						
59						
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371		Attorney Docket No. Serie 9400
		U.S. Application No. (if known, see 37 CFR 1.5)
International Application No. PCT/FR2013/052613	International Filing Date October 31, 2013	Priority Date Claimed December 13, 2012
Title of Invention METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		
First Named Inventor Arthur DARDE		
<p>Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ☐ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). NOTE: The express request under 35 U.S.C. 371(f) will not be effective unless the requirements under 35 U.S.C. 371(c)(1), (2), and (4) for payment of the basic national fee, copy of the International Application and English translation thereof (if required), and the oath or declaration of the inventor(s) have been received. 2. ☒ A copy of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2)) is attached hereto (not required if the International Application was previously communicated by the International Bureau or was filed in the United States Receiving Office (RO/US)). 3. An English language translation of the International Application (35 U.S.C. 371(c)(2)) <ol style="list-style-type: none"> a. ☒ is attached hereto. b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4). 4. An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)) <ol style="list-style-type: none"> a. ☒ is attached. b. ☐ was previously filed in the international phase under PCT Rule 4.17(iv). <p>Items 5 to 8 below concern amendments made in the international phase.</p> <p><u>PCT Article 19 and 34 amendments</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 5. ☐ Amendments to the claims under PCT Article 19 are attached (not required if communicated by the International Bureau) (35 U.S.C. 371(c)(3)). 6. ☐ English translation of the PCT Article 19 amendment is attached (35 U.S.C. 371(c)(3)). 7. ☐ English translation of annexes (Article 19 and/or 34 amendments only) of the International Preliminary Examination Report is attached (35 U.S.C. 371(c)(5)). <p><u>Cancellation of amendments made in the international phase</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 8a. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19. 8b. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34. <p>NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).</p> <p>The following items 9 to 17 concern a document(s) or information included.</p> <ol style="list-style-type: none"> 9. ☒ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98. 10. ☒ A preliminary amendment. 11. ☒ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76. 12. ☒ A substitute specification. NOTE: A substitute specification cannot include claims. See 37 CFR 1.125(b). 13. ☐ A power of attorney and/or change of address letter. 14. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13ter.3 and 37 CFR 1.821-1.825. 15. ☐ Assignment papers (<i>cover sheet and document(s)</i>). Name of Assignee: _____ 16. ☐ 37 CFR 3.73(c) Statement (<i>when there is an Assignee</i>). _____ 		

This collection of information is required by 37 CFR 1.414 and 1.491-1.492. The information is required to obtain or retain a benefit by the public, which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 15 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop PCT, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

U.S. APPLN. No. (if known – see 37 CFR 1.5) TBA	INTERNATIONAL APPLICATION No. PCT/FR2013/052613	ATTORNEY DOCKET No. Serie 9400		
17. ☐ Other items or information:				
The following fees have been submitted.		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 60%;">CALCULATIONS</th> <th style="width: 40%;">PTO USE ONLY</th> </tr> </table>	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
CALCULATIONS	PTO USE ONLY			
18. ☒ Basic national fee (37 CFR 1.492(a)) \$280		\$ 280.00		
19. ☒ Examination fee (37 CFR 1.492(c)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) \$0 All other situations \$720		\$ 720.00		
20. ☒ Search fee (37 CFR 1.492(b)) If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) \$0 Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority \$120 International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB \$480 All other situations \$600		\$ 600.00		
TOTAL OF 18, 19, and 20 =		\$ 1,600.00		
☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing in compliance with 37 CFR 1.821(c) or (e) in an electronic medium or computer program listing in an electronic medium) (37 CFR 1.492(j)). Fee for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof \$400				
Total Sheets	Extra Sheets	Number of each addition 50 or fraction thereof (round up to a whole number)		
- 100 =	/ 50 =	x \$400		
Surcharge of \$140.00 for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)).		\$		
CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA		
Total claims	13 - 20 =	0		
Independent claims	2 - 3 =	0		
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)		+ \$780		
Processing fee of \$140.00 for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)).		\$		
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =		\$		
☐ Applicant asserts small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by 1/2.				
☐ Applicant certifies micro entity status. See 37 CFR 1.29. Fees above are reduced by 3/4. Applicant must attach form PTO/SB/15A or B or equivalent.				
TOTAL NATIONAL FEE =		\$ 1,600.00		
Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). \$40.00 per property.		\$		
TOTAL FEES ENCLOSED =		\$ 1,600.00		
		Amount to be refunded:		
		Amount to be charged:		

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

- a. ☐ A check in the amount of \$ _____ to cover the above fees is enclosed.
- b. ☒ Please charge my Deposit Account No. 01-1375 in the amount of \$ 1,600.00 to cover the above fees.
- c. ☒ The Director is hereby authorized to charge additional fees which may be required, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 01-1375 as follows:
- i. ☒ any required fee.
- ii. ☐ any required fee except for excess claims fees required under 37 CFR 1.492(d) and (e) and multiple dependent claim fee required under 37 CFR 1.492(f).
- d. ☐ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING:** Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038. The PTO-2038 should only be mailed or faxed to the USPTO. However, when paying the basic national fee, the PTO-2038 may NOT be faxed to the USPTO.

ADVISORY: If filing by EFS-Web, do **NOT** attach the PTO-2038 form as a PDF along with your EFS-Web submission. Please be advised that this is **not** recommended and by doing so your **credit card information may be displayed via PAIR**. To protect your information, it is recommended to pay fees online by using the electronic payment method.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

Correspondence Address

☒ The address associated with Customer Number: 40582 OR ☐ Correspondence address below

Name					
Address					
City		State		Zip Code	
Country				Telephone	
Email					

Signature	/Justin K. Murray/	Date	2015-06-10
Name (Print/Type)	Justin K. Murray	Registration No. (Attorney/Agent)	57,995



(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/48 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052613

(22) Date de dépôt international :
31 octobre 2013 (31.10.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262002 13 décembre 2012 (13.12.2012) FR

(71) Déposant : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CÉDÉS GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DARDE, Arthur; 32 boulevard Saint-Mar-
cel, F-75005 Paris (FR). LECLERC, Mathieu; 7 rue des
Orteaux, F-75020 Paris (FR). MOREL, Thomas; 58 rue
Pierre Curie, F-94360 Bry sur Marne (FR).

(74) Mandataire : CONAN, Philippe; L'air Liquide S.A., 75,
Quai d'Orsay, F-75007 Paris (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, BF, 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,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

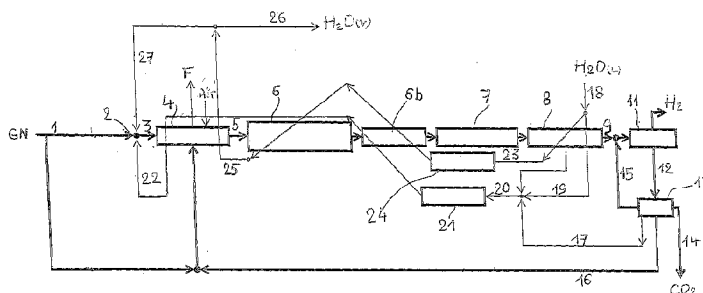
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED
WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR UNE PRODUCTION D'HYDROGÈNE PAR REFORMAGE D'HYDROCARBURES UTILISANT
DE LA VAPEUR, ASSOCIÉ À UNE CAPTURE DE DIOXYDE DE CARBONE ET À UNE PRODUCTION DE VAPEUR



(57) Abstract : The present invention concerns a method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, which involves mixing the hydrocarbons to be reformed with steam in order to produce the feedstock for the reforming, generating a synthesis gas (essentially H₂, CO, but also CO₂, excess steam, residual CH₄ and impurities); the synthesis gas produced is cooled, and enriched with H₂ and CO₂ by converting CO with steam; the enriched synthesis gas is cooled, the condensates of the method are separated from the synthesis gas in order to be used in the method, the saturated synthesis gas being treated by adsorption with pressure modulation so as to produce hydrogen and a gaseous effluent containing CO₂ that is captured in a CO₂-purifying CPU unit. The condensates from the cooling of the synthesis gas at the outlet of the shift reactor are used in the method for producing impure steam supplying the mixing point; the CPU unit also produces CPU condensates that are recycled to be treated jointly with the condensates of the method.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse (essentiellement H_2 , CO , mais aussi CO_2 , vapeur en excès, CH_4 résiduel et des impuretés); le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H_2 et CO_2 par conversion du CO à la vapeur; le gaz de synthèse enrichi est refroidi, les condensats de procédé sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO_2 qui est capturé dans une unité CPU de purification de CO_2 . Les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift sont utilisés dans le procédé pour produire de la vapeur impure alimentant le point de mélange; l'unité CPU produit aussi des condensats de CPU qui sont recyclés pour être traités conjointement avec les condensats de procédé.

**Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures
utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une
production de vapeur**

5 La présente invention est relative à une production d'hydrogène avec capture de CO_2 .

 Plus précisément, elle concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, en particulier reformage à la vapeur ainsi que
10 reformage autothermique, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, ainsi que de la vapeur en excès, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés; le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H_2
15 et CO_2 par conversion du CO à la vapeur (réaction de « shift »); le gaz de synthèse enrichi est refroidi par échange de chaleur indirect avec des fluides du procédé de sorte à produire un gaz de synthèse saturé en eau et des condensats de procédé qui sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de
20 l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO_2 qui est capturé dans une unité de purification de CO_2 .

 Les condensats de procédé - c'est-à-dire les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift – peuvent être utilisés dans le procédé lui-même selon deux modes.

- 25 • Le premier mode d'utilisation met en œuvre un strieur de condensats; les condensats de procédé sont traités par entraînement à la vapeur dans une colonne appelée strieur, la vapeur chargée en impuretés en résultant étant recyclée avec un complément de vapeur de haute pureté au point de mélange (en langue anglaise « mixing point ») des hydrocarbures avec la vapeur tandis que les condensats
30 purifiés sont utilisés pour produire de la vapeur de haute pureté via la chaudière de récupération de chaleur (en langue anglaise « waste heat boiler ») du procédé à la fois pour fournir le complément de vapeur pour le point de mélange et pour fournir de la vapeur d'export pure.

- Le second mode d'utilisation des condensats ne fait pas appel à l'entraînement à la vapeur des condensats ; les condensats de procédé sont mélangés avec de l'eau déminéralisée en appoint puis sont vaporisés puis surchauffés dans la chaudière de récupération de chaleur générant ainsi de la vapeur impure pour alimenter le point de mélange en vapeur de procédé ;
- selon une première variante dans laquelle on souhaite produire de la vapeur d'exportation de haute pureté, celle-ci est traitée dans un circuit – distinct du circuit de production de la vapeur impure – où de l'eau déminéralisée est vaporisée, puis la vapeur est chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé). Elle est envoyée pour partie en complément de vapeur au point de mélange et pour partie exportée ;
- selon une deuxième variante, mise en œuvre dans le cas où la vapeur d'exportation peut être de la vapeur impure, les condensats de procédé sont mélangés avec la totalité de l'eau déminéralisée, vaporisés conjointement dans la chaudière de récupération de chaleur, la vapeur étant chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé) ; une partie de la vapeur impure générée est envoyée au point de mélange, la vapeur en excès est exportée.

20

Le terme « vapeur de haute pureté » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie de la vapeur contenant moins de 50 ppmv d'oxygène, 50 ppmv de dioxyde de carbone, 50 ppmv de méthanol, 50 ppmv d'amines et 50 ppmv d'ammoniac.

25

Le terme « condensats de procédés » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie les condensats constitués par la phase aqueuse obtenue à partir du gaz de synthèse, lors de son refroidissement final à l'issue de l'étape de conversion (shift), et récupérée par séparation.

30

L'invention s'applique dans le cadre de procédés de reformage à la vapeur, notamment de reformage de méthane à la vapeur grâce à un catalyseur de reformage (en langue anglaise « steam methane reforming » ou SMR) ainsi que dans le cas de procédés couplant le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle des hydrocarbures (procédé de reformage autothermique ou ATR). Dans ce cas, les hydrocarbures sont

mélangés à de la vapeur, puis ils sont partiellement oxydés dans un brûleur produisant ainsi la chaleur nécessaire à la réaction de reformage en même temps qu'un gaz pauvre en hydrogène, ce premier gaz produit est ensuite reformé à la vapeur pour fournir davantage d'hydrogène et du monoxyde de carbone. Dans ces deux cas, le reformage à la vapeur est réalisé grâce à un catalyseur de reformage.

Les procédés de reformage à la vapeur ci-dessus sont utilisés pour produire des gaz de synthèse à partir des charges hydrocarbonées gazeuses, la réaction principale étant la réaction de reformage de méthane à la vapeur ; dans le cas de charges comprenant des hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone, le reformage est précédé d'un pré-reformage, lui aussi à la vapeur dont la fonction essentielle est de transformer les hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone en monoxyde de carbone, hydrogène et méthane. L'obtention de gaz de synthèse (appelé aussi syngas) représente généralement une première étape dans une production finale qui peut être une production d'hydrogène, de CO ou d'un mélange H_2/CO . En fonction de la charge à reformer, de la production finale recherchée et des conditions opératoires appliquées à cet effet, les gaz de synthèse peuvent présenter des compositions différentes, mais se présentent toujours sous la forme d'un mélange contenant principalement de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) et en proportions moindres du dioxyde de carbone (CO_2), mais aussi du méthane (CH_4) n'ayant pas réagi, de la vapeur d'eau en excès et des traces de composés divers, impuretés initialement présentes mais aussi générées lors du reformage, et dues essentiellement à la présence du catalyseur.

Pour une production finale d'hydrogène essentiellement, le gaz de synthèse produit est ensuite traité dans au moins un réacteur où a lieu la réaction de conversion du CO, dit « réacteur de shift » dans lequel le monoxyde de carbone produit lors du reformage est, sous l'action de vapeur d'eau présente dans le gaz de synthèse et en présence d'un catalyseur approprié, essentiellement transformé en hydrogène supplémentaire et en dioxyde de carbone.

Un aspect essentiel des unités de production d'hydrogène est qu'elles présentent une intégration énergétique poussée permettant l'utilisation de la chaleur disponible dans les fluides chauds de l'unité, en particulier pour la production de vapeur, la préchauffe de réactifs ou la préchauffe d'air.

En effet, sortant du reformeur à très haute température comprise entre 800 et 950°C le gaz de synthèse doit être refroidi pour être ensuite transformé. C'est ainsi qu'il

subit un premier refroidissement jusqu'à une température inférieure à 400°C avant de pouvoir entrer dans un réacteur de shift ; le gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift (ou du dernier réacteur de shift) subit de nouveau un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 20 et 60°C, adaptée au traitement aval par adsorption et la
5 vapeur d'eau présente est partiellement condensée. Le gaz de synthèse saturé est séparé de la phase liquide résultant de la condensation qui constitue les « condensats de procédé ».

Ces condensats de procédé qui contiennent essentiellement de l'eau sont récupérés et réutilisés pour produire de la vapeur grâce à de la chaleur provenant du
10 procédé. Toute ou partie de la vapeur ainsi produite, dite vapeur procédé, est mélangée avec la charge destinée à produire le gaz de synthèse dans le reformeur. Cependant, les condensats de procédé contiennent aussi des impuretés dissoutes dans l'eau, ces impuretés dissoutes étaient pour certaines présentes dans les flux alimentant le reformeur, d'autres ont été produites lors du reformage, elles proviennent cependant
15 majoritairement de réactions dans le réacteur de shift, et sont imputables à la présence du catalyseur. Parmi les impuretés présentes dans les condensats de procédé, on trouve ainsi du dioxyde de carbone, du méthanol, de l'ammoniaque, des amines.

Ainsi qu'indiqué ci avant, en fonction du taux d'impuretés dans les condensats de procédé et des spécifications de qualité que la vapeur destinée à l'exportation doit
20 respecter, plusieurs modes d'utilisation de ces condensats de procédé impurs sont possibles.

L'invention concerne plus particulièrement les procédés selon lesquels les condensats de procédé ne sont pas purifiés avant vaporisation. Ainsi, ils sont uniquement désaérés, pompés, préchauffés, vaporisés puis envoyés au moins en partie
25 au point de mélange.

Un second aspect –essentiel lui-aussi- relatif aux installations de production d'hydrogène concerne la capture du CO₂ produit par ces installations. En effet, si dans les décennies précédentes, le dioxyde de carbone était simplement séparé de l'hydrogène et généralement envoyé à l'atmosphère, la mise en évidence du
30 réchauffement climatique et du rôle qu'il y joue a conduit à assurer la capture du CO₂ produit conjointement avec l'hydrogène.

Une installation de production d'hydrogène à échelle industrielle représente une source importante d'émissions de CO₂, et en améliorer à la fois la conception et le fonctionnement dans le but de réduire les émissions de CO₂ d'origine humaine dans

l'atmosphère est donc devenu critique pour les producteurs d'hydrogène. C'est pourquoi des procédés et des technologies ont été développés pour capturer le dioxyde de carbone afin à la fois de réduire les émissions de CO₂ et d'améliorer les installations de production d'hydrogène, en terme de coût et de performance.

5 Les émissions de dioxyde de carbone des installations de production d'hydrogène peuvent être réduites en utilisant plusieurs techniques de séparation différentes afin d'extraire le CO₂ contenu dans les fumées, le syngas ou les gaz résiduels issus du procédé. Le CO₂ ainsi capturé peut par la suite être comprimé, transporté et séquestré dans des stockages souterrains, utilisé pour la récupération
10 assistée du pétrole ou à des fins industrielles ou de consommation.

Les techniques mises au point pour la capture du dioxyde de carbone utilisent essentiellement les procédés cryogéniques, membranaires, d'adsorption ou d'absorption physique et/ou chimique ; le choix de la technologie dépend en particulier de la composition du gaz soumis à la capture, mais aussi des coûts de l'électricité, de la
15 vapeur, des coûts d'investissement et des taxes (carbone) appliquées.

L'hydrogène est largement utilisé industriellement et notamment par l'industrie du pétrole et du raffinage pour différents procédés. Lors du reformage à la vapeur, la charge d'hydrocarbures est une charge gazeuse, en général du gaz naturel ou un mélange d'hydrocarbures légers dont le constituant principal est le méthane. Dans la
20 suite de la description, dans un objectif de simplicité, on citera l'exemple du gaz naturel (GN). La charge d'alimentation subit en général un prétraitement destiné à éliminer les sulfures présents pour ne pas empoisonner les catalyseurs qui seront utilisés lors du reformage. La réaction de reformage fortement endothermique se produit à température et pression élevées (800 à 950°C et 13,5 à 55 bara). La chaleur nécessaire à la réaction
25 de reformage du méthane est fournie:

- dans le cas d'un reformage de type reformage de méthane à la vapeur (SMR) par la combustion de gaz combustible - gaz naturel d'alimentation et gaz résiduel du procédé (en général issu d'un gaz résiduel de PSA) essentiellement – avec de l'air dans la zone de combustion produisant ainsi des fumées à température très
30 élevée ;
- dans le cas d'un reformage auto thermique (ATR) par l'oxydation partielle de la charge d'alimentation -dans ce cas le gaz résiduel de PSA est classiquement brûlé pour produire de la vapeur dans une chaudière dédiée.

Le syngas résultant du reformage est lui aussi très chaud, et une partie de la chaleur disponible est utilisée pour chauffer de l'eau de chaudière (appelée en langue anglaise waste heat boiler) afin de produire de la vapeur.

Le syngas refroidi une première fois peut être envoyé à un réacteur pour produire de l'hydrogène additionnel à partir de la conversion en présence d'eau du CO en CO₂. Ce réacteur est dit « réacteur de shift » (aussi identifié en tant que réacteur WGS, abréviation de l'expression anglaise water gas shift). Suite à cette étape du procédé, la teneur en CO₂ du syngas en aval du réacteur WGS augmente, conjointement avec sa teneur en H₂.

Le syngas enrichi en H₂ et CO₂ (et appauvri en CO) est le plus souvent traité par adsorption à pression modulée dans une unité PSA H₂ pour produire un flux gazeux d'hydrogène sensiblement pur.

En même temps que de l'hydrogène presque pur, l'unité PSA H₂ produit un résiduaire de PSA (PSA off gas en langue anglaise) qui contient le CO₂ contenu dans le gaz de synthèse alimentant l'unité PSA, ainsi que le méthane n'ayant pas réagi lors du reformage, du CO n'ayant pas réagi lors de l'étape de conversion et une partie de l'hydrogène alimentant l'unité PSA. En raison de la présence de gaz à forts pouvoirs calorifiques (méthane, monoxyde de carbone et hydrogène), le résiduaire de PSA est habituellement envoyé en tant que combustible vers les brûleurs du SMR ou de la chaudière dédiée dans le cas d'un ATR.

Le résiduaire de PSA est le courant gazeux le plus riche en CO₂ du procédé décrit ci-avant (typiquement 40-55% en l'absence de capture en amont) ; le résiduaire est disponible à une pression inférieure à 2bara. Grace à cette teneur relativement élevée en CO₂, la solution de la capture de CO₂ par voie cryogénique peut être appliquée au résiduaire de PSA.

La capture de CO₂ par voie cryogénique (CPU) fait appel à la condensation partielle et/ou à la distillation du CO₂ contenu dans le flux gazeux riche en CO₂ dans une unité de purification cryogénique (CPU pour « cryogenic purification unit » en langue anglaise). A noter que la condensation partielle s'effectuant sous pression, la littérature fait aussi référence à la dualité purification/compression en remplacement de la dualité purification/cryogénie pour la même abréviation CPU, et la même opération. Le gaz, après séchage et compression jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bara, est refroidi jusqu'à une température proche de celle du point triple du CO₂ (environ -56°C). Dans ces conditions de température et de pression, il va se condenser partiellement, la

phase liquide étant particulièrement enrichie en CO₂ et la phase gazeuse en gaz incondensables. Le liquide obtenu peut ensuite être distillé pour atteindre des puretés en CO₂ supérieures à 99%.

Un procédé de capture de CO₂ par CPU - appliqué au résiduaire du PSA -
5 fonctionne selon le schéma suivant : le flux gazeux de résiduaire est comprimé et séché de sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bara environ, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation dans l'unité CPU pour produire un flux liquide enrichi en CO₂ et un flux gazeux (résiduaire de capture) enrichi en hydrogène et en autres constituants plus légers que le CO₂ et donc incondensables
10 dans les conditions opératoires, notamment CH₄, H₂ et CO. Les étapes de condensation/séparation peuvent être complétées par des étapes de séparation membranaires.

Lors de l'étape de compression précédant l'étape de séchage, l'eau contenue dans le résiduaire gazeux va partiellement se condenser avec une partie des impuretés
15 contenues dans le gaz solubles dans l'eau. La pression lors de l'étape de séchage est comprise entre 1 et 50 bara, la pression des condensats formés est par conséquent comprise entre 1 et 50 bara environ. Formés dans l'unité CPU, ils sont dans la description et dans les revendications désignés comme « condensats CPU ». Les condensats CPU sont séparés préalablement à la séparation/condensation du CO₂ et
20 sont évacués en tant qu'eaux usées vers une station de traitement qui peut être une station de traitement des eaux usées du site industriel où est installée la CPU, mais sera plus souvent une station de traitement dédiée ; en l'absence de station de traitement des eaux usées disponible pour traiter ces condensats supplémentaires, ou si la station déjà présente n'est pas apte à traiter les condensats de la CPU en raison de leur . En
25 particulier, la présence de méthanol dans les condensats de CPU est très gênante, car c'est un puissant bactéricide qui limite voire rend impossible un traitement par dégradation bactérienne communément utilisé pour le traitement des eaux usées. Une installation de traitement de ce type de condensats est relativement coûteuse car difficile à mettre en œuvre, particulièrement du fait de la présence dans les condensats de
30 méthanol.

Il est donc souhaitable d'employer une technique pour traiter ces condensats plus économique et surtout moins sensible à la teneur en méthanol. La solution selon l'invention consiste à intégrer le traitement des condensats en provenance de la CPU au procédé de production d'hydrogène ; plus précisément, il s'agira selon l'invention

d'associer le traitement des condensats de CPU à celui des condensats de procédé issus du refroidissement du gaz de synthèse tel que décrit ci-avant.

Cette solution, intégrée au procédé, présente en outre des adaptations et des variantes avantageuses suivant les situations, c'est ainsi que :

- 5 • le nombre total d'équipements de traitement de condensats n'est pas augmenté - pas d'équipement pour le traitement des condensats de CPU avant évacuation- les coûts d'investissement sont donc réduits ainsi que l'empreinte au sol de l'installation ;
- les condensats de la CPU étant recyclés vers la zone de reformage, on diminue
10 d'autant l'appoint en eau déminéralisée requise par l'unité de production d'hydrogène ;
- les composés présents dans les condensats et pouvant être incorporées à la charge sont envoyés avec la vapeur au reformage. Ils sont alors éliminés et participent à la production d'hydrogène.

15 Pour cela, l'invention a pour objet principal un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

- a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge
20 d'alimentation du reformage,
- b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),
- 25 c) premier refroidissement du gaz de synthèse,
- d) génération d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c),
- e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température
30 ambiante, au moins inférieure à $60^\circ C$ et de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$, de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,
- f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),
- g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de

sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé seuls ou en mélange avec de l'eau déminéralisée d'appoint, comprenant au moins les étapes de :

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 détendus dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C,

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de la vapeur restante pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

De la sorte, les impuretés résiduelles présentes dans les condensats C2 de la CPU sont mélangées dans la vapeur avec celles des condensats C1 de procédé, et sont valorisées en tant que charge de reformage.

Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention, celle-ci peut présenter une ou plusieurs des variantes qui sont décrites ci-après.

En fonction de leur pression et de leur température, les condensats C2 issus de la CPU sont ajoutés aux condensats de procédé C1 en amont de la vaporisation des condensats, en différentes localisations, après avoir subi si besoin des étapes de chauffage et/ou de pompage et/ou de désaération, via les moyens de pompage, de chauffage ou de désaération des condensats C1 de procédé ou via des moyens dédiés. En effet, la pression des condensats C2 dépend de la pression du gaz traité par la CPU. C'est ainsi que, avantageusement :

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ;
- les condensats C2 peuvent être pompés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ;

- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que le désaérateur la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

- 5 • les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- 10 • les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- 15 • les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- 20 • les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- 25 • les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- 30 • les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette

variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2.

Selon une variante avantageuse du procédé, lorsqu'une colonne de lavage à l'eau - fonctionnant à une pression comprise entre 1 et 100 bara - est utilisée pour laver le courant résiduaire gazeux du PSA, on pourra récupérer en bas de cette colonne le liquide chargé en impuretés et le recycler avec les condensats C2 de la CPU dans le circuit de vaporisation des condensats C1. Cette étape de lavage à l'eau du résiduaire gazeux du PSA est ajoutée en particulier lorsqu'un abattement élevé du méthanol et de l'ammoniac est souhaitable dans la CPU.

Si l'on requiert une haute pureté sur la vapeur d'exportation, l'eau déminéralisée n'est pas mélangée en totalité avec les condensats C1 et C2, et la vapeur d'exportation est intégralement produite à partir d'eau déminéralisée dans un circuit dédié, tandis qu'au moins une partie de la vapeur destinée au point de mélange est produite dans un circuit distinct du circuit de vapeur haute pureté, à partir des condensats C1 et C2.

Si une basse pureté sur la vapeur d'exportation est suffisante, la totalité de l'eau déminéralisée est mélangée aux condensats C1 et C2, de sorte que la vapeur d'exportation comme la vapeur destinée au point de mélange soient produites à partir du mélange des condensats C1, des condensats C2 et de l'eau déminéralisée.

Selon au autre aspect de cette invention, celle-ci concerne une installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

- (i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,
- (ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),
- (iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,
- (iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

- (v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à $60^\circ C$, de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$ de sorte à produire
- 5 un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,
- (vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),
- (vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi)
- 10 et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2 ,
- (viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,
- 15 ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins
- (ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,
- (x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1
- 20 (xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,
- (xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et $290^\circ C$, de préférence entre 200 et $280^\circ C$.
- 25 (xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et $300^\circ C$, de préférence entre 220 et $290^\circ C$ de sorte à produire un courant de vapeur impure,
- (xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,
- 30 ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :
- (xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,
- (xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

- (xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de préférence entre 220 et 280°C de sorte à produire un courant de vapeur, (xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être
5 mélangée avec les hydrocarbures à reformer,
(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

- caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend en outre des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.
10 Avantageusement, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend aussi des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les
15 condensats C1.

- Selon une autre variante, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les
20 condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.

- D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Un mode de réalisation de l'invention y est représenté sur la
25 figure unique, et décrit ci-après à titre d'exemple non limitatif.

La figure présente ainsi un schéma d'un procédé de production d'hydrogène selon l'invention avec productions séparées de vapeurs de qualités distinctes dans deux circuits distincts.

- Un flux **1** de gaz naturel (GN) est envoyé vers le point de mélange **2** pour y être
30 mélangé avec deux flux de vapeur d'eau **22** et **27** produits dans le procédé. Le mode de production de ces deux flux de vapeur sera décrit par la suite. Le flux **3** résultant du mélange constitue la charge alimentant un module **4** de reformage de méthane à la vapeur (SMR), le gaz produit **5** est un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène H₂ et du CO, mais aussi du CO₂, du CH₄, de l'eau et des impuretés ; le gaz

5 est refroidi par échange de chaleur avec de l'eau, d'abord dans la chaudière **6** de récupération de chaleur où l'eau est vaporisée puis via un module de refroidissement **6b** comprenant deux échangeurs de chaleur en parallèle puis alimente le module **7** de conversion, produisant ainsi un gaz de synthèse enrichi en H₂ et en CO₂ et appauvri en CO par rapport au gaz **5** produit par reformage, et contenant en outre des impuretés supplémentaires générées lors de la conversion –de l'ordre de 65 à 85% de H₂, 11 à 22% de CO₂, 0.5 à 6% de CO non converti et 3 à 10% de CH₄.

Le gaz de synthèse est alors refroidi en **8** par échange de chaleur contre de l'eau en particulier contre de l'eau déminéralisée **18** jusqu'à une température inférieure ou égale à 60°C plus généralement inférieure ou égale à 40°C, permettant la condensation partielle de l'eau présente dans le gaz de synthèse ainsi que de certaines impuretés condensables. Le gaz de synthèse saturé **9** est séparé de la fraction liquide **10** constituée des condensats C1 de procédé impurs (c'est-à-dire chargés en impuretés entraînées avec l'eau).

Le gaz de synthèse **9** est ensuite envoyé en **11** dans l'unité PSA H₂ laquelle produit au moins un courant gazeux d'hydrogène à haute pureté (supérieure à 99%), ainsi qu'un gaz résiduaire **12** qui contient quant à lui tout le dioxyde de carbone, la très grande majorité du méthane et du monoxyde de carbone non convertis, une grande partie de l'azote et de l'hydrogène dont la quantité dépend du rendement du PSA H₂.

Le gaz résiduaire **12** est envoyé en **13** à une unité CPU pour la séparation du CO₂, l'unité CPU produisant au moins un courant **14** de CO₂, un courant gazeux **15** riche en hydrogène H₂ qui est recyclé pour alimenter le PSA H₂ afin de valoriser l'hydrogène contenu et d'améliorer ainsi le rendement hydrogène global de l'installation, un courant **16** d'incondensables comprenant du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone non condensé, de l'azote et de l'eau, constituant le résiduaire de CPU qui est recyclé en tant que combustible de reformage vers le module de reformage **4**, ainsi qu'un courant liquide **17** constitué par les condensats C2 de CPU ; produits dans l'unité CPU, au moins en partie au stade de compression/ séchage qui précède la première étape de condensation du CO₂, ces condensats de CPU (condensats C2) contiennent majoritairement de l'eau ainsi que des impuretés dissoutes comme du méthanol, de l'ammoniaque, des amines. En application du procédé de l'invention, les condensats C2 sont recyclés pour être traités avec les condensats C1 de procédé.

Plus précisément, le courant **10** des condensats de procédé C1, le courant **17** des condensats C2 de CPU et un courant d'eau supplémentaire **19** prélevé sur l'apport extérieur d'eau déminéralisé **18** et chauffé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse dans l'échangeur de chaleur **8** sont réunis pour former un courant **20** contenant de l'eau et les impuretés contenues dans les deux courants de condensats C1 et C2. Le courant résultant **20** est traité dans le désaérateur **21** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans un des deux échangeurs de chaleur du module de refroidissement du gaz de synthèse **6b** et vaporisé contre les fumées **F** dans la zone de convection du module de reformage **4** formant ainsi le courant de vapeur impure **22**. Cette vapeur impure contenant les impuretés contenues dans les condensats C1 et C2 alimente le point de mélange **2**.

A côté de ce circuit de production de vapeur sale, le procédé de la figure met à disposition de la vapeur surchauffée de haute pureté pour les besoins propres du procédé et pour la production de vapeur d'exportation $H_2O(v)$. Ce second circuit de production de vapeur, différencié du circuit de vapeur impure fonctionne de la manière suivante. La deuxième partie **23** d'eau prélevée sur l'apport extérieur d'eau déminéralisée **18**, est chauffée contre le gaz de synthèse dans l'échangeur **8**, traité dans le désaérateur **24** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans le deuxième échangeur de chaleur du module **6b**, vaporisé dans la chaudière **6** formant ainsi le courant de vapeur **25**. Ce courant de vapeur de haute pureté traverse la zone de convection du reformeur où elle récupère un supplément de chaleur à partir des fumées **F**, elle est séparée en deux parties, l'une d'elles constitue la vapeur de haute pureté surchauffée d'export **26**, la seconde forme le flux de vapeur **27** envoyé au point de mélange **2**.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur,
- 5 comprenant au moins les étapes de
- a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,
 - b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde
 - 10 de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),
 - c) premier refroidissement du gaz de synthèse,
 - d) génération, par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c) d'un gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂,
 - 15 e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂ issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,
 - f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),
 - 20 g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,
 - h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une
 - 25 unité CPU produisant au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,
- ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé comprenant au moins les étapes de
- k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de
 - 30 préférence entre 1 et 2 bara,
 - k2) passage des condensats C1 dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1
 - k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de
5 vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur de haute pureté destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

10 v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un
15 courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de vapeur pour l'exportation,
caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de
20 condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

25 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la
30 désaération mais avant le pompage des condensats C1,

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération et le pompage mais avant le préchauffage des condensats C1,

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un lavage à l'eau étant réalisé sur le courant résiduaire gazeux du PSA, le courant liquide chargé en impuretés produit est recyclé dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1,

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel seule une partie de l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel toute l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

11. Installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

(ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

(iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂ produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

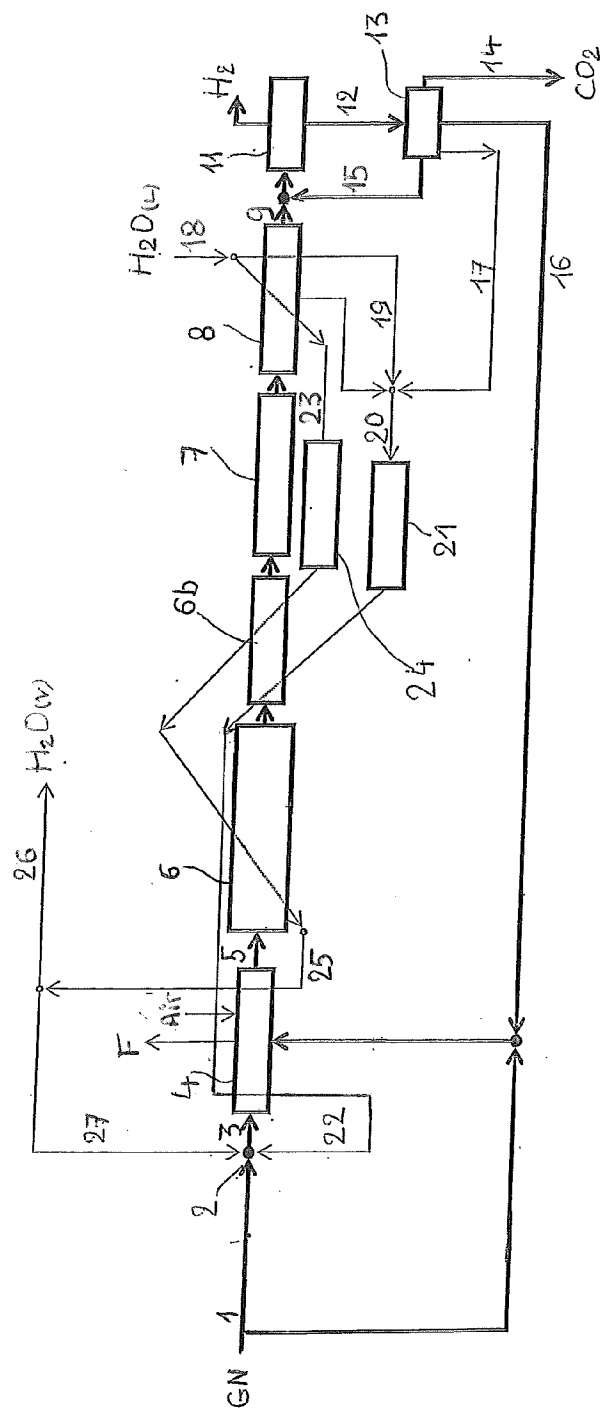
(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

- (vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,
- 5 (viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,
- ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins
- 10 (ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,
- (x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1
- (xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,
- 15 (xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.
- (xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C
- 20 de sorte à produire un courant de vapeur impure,
- (xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,
- ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :
- 25 (xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,
- (xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,
- (xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de
- 30 chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,
- (xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,
- (xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend aussi des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

5 **12.** Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

10 **13.** Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le
15 pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.



**Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons
using steam, combined with carbon dioxide capture and
steam production**

5 The present invention relates to hydrogen production with CO₂ capture.

More specifically, it relates to a process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using
10 steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, in particular steam reforming and also autothermal reforming, in which the hydrocarbons to be reformed are mixed with steam so as to produce the feedstock for the reforming, a synthesis gas is
15 generated, comprising essentially hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and also excess steam, residual methane, water and impurities; the synthesis gas produced is cooled, enriched with H₂ and CO₂ by converting CO with steam (shift reaction); the enriched
20 synthesis gas is cooled by indirect heat exchange with fluids from the process so as to produce a synthesis gas saturated with water and process condensates which are separated from the synthesis gas so as to be used in the process, the saturated synthesis gas being
25 treated by pressure swing adsorption so as to produce hydrogen and an offgas containing CO₂ which is captured in a CO₂-purification unit.

The process condensates - i.e. the condensates
30 resulting from the cooling of the synthesis gas at the outlet of the shift reactor - can be used in the process itself according to two modes.

- The first mode of use employs a condensate stripper; the process condensates are treated by steam
35 stripping in a column called a stripper, the steam loaded with impurities resulting therefrom being recycled with supplementary highly pure steam to the mixing point for the hydrocarbons with the steam,

while the purified condensates are used to produce highly pure steam via the process waste heat boiler both in order to provide the supplementary steam for the mixing point and to provide pure export steam.

- 5 • The second mode of use of the condensates does not call for steam stripping of the condensates; the process condensates are mixed with demineralized water as make-up, then are vaporized and then superheated in the waste heat boiler thus generating
- 10 impure steam for feeding the mixing point with process steam;
- according to a first variant, in which it is desired to produce highly pure export steam, said steam is treated in a circuit - distinct from the
- 15 circuit for production of impure steam - where demineralized water is vaporized, then the vapor is heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process). Part of it is sent
- 20 as a steam supplement to the mixing point and part of it is exported;
- according to a second variant, implemented in the case where the export steam may be impure steam, the process condensates are mixed with all the
- 25 demineralized water, jointly vaporized in the waste heat boiler, the steam being heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process); a part of the impure steam
- 30 generated is sent to the mixing point, the excess steam is exported.

The term "highly pure steam" as used in the description and in the claims means steam containing less than

35 50 ppmv of oxygen, 50 ppmv of carbon dioxide, 50 ppmv of methanol, 50 ppmv of amines and 50 ppmv of ammonia.

The term "process condensates" as used in the description and in the claims means the condensates made up of the aqueous phase obtained from the synthesis gas, during final cooling thereof at the end of the conversion (shift) step, and recovered by separation.

The invention applies in the context of steam reforming processes, in particular processes for steam methane reforming (SMR) by means of a reforming catalyst, and also in the case of processes coupling steam reforming and partial oxidation of hydrocarbons (autothermal reforming, or ATR, process). In this case, the hydrocarbons are mixed with steam, and then they are partially oxidized in a burner, thus producing the heat required for the reforming reaction at the same time as a gas poor in hydrogen; this first gas produced is then steam-reformed so as to provide more hydrogen and carbon monoxide. In these two cases, the steam reforming is carried out by means of a reforming catalyst.

The above steam reforming processes are used to produce synthesis gases from hydrocarbon-based gas feedstocks, the main reaction being the steam methane reforming reaction; in the case of feedstocks comprising hydrocarbons containing at least two carbon atoms, the reforming is preceded by a pre-reforming, which is itself also with steam, the essential function of which is to convert the hydrocarbons containing at least two carbon atoms into carbon monoxide, hydrogen and methane. The obtaining of synthesis gas (also called syngas) generally represents a first step in a final production which may be a production of hydrogen, of CO or of a H₂/CO mixture. Depending on the feedstock to be reformed, on the desired final production and on the operating conditions applied to this effect, the synthesis gases can have different compositions, but

are always in the form of a mixture containing mainly hydrogen (H_2) and carbon monoxide (CO) and in smaller proportions carbon dioxide (CO_2), but also unreacted methane (CH_4), excess steam and traces of various compounds, impurities initially present but also generated during the reforming, and essentially due to the presence of the catalyst.

For a final production of essentially hydrogen, the synthesis gas produced is then treated in at least one reactor where the CO conversion reaction takes place, termed "shift reactor", in which the carbon monoxide produced during the reforming is, under the action of steam present in the synthesis gas and in the presence of an appropriate catalyst, essentially converted into additional hydrogen and carbon dioxide.

An essential aspect of hydrogen production units is that they exhibit extensive energy integration allowing the use of the heat available in the hot fluids of the unit, in particular for producing steam, preheating reagents or preheating air.

Indeed, exiting the reformer at a very high temperature between 800 and $950^{\circ}C$, the synthesis gas must be cooled in order to be subsequently converted. It thus undergoes a first cooling to a temperature below $400^{\circ}C$, before being able to enter a shift reactor; the synthesis gas at the shift reactor outlet (or of the final shift reactor) again undergoes cooling to a temperature of between 20 and $60^{\circ}C$, suitable for the downstream treatment by adsorption and the steam present is partially condensed. The saturated synthesis gas is separated from the liquid phase resulting from the condensation which constitutes the "process condensates".

These process condensates which contain essentially water are recovered and reused to produce steam by means of the heat originating from the process. All or part of the steam thus produced, termed process steam, is mixed with the feedstock intended for producing the synthesis gas in the reformer. However, the process condensates also contain impurities dissolved in the water; some of these dissolved impurities were present in the streams feeding the reformer, others were produced during the reforming; they originate, however, predominantly from reactions in the shift reactor, and can be attributed to the presence of the catalyst. Among the impurities present in the process condensates, are thus carbon dioxide, methanol, aqueous ammonia and amines.

As indicated above, depending on the level of impurities in the process condensates and on the quality specifications that the steam intended for exportation must adhere to, several modes of use of these impure process condensates are possible.

The invention relates more particularly to the processes according to which the process condensates are not purified before vaporization. Thus, they are only deaerated, pumped, preheated, vaporized and then sent at least partially to the mixing point.

A second aspect - itself also essential - relating to the hydrogen production facilities concerns the capture of the CO₂ produced by these facilities. Indeed, while, during the previous decades, the carbon dioxide was simply separated from the hydrogen and generally sent into the atmosphere, the demonstration of global warming and of the role that it plays therein has led to ensuring that the CO₂ jointly produced with the hydrogen is captured.

An industrial-scale hydrogen production facility represents an important source of CO₂ emissions, and improving both the design and the operation thereof for the purpose of reducing CO₂ emissions of human origin in the atmosphere has thus become essential for hydrogen producers. Consequently, processes and technologies have been developed for capturing carbon dioxide in order both to reduce CO₂ emissions and to improve hydrogen production facilities, in terms of cost and of performance.

The carbon dioxide emissions of hydrogen production facilities can be reduced using several different separation techniques in order to extract the CO₂ contained in the flue gases, the syngas or the residual gases resulting from the process. The CO₂ thus captured can subsequently be compressed, transported and sequestered in underground storage reservoirs, used for enhanced oil recovery or for industrial or consumption purposes.

The techniques developed for carbon dioxide capture use essentially cryogenic, membrane, or physical and/or chemical adsorption or absorption processes; the choice of the technology depends in particular on the composition of the gas subjected to the capture, but also on the costs of the electricity and the steam, on the investments costs and on the (carbon) taxes applied.

Hydrogen is widely used industrially and in particular by the oil and refining industry for various processes. During steam reforming, the hydrocarbon feedstock is a gaseous feedstock, generally natural gas or a mixture of light hydrocarbons, the main constituent of which is methane. In the remainder of the description, in the interests of simplicity, the example of natural gas (GN) will be mentioned. The feedstock generally

undergoes a pretreatment intended to remove the sulphides present so as to not poison the catalysts that will be used during the reforming. The strongly endothermic reforming reaction takes place at high temperature and at high pressure (800 to 950°C and 13.5 to 55 bar(a)). The heat required for the methane reforming reaction is supplied:

- in the case of reforming of steam methane reforming (SMR) type, by the combustion of combustible gas - feed natural gas and residual gas from the process (generally derived from a PSA residual gas) essentially - with air in the combustion zone thus producing flue gases at very high temperature;
- in the case of autothermal reforming (ATR) by partial oxidation of the feedstock - in this case, the PSA residual gas is conventionally burnt to produce steam in a dedicated boiler.

The syngas resulting from the reforming is itself also very hot, and a part of the available heat is used to heat waste heat boiler water in order to produce steam.

The syngas cooled a first time can be sent to a reactor so as to produce additional hydrogen from the conversion, in the presence of water, of the CO to CO₂. This reactor is termed a "shift reactor" (also known as WGS reactor, WGS being the abbreviation for water gas shift). Following this step of the process, the CO₂ content of the syngas downstream of the WGS reactor increases, together with its H₂ content.

The syngas enriched with H₂ and CO₂ (and depleted of CO) is usually treated by pressure swing adsorption in an H₂ PSA unit so as to produce a gaseous stream of substantially pure hydrogen.

At the same time as almost pure hydrogen, the H₂ PSA unit produces a PSA offgas which contains the CO₂

contained in the synthesis gas feeding the PSA unit, and also the methane which did not react during the reforming, CO which did not react during the conversion step and a part of the hydrogen feeding the PSA unit.

- 5 Because of the presence of gases with high calorific values (methane, carbon monoxide and hydrogen), the PSA offgas is usually sent as fuel to the burners of the SMR or of the dedicated boiler in the case of an ATR.
- 10 The PSA offgas is the gaseous stream richest in CO₂ of the process described above (typically 40-55% in the absence of capture upstream); the offgas is available at a pressure below 2 bar(a). By virtue of this relatively high CO₂ content, the cryogenic CO₂ capture
- 15 solution may be applied to the PSA offgas.

Cryogenic CO₂ capture (CPU) calls for the partial condensation and/or the distillation of the CO₂ contained in the CO₂-rich gaseous stream in a cryogenic

20 purification unit (CPU). It should be noted that, since the partial condensation is carried out under pressure, the literature also makes reference to the purification/compression duality as a replacement for the purification/cryogenics duality for the same

25 abbreviation CPU, and the same operation. The gas, after drying and compression to a pressure between 20 and 100 bar(a), is cooled to a temperature close to that of the triple point of CO₂ (approximately -56°C). Under these temperature and pressure conditions, it

30 will partially condense, the liquid phase being particularly enriched with CO₂ and the gas phase with non-condensable gases. The liquid obtained can then be distilled so as to achieve CO₂ purities greater than 99%.

35

A process of CO₂ capture by CPU - applied to the PSA offgas - operates according to the following scheme: the gaseous stream of offgas is compressed and dried

such that its pressure is between approximately 20 and 100 bar(a), then it undergoes one or more successive condensation/separation steps in the CPU unit so as to produce a liquid stream enriched with CO₂ and a gas stream (capture offgas) enriched with hydrogen and with other constituents lighter than CO₂ and therefore non-condensable under the operating conditions, in particular CH₄, H₂ and CO. The condensation/separation steps can be supplemented by membrane separation steps.

During the compression step preceding the drying step, the water contained in the offgas will partially condense with a part of the water-soluble impurities contained in the gas. The pressure during the drying step is between 1 and 50 bar(a), the pressure of the condensates formed is consequently between approximately 1 and 50 bar(a). Formed in the CPU unit, they are denoted "CPU condensates" in the description and in the claims. The CPU condensates are separated prior to the separation/condensation of the CO₂ and are discharged as waste water to a treatment plant which may be a waste water treatment plant of the industrial site where the CPU is installed, but will more commonly be a dedicated treatment plant; in the absence of waste water treatment plant available for treating these additional condensates, or if the plant already present is not capable of treating the CPU condensates owing to their composition. In particular, the presence of methanol in the CPU condensates is very bothersome, since it is a powerful bactericide which limits or even makes impossible a treatment by bacterial degradation commonly used for waste water treatment. A facility for treatment of condensates of this type is relatively expensive since it is difficult to implement, more particularly owing to the presence of methanol in the condensates.

It is therefore desirable to use a technique for treating these condensates which is more economical and especially less sensitive to methanol content. The solution according to the invention consists in
5 integrating the treatment of the condensates coming from the CPU into the hydrogen production process; more specifically, it will involve, according to the invention, combining the treatment of the CPU condensates with that of the process condensates
10 resulting from the cooling of the synthesis gas as described above.

This solution, integrated into the process, also has advantageous adaptations and variants according to the
15 situations; it is thus that:

- the total number of pieces of condensate treatment equipment is not increased - no equipment for treatment of the CPU condensates before discharge - the investments costs are therefore reduced, as is
20 the ground occupancy of the facility;
- since the condensates of the CPU are recycled to the reforming zone, the make-up of demineralized water required by the hydrogen production unit is decreased accordingly;
- 25 • the compounds present in the condensates and which can be incorporated into the feedstock are sent with the steam to the reforming. They are then eliminated and participate in the hydrogen production.

30 For this, the main subject of the invention is a process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least the steps of

- 35 a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,

- b) generating, by reforming, a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
- 5 c) first cooling of the synthesis gas,
- d) generating a synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 by steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c),
- 10 e) cooling the synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below $60^\circ C$ and preferably below or equal to $40^\circ C$, so as to produce a
- 15 saturated synthesis gas and condensates C1,
- f) separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from e),
- g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen
- 20 purification by pressure swing adsorption, so as to produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO_2 ,
- h) treating the stream of PSA offgas resulting
- 25 from step g) in a CPU unit producing at least one stream of purified CO_2 and at least one stream of non-condensables,
- and also steps of treating all or part of the condensates C1 resulting from the process, alone or as
- 30 a mixture with make-up demineralized water, comprising at least the steps of:
- k1) reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 or 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),
- 35 k2) passing the reduced-pressure condensates C1 through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,

k3)pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),
k4)preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,
k5)vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,
k6)recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,
and also steps of producing steam intended for export, comprising at least the steps of:
v1)feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,
v2)preheating the water,
v3)vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam,
v4)recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,
v5)making the remaining steam available for export,
characterized in that the treatment step h) also produces at least one stream of condensates C2, and the condensates C2 are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the condensates C1.

In this way, the residual impurities present in the condensates C2 of the CPU are mixed in the steam with those of the process condensates C1, and are recovered as reforming feedstock.

In accordance with other advantageous characteristics of the invention, the latter may exhibit one or more of the variants which are described hereinafter.

- 5 According to their pressure and their temperature, the condensates C2 from the CPU are added to the process condensates C1 upstream of the vaporizing of the condensates, in various locations, after having undergone, if required, heating and/or pumping and/or
- 10 deaeration steps, via the means for pumping, heating or deaerating the process condensates C1 or via dedicated means. Indeed, the pressure of the condensates C2 depends on the pressure of the gas treated by the CPU. Thus, advantageously:
- 15 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of
- 20 said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for
- 25 preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;
- the condensates C2 can be pumped at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure
- 30 of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before pumping of said
- 35 condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operating of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able

to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;

- the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct operation of the unit;
- the condensates C2 can be pumped, preheated at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct functioning of the unit;
- the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the pump for the condensates C1 and the exchanger for

preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- 5 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1
10 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 15 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for
20 preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 25 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for
30 preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 35 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature

sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- 5 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said
10 condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct functioning of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 15 • the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of
20 said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 25 • the condensates C2 can be pumped, preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping
30 of said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2.

35 According to one advantageous variant of the process, when a column for washing with water - operating at a pressure of between 1 and 100 bar(a) - is used to wash the PSA offgas stream, it will be possible to recover

the impurity-loaded liquid at the bottom of this column and to recycle it, with the condensates C2 of the CPU, into the circuit for vaporizing the condensates C1. This step of washing the PSA offgas with water is added
5 in particular when a large reduction in methanol and in ammonia is desirable in the CPU.

If a high purity regarding the export steam is required, the demineralized water is not mixed entirely
10 with the condensates C1 and C2, and the export steam is entirely produced from demineralized water in a dedicated circuit, while at least one part of the steam intended for the mixing point is produced in a circuit distinct from the highly pure steam circuit, from the
15 condensates C1 and C2.

If a low purity regarding the export steam is sufficient, all of the demineralized water is mixed with the condensates C1 and C2, such that the export
20 steam, like the steam intended for the mixing point, is produced from the mixture of the condensates C1, the condensates C2 and the demineralized water.

According to another aspect of this invention, the
25 latter relates to a facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least:

(i) means for mixing the hydrocarbons to be
30 reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,

(ii) a reformer for the reforming of a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual
35 methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),

(iii) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas,

(iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii),

5 (v) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C, preferably below or equal to 40°C, so as to produce a saturated synthesis gas and
10 condensates C1,

(vi) a separator for separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v),

(vii) a unit for hydrogen purification by pressure
15 swing adsorption for treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂,

20 (viii) a CPU unit for treating the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,
and also means for treating all or part of the
25 condensates C1 from the separator (vi) and comprising at least

(ix) a valve for reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 and 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),

30 (x) a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,

(xi) a pump for pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),

35 (xii) a heat exchanger for preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,

(xiii) a heat exchanger for vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

5 (xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed, and also means for producing steam intended for export, comprising a steam production circuit, and also at
10 least:

(xv) means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

(xvi) a heat exchanger for preheating the water,

15 (xvii) a heat exchanger for vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler, preferably between 220 and 280°C, so as to produce a stream of steam,

20 (xviii) means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

(xix) means for making steam available for export, characterized in that, since the CPU unit also produces
25 at least one stream of condensates C2, the facility also comprises means for recovering and recycling the condensates C2 so as to be treated together with condensates C1.

30 Advantageously, the facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, also comprises means for mixing the condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the
35 condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the mixing thereof with the condensates C1.

According to another variant, the facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, comprises means for preheating the condensates C2, means for mixing the preheated condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the condensates C1.

10

Other characteristics and advantages of the invention will emerge on reading the description which follows. One embodiment of the invention is represented therein in the single figure, and described hereinafter by way of nonlimiting example.

15

The figure thus presents a scheme for a process for producing hydrogen according to the invention with separate productions of steams of distinct qualities in two distinct circuits.

20

A stream **1** of natural gas (GN) is sent to the mixing point **2** so as to be mixed there with two streams of steam **22** and **27** produced in the process. The mode of production of these two streams of steam will be described subsequently. The stream **3** resulting from the mixing constitutes the feedstock feeding a steam methane reforming (SMR) module **4**, the gas produced **5** is a synthesis gas comprising essentially hydrogen H_2 and CO, but also CO_2 , CH_4 , water and impurities; the gas **5** is cooled by heat exchange with water, first in the waste heat boiler **6** where the water is vaporized and then via a cooling module **6b** comprising two heat exchangers in parallel, then feeds the conversion module **7**, thus producing a synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 and depleted of CO compared with the gas **5** produced by reforming, and also containing additional impurities generated during the conversion - of about

35

65% to 85% of H₂, 11% to 22% of CO₂, 0.5% to 6% of unconverted CO and 3% to 10% of CH₄.

The synthesis gas is then cooled in **8** by heat exchange
5 against water, in particular against demineralized water **18**, to a temperature below or equal to 60°C, more generally below or equal to 40°C, allowing partial condensation of the water present in the synthesis gas and also of certain condensable impurities. The
10 saturated synthesis gas **9** is separated from the liquid fraction **10** consisting of the impure process condensates C1 (i.e. loaded with impurities entrained with the water).

15 The synthesis gas **9** is then sent at **11** to the H₂ PSA unit which produces at least one gaseous stream of highly pure (greater than 99%) hydrogen, and also a residual gas **12** which for its part contains all the carbon dioxide, the vast majority of the unconverted
20 methane and of the unconverted carbon monoxide, and a large part of the nitrogen and hydrogen, the quality of which depends on the yield from the H₂ PSA.

The residual gas **12** is sent at **13** to a CPU unit for
25 separation of the CO₂, the CPU unit producing at least one stream **14** of CO₂, a gaseous stream **15** rich in hydrogen H₂ which is recycled so as to feed the H₂ PSA in order to recover the hydrogen contained and to thus improve the overall hydrogen yield of the facility, a
30 stream **16** of non-condensables comprising methane, hydrogen, carbon monoxide, non-condensed carbon dioxide, nitrogen and water, constituting the CPU offgas which is recycled as reforming fuel to the reforming module **4**, and a liquid stream **17** made up of
35 the CPU condensates C2; produced in the CPU unit, at least partly at the compression/drying stage which precedes the first CO₂ condensation step, these CPU condensates (condensates C2) contain predominantly

water and also dissolved impurities, for instance methanol, aqueous ammonia and amines. By application of the process of the invention, the condensates C2 are recycled so as to be treated with the process
5 condensates C1.

More specifically, the stream **10** of the process condensates C1, the stream **17** of the CPU condensates C2 and an additional stream of water **19** taken from the
10 external supply of demineralized water **18** and heated by heat exchange with the synthesis gas in the heat exchanger **8** are combined so as to form a stream **20** containing water and the impurities contained in the two streams of condensates C1 and C2. The resulting
15 stream **20** is treated in the deaerator **21** then heated by heat exchange against the synthesis gas in one of the two heat exchangers of the synthesis gas cooling module **6b** and vaporized against the flue gases **F** in the convection zone of the reforming module **4**, thus forming
20 the stream of impure steam **22**. This impure steam containing the impurities contained in the condensates C1 and C2 feeds the mixing point **2**.

Alongside this circuit for producing dirty steam, the
25 process of the figure makes available highly pure superheated steam for the specific needs of the process and for the production of export steam $H_2O(v)$. This second steam production circuit, distinguished from the impure steam circuit, operates in the following way.
30 The second part **23** of water taken from the external supply of demineralized water **18** is heated against the synthesis gas in the exchanger **8**, treated in the deaerator **24**, then heated by heat exchange against the synthesis gas in the second heat exchanger of the
35 module **6b**, and vaporized in the boiler **6**, thus forming the stream of steam **25**. This stream of highly pure steam passes through the convection zone of the reformer where it recovers additional heat from the

flue gases **F**; it is separated into two parts, one of them constitutes the superheated highly pure export steam **26**, the second forms the stream of steam **27** sent to the mixing point **2**.

CLAIMS

1. A process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least the steps of
- 5 a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,
- b) generating, by reforming, a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
- 10 c) first cooling of the synthesis gas,
- d) generating a synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ by steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c),
- 15 e) cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C and preferably below or equal to 40°C, so as to produce a saturated synthesis gas and condensates C1,
- 20 f) separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from e),
- 25 g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption, so as to produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂,
- 30 h) treating the stream of PSA offgas resulting from step g) in a CPU unit producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,
- 35 and also steps of treating all or part of the condensates C1 resulting from the process, comprising at least the steps of

k1) reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 or 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),

5 k2) passing the condensates C1 through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,

k3) pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),

10 k4) preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,

k5) vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably
15 between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

k6) recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed, and also steps of producing highly pure steam intended
20 for export, comprising at least the steps of:

v1) feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

v2) preheating the water,

25 v3) vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam,

v4) recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

30 v5) making steam available for export, characterized in that the treatment step h) also produces at least one stream of condensates C2, and the condensates C2 are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the
35 condensates C1.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the condensates C2 - having been previously pumped if

required - are mixed with the condensates C1 before the deaeration of the condensates C1.

3. The process as claimed in claim 1, wherein the
5 condensates C2 - having been previously pumped if
required - are preheated and then mixed with the
condensates C1 before the deaeration of the condensates
C1.

10 4. The process as claimed in claim 1, wherein the
condensates C2 - having been previously pumped if
required - are mixed with the condensates C1 after the
deaeration but before the pumping of the condensates
C1.

15 5. The process as claimed in claim 1, wherein the
condensates C2 - having been previously pumped if
required - are mixed with the condensates C1 after the
deaeration and the pumping but before the preheating of
20 the condensates C1.

6. The process as claimed in claim 1, wherein the
condensates C2 - having been previously pumped if
required - are mixed with the condensates C1 after the
25 preheating of the condensates C1.

7. The process as claimed in claim 1, wherein the
condensates C2 - having been previously pumped if
required - are preheated and then mixed with the
30 condensates C1 after the preheating of the condensates
C1.

8. The process as claimed in one of the preceding
claims, wherein, since washing with water is carried
35 out on the PSA offgas stream, the impurity-loaded
liquid stream produced is recycled into the process
upstream of step k5) of vaporizing the condensates C1.

9. The process as claimed in one of claims 1 to 8, wherein only a part of the demineralized water of step v1) is mixed with the condensates C1.

5 10. The process as claimed in one of claims 1 to 8, wherein all the demineralized water of step v1) is mixed with the condensates C1.

11. A facility for producing hydrogen by reforming
10 hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least:

(i) means for mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,

15 (ii) a reformer for the production of a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),

20 (iii) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas,

(iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii),

25 (v) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C, preferably below or equal to
30 40°C, so as to produce a saturated synthesis gas and condensates C1,

(vi) a separator for separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v),

35 (vii) a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption for treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at

least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂,

(viii) a CPU unit for treating the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,

and also means for treating all or part of the condensates C1 from the separator (vi) and comprising at least

(ix) a valve for reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 and 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),

(x) a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,

(xi) a pump for pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),

(xii) a heat exchanger for preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,

(xiii) a heat exchanger for vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

(xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed, and also means for producing steam intended for export, comprising a steam production circuit, and also at least:

(xv) means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

(xvi) a heat exchanger for preheating the water,

(xvii) a heat exchanger for vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating

from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam,

(xviii) means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

(xix) means for making steam available for export, characterized in that, since the CPU unit also produces at least one stream of condensates C2, the facility also comprises means for recovering and recycling the condensates C2 so as to be treated together with condensates C1.

12. The facility as claimed in claim 11 for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, capturing carbon dioxide and producing steam comprising means for mixing the condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the mixing thereof with the condensates C1.

13. The facility as claimed in claim 11 for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, capturing carbon dioxide and producing steam comprising means for preheating the condensates C2, means for mixing the preheated condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the condensates C1.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		
<p>The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.</p> <p>This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.</p>			

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐	Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)
--------------------------	---

Inventor Information:

Inventor 1					Remove
Legal Name					
Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix	
	Arthur		DARDE		
Residence Information (Select One) ☐ US Residency ☒ Non US Residency ☐ Active US Military Service					
City	Paris	Country of Residence i	FR		
Mailing Address of Inventor:					
Address 1		Attn: IPD, 22nd Floor			
Address 2		2700 Post Oak Blvd., Suite 325			
City	Houston	State/Province	TX		
Postal Code	77056	Country i	US		
Inventor 2					Remove
Legal Name					
Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix	
	Mathieu		LECLERC		
Residence Information (Select One) ☐ US Residency ☒ Non US Residency ☐ Active US Military Service					
City	Paris	Country of Residence i	FR		
Mailing Address of Inventor:					
Address 1		Attn: IPD, 22nd Floor			
Address 2		2700 Post Oak Blvd., Suite 325			
City	Houston	State/Province	TX		
Postal Code	77056	Country i	US		
Inventor 3					Remove
Legal Name					

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Thomas		MOREL	
Residence Information (Select One) ☐ US Residency ☒ Non US Residency ☐ Active US Military Service				
City	Noisy Le Grand	Country of Residence i	FR	

Mailing Address of Inventor:				
Address 1	Attn: IPD, 22nd Floor			
Address 2	2700 Post Oak Blvd., Suite 325			
City	Houston	State/Province	TX	
Postal Code	77056	Country i	US	
All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the Add button. <div style="float: right; border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Add</div>				

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below. For further information see 37 CFR 1.33(a).			
☐ An Address is being provided for the correspondence information of this application.			
Customer Number	40582		
Email Address	IP-USOffice@airliquide.com	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Add Email</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Remove Email</div>

Application Information:

Title of the Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		
Attorney Docket Number	Serie 9400	Small Entity Status Claimed	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	1	Suggested Figure for Publication (if any)	

Filing By Reference :

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		

Publication Information:

☐	Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)
☐	Request Not to Publish. I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application has not and will not be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32). Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.											
<table border="1"> <tr> <td>Please Select One:</td> <td>☒ Customer Number</td> <td>☐ US Patent Practitioner</td> <td>☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)</td> </tr> <tr> <td>Customer Number</td> <td colspan="3">40582</td> </tr> </table>				Please Select One:	☒ Customer Number	☐ US Patent Practitioner	☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)	Customer Number	40582		
Please Select One:	☒ Customer Number	☐ US Patent Practitioner	☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)								
Customer Number	40582										

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.

When referring to the current application, please leave the application number blank.

Prior Application Status	Pending	Remove	
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	a 371 of international	PCT/FR2013/052613	2013-10-31
Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the Add button.			

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(d). When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)ⁱ the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(h)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove			
Application Number	Country ⁱ	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code ⁱ (if applicable)
1262002	FR	2012-12-13	

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button.

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.

NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Authorization to Permit Access:

☒ Authorization to Permit Access to the Instant Application by the Participating Offices

If checked, the undersigned hereby grants the USPTO authority to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the World Intellectual Property Office (WIPO), and any other intellectual property offices in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed access to the instant patent application. See 37 CFR 1.14(c) and (h). This box should not be checked if the applicant does not wish the EPO, JPO, KIPO, WIPO, or other intellectual property office in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed to have access to the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(h)(3), access will be provided to a copy of the instant patent application with respect to: 1) the instant patent application-as-filed; 2) any foreign application to which the instant patent application claims priority under 35 U.S.C. 119(a)-(d) if a copy of the foreign application that satisfies the certified copy requirement of 37 CFR 1.55 has been filed in the instant patent application; and 3) any U.S. application-as-filed from which benefit is sought in the instant patent application.

In accordance with 37 CFR 1.14(c), access may be provided to information concerning the date of filing this Authorization.

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		

Applicant 1			
<p>If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.</p> <p style="text-align: right;"><input type="button" value="Clear"/></p>			
☒ Assignee		☐ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	☐ Joint Inventor
☐ Person to whom the inventor is obligated to assign.		☐ Person who shows sufficient proprietary interest	
If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:			
Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor : <input type="text"/>			
If the Applicant is an Organization check here. ☒			
Organization Name	L'Air Liquide, Societe Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédes Georges Claude		
Mailing Address Information:			
Address 1	75 Quai d'Orsay		
Address 2			
City	Paris	State/Province	
Country	FR	Postal Code	75007
Phone Number		Fax Number	
Email Address			
Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button.			

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

<p>Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.</p>	
Assignee 1	
<p>Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.</p>	
<p>If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ☐</p>	

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	Serie 9400
		Application Number	
Title of Invention	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix

Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:

Address 1			
Address 2			
City		State/Province	
Country ⁱ		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee or Non-Applicant Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button.

Signature:

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications					
Signature	/Justin K. Murray/			Date (YYYY-MM-DD)	2015-06-10
First Name	Justin K.	Last Name	Murray	Registration Number	57995
Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button.					

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of invention	Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production
--------------------	--

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

☐

The attached application, or

☒

United States application or PCT international application number PCT/FR2013/052613

filed on October 31, 2013

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

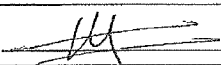
WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: MOREL Thomas

Date (Optional): March 30th 2015

Signature: 

Note: An application data sheet (PTO/AIA/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form. Use an additional PTO/SB/AIA01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

**DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN
APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)**

Title of Invention	Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production
-----------------------	---

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to: ☐ The attached application, or
☒ United States application or PCT International application number PCT/FR2013/052613
filed on October 31, 2013

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

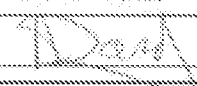
I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001
by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identify them. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

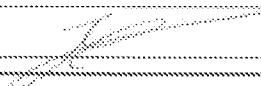
Inventor: DARDE Arthur Date (Optional): 25/03/15
Signature: 

Note: An application data sheet (PTO/AIA/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form.
Use an additional PTO/SB/AIA01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention	Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production		
As the below named inventor, I hereby declare that:			
This declaration is directed to:			
☐ The attached application, or ☒ United States application or PCT international application number <u>PCT/FR2013/062613</u> filed on <u>October 31, 2013</u>			
The above-identified application was made or authorized to be made by me.			
I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.			
I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.			
WARNING:			
Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.			
LEGAL NAME OF INVENTOR			
Inventor: <u>LECLERC Mathieu</u>		Date (Optional): <u>7/5/2015</u>	
Signature: 			
Note: An application data sheet (PTO/AIA/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form. Use an additional PTO/SB/AIA/01 form for each additional inventor.			

This collection of information is required by 35 U.S.C. 119 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No.: Not yet assigned

Applicants: Thomas MOREL
Arthur DARDE
Mathieu LECLERC

Filed Internationally: October 31, 2013

US National: Herewith

Title: Method for Producing Hydrogen by Reforming Hydrocarbons using
Steam, Combined with Carbon Dioxide Capture and Steam
Producing

TC/A.U: Unknown

Examiner: Unknown

Docket No.: Serie 9400

Customer No.: 40582

PRELIMINARY AMENDMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Prior to an examination of the merits of the above-identified U.S. patent application under 37 C.F.R. § 1.115, please first amend the application as follows:

Amendments to the Claims begin on page 2 of this paper.

Amendments to the Abstract begin on page 7 of this paper.

Remarks begin on page 8 of this paper.

An Appendix including the **Abstract** is attached following page 8 of this paper.

Amendments to the Claims

This listing of claims will replace the originally filed claims in the application.

Listing of Claims:

1-13 (Cancelled).

14. **(New)** A process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, the process comprising the steps of:

a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce a feedstock for reforming;

b) reforming the feedstock under conditions effective to produce a synthesis gas comprising hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from feedstock;

c) cooling the synthesis gas;

d) generating a synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ by steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c);

e) cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C, so as to produce a saturated synthesis gas and a first condensates;

f) separating the first condensates from the saturated synthesis gas resulting from e);

g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption, so as to produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂;

h) treating the stream of PSA offgas resulting from step g) in a cryogenic purification unit (CPU) unit producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,

i) treating all or part of the first condensates resulting from the process, wherein step i) further comprises the steps of:

k1) reducing the pressure of the first condensates to a pressure of between 1 and 5 bar(a);

k2) passing the first condensates through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the first condensates;

k3) pumping the first condensates at a pressure between 15 and 90 bar(a);

k4) preheating the first condensates under pressure at a temperature between 150 and 290°C;

k5) vaporizing the first condensates under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, so as to produce a stream of impure steam;

k6) recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; and

j) producing highly pure steam intended for export, wherein step j) further comprises the steps of:

v1) feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the first condensates;

v2) preheating the water,

v3) vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam;

v4) recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed;

v5) making steam available for export;

wherein treatment step h) also produces at least one stream of second condensates, and the second condensates are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the first condensates.

15. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates – having been previously pumped if required – are mixed with the first condensates before the deaeration of the first condensates.

16. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates – having been previously pumped if required – are preheated and then mixed with the first condensates before the deaeration of the first condensates.
17. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates – having been previously pumped if required – are mixed with the first condensates after the deaeration but before the pumping of the first condensates.
18. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates – having been previously pumped if required – are mixed with the first condensates after the deaeration and the pumping but before the preheating of the first condensates.
19. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates - having been previously pumped if required – are mixed with the first condensates after the preheating of the first condensates.
20. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein the second condensates – having been previously pumped if required – are preheated and then mixed with the first condensates after the preheating of the first condensates.
21. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein, since washing with water is carried out on the PSA offgas stream, the impurity-loaded liquid stream produced is recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the first condensates.
22. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein only a part of the demineralized water of step v1) is mixed with the first condensates.
23. **(New)** The process as claimed in Claim 14, wherein all the demineralized water of step v1) is mixed with the first condensates.

24. **(New)** A facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, the facility comprising:

(i) means for mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming;

(ii) a reformer for the production of a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a);

(iii) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas;

(iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii);

(v) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C, so as to produce a saturated synthesis gas and the first condensates;

(vi) a separator for separating the first condensates from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v);

(vii) a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption for treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂;

(viii) a cryogenic purification unit (CPU) unit for treating the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream of non-condensables,

and also means for treating all or part of the first condensates from the separator (vi) and comprising at least

(ix) a valve for reducing the pressure of the first condensates to a pressure of between 1 and 5 bar(a);

(x) a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the first condensates;

(xi) a pump for pumping the first condensates at a pressure of between 15 and 90 bar(a);

(xii) a heat exchanger for preheating the first condensates under pressure at a temperature of between 150 and 290°C;

(xiii) a heat exchanger for vaporizing the first condensates under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, so as to produce a stream of impure steam;

(xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; and

means for producing steam intended for export, comprising a steam production circuit, and at least:

(xv) means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the first condensates;

(xvi) a heat exchanger for preheating the water;

(xvii) a heat exchanger for vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam;

(xviii) means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed; and

(xix) means for making steam available for export;

wherein since the CPU unit also produces at least one stream of second condensates, the facility also comprises means for recovering and recycling the second condensates so as to be treated together with the first condensates.

25. **(New)** The facility as claimed in Claim 24, further comprising means for mixing the second condensates with the first condensates placed before the deaerator of the first condensates, and also, if required, a pump for pumping the second condensates prior to the mixing thereof with the first condensates.

26. **(New)** The facility as claimed in Claim 24, further comprising means for preheating the second condensates, means for mixing the preheated condensates C2 with the first condensates placed before the deaerator of the first condensates, and also, if required, a pump for pumping the second condensates prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the first condensates.

Amendments to the Abstract

Please replace the subtitle of the Abstract as follows:

Abstract of the Disclosure

Attachment: Replacement Sheet

REMARKS

Prior to the initial examination of the present application, Applicants wish to have this amendment entered. While adding no new subject matter to the application, Applicants have converted the European style of multiple dependent claims to the U.S. format of single dependency.

Given the above amendments to the claims and the comments herein, Applicants respectfully request notice of allowance of all pending claims at the earliest convenience. However, should the Examiner envision further rejection or comment, he is invited to telephone the undersigned.

Respectfully submitted,

/Justin K. Murray/

Justin K. Murray
Registration No. 57,995

Date: **June 10, 2015**

Air Liquide USA LLC
Intellectual Property Department
2700 Post Oak Blvd., Suite 325
Houston, TX 77056
(713) 624-8833 Phone
(713) 624-8950 Fax

Abstract of the Disclosure

A method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, which involves mixing the hydrocarbons to be reformed with steam in order to produce a feedstock for reforming, generating a syngas; the syngas produced is cooled, enriched with H₂ and CO₂, and then cooled; the condensates of the method are separated from the syngas in order to be used in the method, the saturated syngas being treated by adsorption with pressure modulation so as to produce hydrogen and a gaseous effluent containing CO₂ that is captured in a CPU unit. The condensates from the cooling of the syngas at the outlet of the shift reactor are used in the method for producing impure steam supplying the mixing point; the CPU unit also produces CPU condensates that are recycled to be treated jointly with the condensates of the method.

**Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam,
combined with carbon dioxide capture and steam production**

Cross Reference to Related Applications

5 This application is a § 371 of International PCT Application PCT/FR2013/052613,
filed October 31, 2013, which claims the benefit of FR1262002, filed December
13, 2012, both of which are herein incorporated by reference in their entireties.

Technical Field of the Invention

10 The present invention relates to hydrogen production with CO₂ capture.

Summary of the Invention

15 ~~In one embodiment, the invention~~ More specifically, it relates to a process for
producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with
carbon dioxide capture and steam production, in particular steam reforming and
also autothermal reforming, in which the hydrocarbons to be reformed are mixed
with steam so as to produce the feedstock for the reforming, a synthesis gas is
generated, comprising essentially hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and
also excess steam, residual methane, water and impurities; the synthesis gas
20 produced is cooled, enriched with H₂ and CO₂ by converting CO with steam (shift
reaction); the enriched synthesis gas is cooled by indirect heat exchange with fluids
from the process so as to produce a synthesis gas saturated with water and process
condensates which are separated from the synthesis gas so as to be used in the
process, the saturated synthesis gas being treated by pressure swing adsorption so
25 as to produce hydrogen and an offgas containing CO₂ which is captured in a CO₂-
purification unit.

30 The process condensates – i.e. the condensates resulting from the cooling of the
synthesis gas at the outlet of the shift reactor – can be used in the process itself
according to two modes.

- The first mode of use employs a condensate stripper; the process condensates
are treated by steam stripping in a column called a stripper, the steam loaded
with impurities resulting therefrom being recycled with supplementary highly
pure steam to the mixing point for the hydrocarbons with the steam, while the
35 purified condensates are used to produce highly pure steam via the process
waste heat boiler both in order to provide the supplementary steam for the
mixing point and to provide pure export steam.

- The second mode of use of the condensates does not call for steam stripping of the condensates; the process condensates are mixed with demineralized water as make-up, then are vaporized and then superheated in the waste heat boiler thus generating impure steam for feeding the mixing point with process steam;
 - 5 - according to a first variant, in which it is desired to produce highly pure export steam, said steam is treated in a circuit – distinct from the circuit for production of impure steam – where demineralized water is vaporized, then the vapor is heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process). Part of it is sent as a steam supplement to the mixing point and part of it is exported;
 - 10 - according to a second variant, implemented in the case where the export steam may be impure steam, the process condensates are mixed with all the demineralized water, jointly vaporized in the waste heat boiler, the steam being heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process); a part of the impure steam generated is sent to the mixing point, the excess steam is exported.
 - 15
- 20 The term “highly pure steam” as used in the description and in the claims means steam containing less than 50 ppmv of oxygen, 50 ppmv of carbon dioxide, 50 ppmv of methanol, 50 ppmv of amines and 50 ppmv of ammonia.

25 The term “process condensates” as used in the description and in the claims means the condensates made up of the aqueous phase obtained from the synthesis gas, during final cooling thereof at the end of the conversion (shift) step, and recovered by separation.

30 Certain embodiments of (The invention ~~applies~~ apply in the context of steam reforming processes, in particular processes for steam methane reforming (SMR) by means of a reforming catalyst, and also in the case of processes coupling steam reforming and partial oxidation of hydrocarbons (autothermal reforming, or ATR, process). In this case, the hydrocarbons are mixed with steam, and then they are partially oxidized in a burner, thus producing the heat required for the reforming reaction at the same time as a gas poor in hydrogen; this first gas produced is then steam-reformed so as to provide more hydrogen and carbon monoxide. In these two cases, the steam reforming is carried out by means of a reforming catalyst.

35

The above steam reforming processes are used to produce synthesis gases from hydrocarbon-based gas feedstocks, the main reaction being the steam methane reforming reaction; in the case of feedstocks comprising hydrocarbons containing at least two carbon atoms, the reforming is preceded by a pre-reforming, which is itself also with steam, the essential function of which is to convert the hydrocarbons containing at least two carbon atoms into carbon monoxide, hydrogen and methane. The obtaining of synthesis gas (also called syngas) generally represents a first step in a final production which may be a production of hydrogen, of CO or of a H₂/CO mixture. Depending on the feedstock to be reformed, on the desired final production and on the operating conditions applied to this effect, the synthesis gases can have different compositions, but are always in the form of a mixture containing mainly hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO) and in smaller proportions carbon dioxide (CO₂), but also unreacted methane (CH₄), excess steam and traces of various compounds, impurities initially present but also generated during the reforming, and essentially due to the presence of the catalyst.

For a final production of essentially hydrogen, the synthesis gas produced is then treated in at least one reactor where the CO conversion reaction takes place, termed “shift reactor”, in which the carbon monoxide produced during the reforming is, under the action of steam present in the synthesis gas and in the presence of an appropriate catalyst, essentially converted into additional hydrogen and carbon dioxide.

An essential aspect of hydrogen production units is that they exhibit extensive energy integration allowing the use of the heat available in the hot fluids of the unit, in particular for producing steam, preheating reagents or preheating air.

Indeed, exiting the reformer at a very high temperature between 800 and 950°C, the synthesis gas must be cooled in order to be subsequently converted. It thus undergoes a first cooling to a temperature below 400°C, before being able to enter a shift reactor; the synthesis gas at the shift reactor outlet (or of the final shift reactor) again undergoes cooling to a temperature of between 20 and 60°C, suitable for the downstream treatment by adsorption and the steam present is partially condensed. The saturated synthesis gas is separated from the liquid phase resulting from the condensation which constitutes the “process condensates”.

These process condensates which contain essentially water are recovered and reused to produce steam by means of the heat originating from the process. All or part of the steam thus produced, termed process steam, is mixed with the feedstock intended for producing the synthesis gas in the reformer. However, the process condensates also contain impurities dissolved in the water; some of these dissolved impurities were present in the streams feeding the reformer, others were produced during the reforming; they originate, however, predominantly from reactions in the shift reactor, and can be attributed to the presence of the catalyst. Among the impurities present in the process condensates, are thus carbon dioxide, methanol, aqueous ammonia and amines.

As indicated above, depending on the level of impurities in the process condensates and on the quality specifications that the steam intended for exportation must adhere to, several modes of use of these impure process condensates are possible.

Certain embodiments of The invention relates more particularly to the processes according to which the process condensates are not purified before vaporization. Thus, they are only deaerated, pumped, preheated, vaporized and then sent at least partially to the mixing point.

A second aspect – itself also essential – relating to the hydrogen production facilities concerns the capture of the CO₂ produced by these facilities. Indeed, while, during the previous decades, the carbon dioxide was simply separated from the hydrogen and generally sent into the atmosphere, the demonstration of global warming and of the role that it plays therein has led to ensuring that the CO₂ jointly produced with the hydrogen is captured.

An industrial-scale hydrogen production facility represents an important source of CO₂ emissions, and improving both the design and the operation thereof for the purpose of reducing CO₂ emissions of human origin in the atmosphere has thus become essential for hydrogen producers. Consequently, processes and technologies have been developed for capturing carbon dioxide in order both to reduce CO₂ emissions and to improve hydrogen production facilities, in terms of cost and of performance.

The carbon dioxide emissions of hydrogen production facilities can be reduced using several different separation techniques in order to extract the CO₂ contained

in the flue gases, the syngas or the residual gases resulting from the process. The CO₂ thus captured can subsequently be compressed, transported and sequestered in underground storage reservoirs, used for enhanced oil recovery or for industrial or consumption purposes.

5

The techniques developed for carbon dioxide capture use essentially cryogenic, membrane, or physical and/or chemical adsorption or absorption processes; the choice of the technology depends in particular on the composition of the gas subjected to the capture, but also on the costs of the electricity and the steam, on the investments costs and on the (carbon) taxes applied.

10

Hydrogen is widely used industrially and in particular by the oil and refining industry for various processes. During steam reforming, the hydrocarbon feedstock is a gaseous feedstock, generally natural gas or a mixture of light hydrocarbons, the main constituent of which is methane. In the remainder of the description, in the interests of simplicity, the example of natural gas (GN) will be mentioned. The feedstock generally undergoes a pretreatment intended to remove the sulphides present so as to not poison the catalysts that will be used during the reforming. The strongly endothermic reforming reaction takes place at high temperature and at high pressure (800 to 950°C and 13.5 to 55 bar(a)). The heat required for the methane reforming reaction is supplied:

15

20

- in the case of reforming of steam methane reforming (SMR) type, by the combustion of combustible gas – feed natural gas and residual gas from the process (generally derived from a PSA residual gas) essentially – with air in the combustion zone thus producing flue gases at very high temperature;
- in the case of autothermal reforming (ATR) by partial oxidation of the feedstock – in this case, the PSA residual gas is conventionally burnt to produce steam in a dedicated boiler.

25

The syngas resulting from the reforming is itself also very hot, and a part of the available heat is used to heat waste heat boiler water in order to produce steam.

30

The syngas cooled a first time can be sent to a reactor so as to produce additional hydrogen from the conversion, in the presence of water, of the CO to CO₂. This reactor is termed a “shift reactor” (also known as WGS reactor, WGS being the abbreviation for water gas shift). Following this step of the process, the CO₂ content of the syngas downstream of the WGS reactor increases, together with its H₂ content.

35

The syngas enriched with H₂ and CO₂ (and depleted of CO) is usually treated by pressure swing adsorption in an H₂ PSA unit so as to produce a gaseous stream of substantially pure hydrogen.

5

At the same time as almost pure hydrogen, the H₂ PSA unit produces a PSA offgas which contains the CO₂ contained in the synthesis gas feeding the PSA unit, and also the methane which did not react during the reforming, CO which did not react during the conversion step and a part of the hydrogen feeding the PSA unit.

10 Because of the presence of gases with high calorific values (methane, carbon monoxide and hydrogen), the PSA offgas is usually sent as fuel to the burners of the SMR or of the dedicated boiler in the case of an ATR.

The PSA offgas is the gaseous stream richest in CO₂ of the process described above (typically 40-55% in the absence of capture upstream); the offgas is available at a pressure below 2 bar(a). By virtue of this relatively high CO₂ content, the cryogenic CO₂ capture solution may be applied to the PSA offgas.

20 Cryogenic CO₂ capture (CPU) calls for the partial condensation and/or the distillation of the CO₂ contained in the CO₂-rich gaseous stream in a cryogenic purification unit (CPU). It should be noted that, since the partial condensation is carried out under pressure, the literature also makes reference to the purification/compression duality as a replacement for the purification/cryogenics duality for the same abbreviation CPU, and the same operation. The gas, after drying and compression to a pressure between 20 and 100 bar(a), is cooled to a temperature close to that of the triple point of CO₂ (approximately -56°C). Under these temperature and pressure conditions, it will partially condense, the liquid phase being particularly enriched with CO₂ and the gas phase with non-condensable gases. The liquid obtained can then be distilled so as to achieve CO₂ purities greater than 99%.

35 A process of CO₂ capture by CPU – applied to the PSA offgas – operates according to the following scheme: the gaseous stream of offgas is compressed and dried such that its pressure is between approximately 20 and 100 bar(a), then it undergoes one or more successive condensation/separation steps in the CPU unit so as to produce a liquid stream enriched with CO₂ and a gas stream (capture offgas) enriched with hydrogen and with other constituents lighter than CO₂ and therefore non-condensable under the operating conditions, in particular CH₄, H₂

and CO. The condensation/separation steps can be supplemented by membrane separation steps.

During the compression step preceding the drying step, the water contained in the
5 offgas will partially condense with a part of the water-soluble impurities contained
in the gas. The pressure during the drying step is between 1 and 50 bar(a), the
pressure of the condensates formed is consequently between approximately 1 and
50 bar(a). Formed in the CPU unit, they are denoted "CPU condensates" in the
description and in the claims. The CPU condensates are separated prior to the
10 separation/condensation of the CO₂ and are discharged as waste water to a
treatment plant which may be a waste water treatment plant of the industrial site
where the CPU is installed, but will more commonly be a dedicated treatment
plant; in the absence of waste water treatment plant available for treating these
additional condensates, or if the plant already present is not capable of treating the
15 CPU condensates owing to their composition. In particular, the presence of
methanol in the CPU condensates is very bothersome, since it is a powerful
bactericide which limits or even makes impossible a treatment by bacterial
degradation commonly used for waste water treatment. A facility for treatment of
condensates of this type is relatively expensive since it is difficult to implement,
20 more particularly owing to the presence of methanol in the condensates.

It is therefore desirable to use a technique for treating these condensates which is
more economical and especially less sensitive to methanol content. The solution
according to the invention consists in integrating the treatment of the condensates
25 coming from the CPU into the hydrogen production process; more specifically, it
will involve, according to the invention, combining the treatment of the CPU
condensates with that of the process condensates resulting from the cooling of the
synthesis gas as described above.

30 This solution, integrated into the process, also has advantageous adaptations and
variants according to the situations; it is thus that:

- the total number of pieces of condensate treatment equipment is not increased
– no equipment for treatment of the CPU condensates before discharge – the
investments costs are therefore reduced, as is the ground occupancy of the
35 facility;
- since the condensates of the CPU are recycled to the reforming zone, the
make-up of demineralized water required by the hydrogen production unit is
decreased accordingly;

- the compounds present in the condensates and which can be incorporated into the feedstock are sent with the steam to the reforming. They are then eliminated and participate in the hydrogen production.

- 5 For this, the main subject of the invention is a process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least the steps of
- a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,
 - 10 b) generating, by reforming, a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
 - c) first cooling of the synthesis gas,
 - d) generating a synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 by steam
 - 15 conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c),
 - e) cooling the synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below $60^\circ C$ and preferably below or equal to $40^\circ C$, so as to produce
 - 20 a saturated synthesis gas and condensates C1,
 - f) separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from e),
 - g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption, so as to
 - 25 produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO_2 ,
 - h) treating the stream of PSA offgas resulting from step g) in a CPU unit producing at least one stream of purified CO_2 and at least one stream of non-condensables,
- 30 and also steps of treating all or part of the condensates C1 resulting from the process, alone or as a mixture with make-up demineralized water, comprising at least the steps of:
- k1) reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 or 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),
 - 35 k2) passing the reduced-pressure condensates C1 through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,
 - k3) pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),

k4) preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,

k5) vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

k6) recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

and also steps of producing steam intended for export, comprising at least the steps of:

v1) feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

v2) preheating the water,

v3) vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam,

v4) recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

v5) making the remaining steam available for export,

characterized in that the treatment step h) also produces at least one stream of condensates C2, and the condensates C2 are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the condensates C1.

In this way, the residual impurities present in the condensates C2 of the CPU are mixed in the steam with those of the process condensates C1, and are recovered as reforming feedstock.

In accordance with other advantageous characteristics of the invention, the latter may exhibit one or more of the variants which are described hereinafter.

According to their pressure and their temperature, the condensates C2 from the CPU are added to the process condensates C1 upstream of the vaporizing of the condensates, in various locations, after having undergone, if required, heating and/or pumping and/or deaeration steps, via the means for pumping, heating or deaerating the process condensates C1 or via dedicated means. Indeed, the pressure of the condensates C2 depends on the pressure of the gas treated by the CPU. Thus, advantageously:

- the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating

- from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;
- the condensates C2 can be pumped at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operating of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;
 - the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct operation of the unit;
 - the condensates C2 can be pumped, preheated at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct functioning of the unit;
 - the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure

of the exchanger for preheating or vaporizing; the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- 5 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 10 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 15 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 20 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 25 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct
- 30
- 35

functioning of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- 5 • the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 10 • the condensates C2 can be pumped, preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the
15 condensates C2.

According to one advantageous variant of the process, when a column for washing with water – operating at a pressure of between 1 and 100 bar(a) – is used to wash
20 the PSA offgas stream, it will be possible to recover the impurity-loaded liquid at the bottom of this column and to recycle it, with the condensates C2 of the CPU, into the circuit for vaporizing the condensates C1. This step of washing the PSA offgas with water is added in particular when a large reduction in methanol and in ammonia is desirable in the CPU.

25 If a high purity regarding the export steam is required, the demineralized water is not mixed entirely with the condensates C1 and C2, and the export steam is entirely produced from demineralized water in a dedicated circuit, while at least one part of the steam intended for the mixing point is produced in a circuit distinct
30 from the highly pure steam circuit, from the condensates C1 and C2.

If a low purity regarding the export steam is sufficient, all of the demineralized water is mixed with the condensates C1 and C2, such that the export steam, like the steam intended for the mixing point, is produced from the mixture of the
35 condensates C1, the condensates C2 and the demineralized water.

According to another aspect of this invention, the latter relates to a facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least:

- 5 (i) means for mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,
- (ii) a reformer for the reforming of a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
- (iii) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas,
- 10 (iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii),
- (v) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C,
- 15 preferably below or equal to 40°C, so as to produce a saturated synthesis gas and condensates C1,
- (vi) a separator for separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v),
- (vii) a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption for
- 20 treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂,
- (viii) a CPU unit for treating the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream
- 25 of non-condensables,
- and also means for treating all or part of the condensates C1 from the separator (vi) and comprising at least
- (ix) a valve for reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 and 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),
- 30 (x) a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,
- (xi) a pump for pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),
- (xii) a heat exchanger for preheating the condensates C1 under pressure at a
- 35 temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,
- (xiii) a heat exchanger for vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

(xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,
and also means for producing steam intended for export, comprising a steam production circuit, and also at least:

5 (xv) means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

(xvi) a heat exchanger for preheating the water,

(xvii) a heat exchanger for vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler, preferably
10 between 220 and 280°C, so as to produce a stream of steam,

(xviii) means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

(xix) means for making steam available for export,
characterized in that, since the CPU unit also produces at least one stream of
15 condensates C2, the facility also comprises means for recovering and recycling the condensates C2 so as to be treated together with condensates C1.

Advantageously, the facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, also comprises
20 means for mixing the condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the mixing thereof with the condensates C1.

According to another variant, the facility for producing hydrogen by reforming
25 hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, comprises means for preheating the condensates C2, means for mixing the preheated condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the condensates C1.

30

Brief Description of the Drawings

These and other features, aspects, and advantages of the present invention will become better understood with regard to the following description, claims, and accompanying drawings. It is to be noted, however, that the drawings illustrate only several embodiments of the invention and are therefore not to be considered limiting of the invention's scope as it can admit to other equally effective embodiments.

The Figure shows an embodiment of the prior-art present invention.

Detailed Description

Other characteristics and advantages of the invention will emerge on reading the description which follows. One embodiment of the invention is represented therein in the single figure, and described hereinafter by way of nonlimiting example.

The figure thus presents a scheme for a process for producing hydrogen according to the invention with separate productions of steams of distinct qualities in two distinct circuits.

A stream **1** of natural gas (GN) is sent to the mixing point **2** so as to be mixed there with two streams of steam **22** and **27** produced in the process. The mode of production of these two streams of steam will be described subsequently. The stream **3** resulting from the mixing constitutes the feedstock feeding a steam methane reforming (SMR) module **4**, the gas produced **5** is a synthesis gas comprising essentially hydrogen H₂ and CO, but also CO₂, CH₄, water and impurities; the gas **5** is cooled by heat exchange with water, first in the waste heat boiler **6** where the water is vaporized and then via a cooling module **6b** comprising two heat exchangers in parallel, then feeds the conversion module **7**, thus producing a synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ and depleted of CO compared with the gas **5** produced by reforming, and also containing additional impurities generated during the conversion – of about 65% to 85% of H₂, 11% to 22% of CO₂, 0.5% to 6% of unconverted CO and 3% to 10% of CH₄.

The synthesis gas is then cooled in **8** by heat exchange against water, in particular against demineralized water **18**, to a temperature below or equal to 60°C, more

generally below or equal to 40°C, allowing partial condensation of the water present in the synthesis gas and also of certain condensable impurities. The saturated synthesis gas **9** is separated from the liquid fraction **10** consisting of the impure process condensates C1 (i.e. loaded with impurities entrained with the water).

The synthesis gas **9** is then sent at **11** to the H₂ PSA unit which produces at least one gaseous stream of highly pure (greater than 99%) hydrogen, and also a residual gas **12** which for its part contains all the carbon dioxide, the vast majority of the unconverted methane and of the unconverted carbon monoxide, and a large part of the nitrogen and hydrogen, the quality of which depends on the yield from the H₂ PSA.

The residual gas **12** is sent at **13** to a CPU unit for separation of the CO₂, the CPU unit producing at least one stream **14** of CO₂, a gaseous stream **15** rich in hydrogen H₂ which is recycled so as to feed the H₂ PSA in order to recover the hydrogen contained and to thus improve the overall hydrogen yield of the facility, a stream **16** of non-condensables comprising methane, hydrogen, carbon monoxide, non-condensed carbon dioxide, nitrogen and water, constituting the CPU offgas which is recycled as reforming fuel to the reforming module **4**, and a liquid stream **17** made up of the CPU condensates C2; produced in the CPU unit, at least partly at the compression/drying stage which precedes the first CO₂ condensation step, these CPU condensates (condensates C2) contain predominantly water and also dissolved impurities, for instance methanol, aqueous ammonia and amines. By application of the process of the invention, the condensates C2 are recycled so as to be treated with the process condensates C1.

More specifically, the stream **10** of the process condensates C1, the stream **17** of the CPU condensates C2 and an additional stream of water **19** taken from the external supply of demineralized water **18** and heated by heat exchange with the synthesis gas in the heat exchanger **8** are combined so as to form a stream **20** containing water and the impurities contained in the two streams of condensates C1 and C2. The resulting stream **20** is treated in the deaerator **21** then heated by heat exchange against the synthesis gas in one of the two heat exchangers of the synthesis gas cooling module **6b** and vaporized against the flue gases **F** in the convection zone of the reforming module **4**, thus forming the stream of impure steam **22**. This impure steam containing the impurities contained in the condensates C1 and C2 feeds the mixing point **2**.

Alongside this circuit for producing dirty steam, the process of the figure makes available highly pure superheated steam for the specific needs of the process and for the production of export steam $H_2O(v)$. This second steam production circuit, distinguished from the impure steam circuit, operates in the following way. The second part **23** of water taken from the external supply of demineralized water **18** is heated against the synthesis gas in the exchanger **8**, treated in the deaerator **24**, then heated by heat exchange against the synthesis gas in the second heat exchanger of the module **6b**, and vaporized in the boiler **6**, thus forming the stream of steam **25**. This stream of highly pure steam passes through the convection zone of the reformer where it recovers additional heat from the flue gases **F**; it is separated into two parts, one of them constitutes the superheated highly pure export steam **26**, the second forms the stream of steam **27** sent to the mixing point **2**.

While the invention has been described in conjunction with specific embodiments thereof, it is evident that many alternatives, modifications, and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. Accordingly, it is intended to embrace all such alternatives, modifications, and variations as fall within the spirit and broad scope of the appended claims. The present invention may suitably comprise, consist or consist essentially of the elements disclosed and may be practiced in the absence of an element not disclosed. Furthermore, if there is language referring to order, such as first and second, it should be understood in an exemplary sense and not in a limiting sense. For example, it can be recognized by those skilled in the art that certain steps can be combined into a single step.

The singular forms "a", "an" and "the" include plural referents, unless the context clearly dictates otherwise.

"Comprising" in a claim is an open transitional term which means the subsequently identified claim elements are a nonexclusive listing (i.e., anything else may be additionally included and remain within the scope of "comprising"). "Comprising" as used herein may be replaced by the more limited transitional terms "consisting essentially of" and "consisting of" unless otherwise indicated herein.

"Providing" in a claim is defined to mean furnishing, supplying, making available, or preparing something. The step may be performed by any actor in the absence of express language in the claim to the contrary.

5 Optional or optionally means that the subsequently described event or circumstances may or may not occur. The description includes instances where the event or circumstance occurs and instances where it does not occur.

10 Ranges may be expressed herein as from about one particular value, and/or to about another particular value. When such a range is expressed, it is to be understood that another embodiment is from the one particular value and/or to the other particular value, along with all combinations within said range.

All references identified herein are each hereby incorporated by reference into this application in their entireties, as well as for the specific information for which each is cited.

**Method for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam,
combined with carbon dioxide capture and steam production**

Cross Reference to Related Applications

- 5 This application is a § 371 of International PCT Application PCT/FR2013/052613, filed October 31, 2013, which claims the benefit of FR1262002, filed December 13, 2012, both of which are herein incorporated by reference in their entireties.

Technical Field of the Invention

- 10 The present invention relates to hydrogen production with CO₂ capture.

Summary of the Invention

- In one embodiment, the invention relates to a process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, in particular steam reforming and also autothermal reforming, in which the hydrocarbons to be reformed are mixed with steam so as to produce the feedstock for the reforming, a synthesis gas is generated, comprising essentially hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and also excess steam, residual methane, water and impurities; the synthesis gas produced is cooled, enriched with H₂ and CO₂ by converting CO with steam (shift reaction); the enriched synthesis gas is cooled by indirect heat exchange with fluids from the process so as to produce a synthesis gas saturated with water and process condensates which are separated from the synthesis gas so as to be used in the process, the saturated synthesis gas being treated by pressure swing adsorption so as to produce hydrogen and an offgas containing CO₂ which is captured in a CO₂-purification unit.

The process condensates – i.e. the condensates resulting from the cooling of the synthesis gas at the outlet of the shift reactor – can be used in the process itself according to two modes.

- 30 • The first mode of use employs a condensate stripper; the process condensates are treated by steam stripping in a column called a stripper, the steam loaded with impurities resulting therefrom being recycled with supplementary highly pure steam to the mixing point for the hydrocarbons with the steam, while the purified condensates are used to produce highly pure steam via the process waste heat boiler both in order to provide the supplementary steam for the mixing point and to provide pure export steam.

- The second mode of use of the condensates does not call for steam stripping of the condensates; the process condensates are mixed with demineralized water as make-up, then are vaporized and then superheated in the waste heat boiler thus generating impure steam for feeding the mixing point with process steam;
 - 5 - according to a first variant, in which it is desired to produce highly pure export steam, said steam is treated in a circuit – distinct from the circuit for production of impure steam – where demineralized water is vaporized, then the vapor is heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process). Part of it is sent as a steam supplement to the mixing point and part of it is exported;
 - 10 - according to a second variant, implemented in the case where the export steam may be impure steam, the process condensates are mixed with all the demineralized water, jointly vaporized in the waste heat boiler, the steam being heated, as appropriate superheated, by heat exchange with hot fluids from the process (or associated with the process); a part of the impure steam generated is sent to the mixing point, the excess steam is exported.
 - 15
- 20 The term “highly pure steam” as used in the description and in the claims means steam containing less than 50 ppmv of oxygen, 50 ppmv of carbon dioxide, 50 ppmv of methanol, 50 ppmv of amines and 50 ppmv of ammonia.

25 The term “process condensates” as used in the description and in the claims means the condensates made up of the aqueous phase obtained from the synthesis gas, during final cooling thereof at the end of the conversion (shift) step, and recovered by separation.

30 Certain embodiments of the invention apply in the context of steam reforming processes, in particular processes for steam methane reforming (SMR) by means of a reforming catalyst, and also in the case of processes coupling steam reforming and partial oxidation of hydrocarbons (autothermal reforming, or ATR, process). In this case, the hydrocarbons are mixed with steam, and then they are partially oxidized in a burner, thus producing the heat required for the reforming reaction at the same time as a gas poor in hydrogen; this first gas produced is then steam-reformed so as to provide more hydrogen and carbon monoxide. In these two cases, the steam reforming is carried out by means of a reforming catalyst.

35

The above steam reforming processes are used to produce synthesis gases from hydrocarbon-based gas feedstocks, the main reaction being the steam methane reforming reaction; in the case of feedstocks comprising hydrocarbons containing at least two carbon atoms, the reforming is preceded by a pre-reforming, which is itself also with steam, the essential function of which is to convert the hydrocarbons containing at least two carbon atoms into carbon monoxide, hydrogen and methane. The obtaining of synthesis gas (also called syngas) generally represents a first step in a final production which may be a production of hydrogen, of CO or of a H₂/CO mixture. Depending on the feedstock to be reformed, on the desired final production and on the operating conditions applied to this effect, the synthesis gases can have different compositions, but are always in the form of a mixture containing mainly hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO) and in smaller proportions carbon dioxide (CO₂), but also unreacted methane (CH₄), excess steam and traces of various compounds, impurities initially present but also generated during the reforming, and essentially due to the presence of the catalyst.

For a final production of essentially hydrogen, the synthesis gas produced is then treated in at least one reactor where the CO conversion reaction takes place, termed “shift reactor”, in which the carbon monoxide produced during the reforming is, under the action of steam present in the synthesis gas and in the presence of an appropriate catalyst, essentially converted into additional hydrogen and carbon dioxide.

An essential aspect of hydrogen production units is that they exhibit extensive energy integration allowing the use of the heat available in the hot fluids of the unit, in particular for producing steam, preheating reagents or preheating air.

Indeed, exiting the reformer at a very high temperature between 800 and 950°C, the synthesis gas must be cooled in order to be subsequently converted. It thus undergoes a first cooling to a temperature below 400°C, before being able to enter a shift reactor; the synthesis gas at the shift reactor outlet (or of the final shift reactor) again undergoes cooling to a temperature of between 20 and 60°C, suitable for the downstream treatment by adsorption and the steam present is partially condensed. The saturated synthesis gas is separated from the liquid phase resulting from the condensation which constitutes the “process condensates”.

These process condensates which contain essentially water are recovered and reused to produce steam by means of the heat originating from the process. All or part of the steam thus produced, termed process steam, is mixed with the feedstock intended for producing the synthesis gas in the reformer. However, the process condensates also contain impurities dissolved in the water; some of these dissolved impurities were present in the streams feeding the reformer, others were produced during the reforming; they originate, however, predominantly from reactions in the shift reactor, and can be attributed to the presence of the catalyst. Among the impurities present in the process condensates, are thus carbon dioxide, methanol, aqueous ammonia and amines.

As indicated above, depending on the level of impurities in the process condensates and on the quality specifications that the steam intended for exportation must adhere to, several modes of use of these impure process condensates are possible.

Certain embodiments of the invention relate more particularly to the processes according to which the process condensates are not purified before vaporization. Thus, they are only deaerated, pumped, preheated, vaporized and then sent at least partially to the mixing point.

A second aspect – itself also essential – relating to the hydrogen production facilities concerns the capture of the CO₂ produced by these facilities. Indeed, while, during the previous decades, the carbon dioxide was simply separated from the hydrogen and generally sent into the atmosphere, the demonstration of global warming and of the role that it plays therein has led to ensuring that the CO₂ jointly produced with the hydrogen is captured.

An industrial-scale hydrogen production facility represents an important source of CO₂ emissions, and improving both the design and the operation thereof for the purpose of reducing CO₂ emissions of human origin in the atmosphere has thus become essential for hydrogen producers. Consequently, processes and technologies have been developed for capturing carbon dioxide in order both to reduce CO₂ emissions and to improve hydrogen production facilities, in terms of cost and of performance.

The carbon dioxide emissions of hydrogen production facilities can be reduced using several different separation techniques in order to extract the CO₂ contained

in the flue gases, the syngas or the residual gases resulting from the process. The CO₂ thus captured can subsequently be compressed, transported and sequestered in underground storage reservoirs, used for enhanced oil recovery or for industrial or consumption purposes.

5

The techniques developed for carbon dioxide capture use essentially cryogenic, membrane, or physical and/or chemical adsorption or absorption processes; the choice of the technology depends in particular on the composition of the gas subjected to the capture, but also on the costs of the electricity and the steam, on the investments costs and on the (carbon) taxes applied.

10

Hydrogen is widely used industrially and in particular by the oil and refining industry for various processes. During steam reforming, the hydrocarbon feedstock is a gaseous feedstock, generally natural gas or a mixture of light hydrocarbons, the main constituent of which is methane. In the remainder of the description, in the interests of simplicity, the example of natural gas (GN) will be mentioned. The feedstock generally undergoes a pretreatment intended to remove the sulphides present so as to not poison the catalysts that will be used during the reforming. The strongly endothermic reforming reaction takes place at high temperature and at high pressure (800 to 950°C and 13.5 to 55 bar(a)). The heat required for the methane reforming reaction is supplied:

15

20

- in the case of reforming of steam methane reforming (SMR) type, by the combustion of combustible gas – feed natural gas and residual gas from the process (generally derived from a PSA residual gas) essentially – with air in the combustion zone thus producing flue gases at very high temperature;
- in the case of autothermal reforming (ATR) by partial oxidation of the feedstock – in this case, the PSA residual gas is conventionally burnt to produce steam in a dedicated boiler.

25

The syngas resulting from the reforming is itself also very hot, and a part of the available heat is used to heat waste heat boiler water in order to produce steam.

30

The syngas cooled a first time can be sent to a reactor so as to produce additional hydrogen from the conversion, in the presence of water, of the CO to CO₂. This reactor is termed a “shift reactor” (also known as WGS reactor, WGS being the abbreviation for water gas shift). Following this step of the process, the CO₂ content of the syngas downstream of the WGS reactor increases, together with its H₂ content.

35

The syngas enriched with H₂ and CO₂ (and depleted of CO) is usually treated by pressure swing adsorption in an H₂ PSA unit so as to produce a gaseous stream of substantially pure hydrogen.

5

At the same time as almost pure hydrogen, the H₂ PSA unit produces a PSA offgas which contains the CO₂ contained in the synthesis gas feeding the PSA unit, and also the methane which did not react during the reforming, CO which did not react during the conversion step and a part of the hydrogen feeding the PSA unit.

10 Because of the presence of gases with high calorific values (methane, carbon monoxide and hydrogen), the PSA offgas is usually sent as fuel to the burners of the SMR or of the dedicated boiler in the case of an ATR.

The PSA offgas is the gaseous stream richest in CO₂ of the process described above (typically 40-55% in the absence of capture upstream); the offgas is available at a pressure below 2 bar(a). By virtue of this relatively high CO₂ content, the cryogenic CO₂ capture solution may be applied to the PSA offgas.

20 Cryogenic CO₂ capture (CPU) calls for the partial condensation and/or the distillation of the CO₂ contained in the CO₂-rich gaseous stream in a cryogenic purification unit (CPU). It should be noted that, since the partial condensation is carried out under pressure, the literature also makes reference to the purification/compression duality as a replacement for the purification/cryogenics duality for the same abbreviation CPU, and the same operation. The gas, after drying and compression to a pressure between 20 and 100 bar(a), is cooled to a temperature close to that of the triple point of CO₂ (approximately -56°C). Under these temperature and pressure conditions, it will partially condense, the liquid phase being particularly enriched with CO₂ and the gas phase with non-condensable gases. The liquid obtained can then be distilled so as to achieve CO₂ purities greater than 99%.

35 A process of CO₂ capture by CPU – applied to the PSA offgas – operates according to the following scheme: the gaseous stream of offgas is compressed and dried such that its pressure is between approximately 20 and 100 bar(a), then it undergoes one or more successive condensation/separation steps in the CPU unit so as to produce a liquid stream enriched with CO₂ and a gas stream (capture offgas) enriched with hydrogen and with other constituents lighter than CO₂ and therefore non-condensable under the operating conditions, in particular CH₄, H₂

and CO. The condensation/separation steps can be supplemented by membrane separation steps.

5 During the compression step preceding the drying step, the water contained in the
offgas will partially condense with a part of the water-soluble impurities contained
in the gas. The pressure during the drying step is between 1 and 50 bar(a), the
pressure of the condensates formed is consequently between approximately 1 and
50 bar(a). Formed in the CPU unit, they are denoted "CPU condensates" in the
description and in the claims. The CPU condensates are separated prior to the
10 separation/condensation of the CO₂ and are discharged as waste water to a
treatment plant which may be a waste water treatment plant of the industrial site
where the CPU is installed, but will more commonly be a dedicated treatment
plant; in the absence of waste water treatment plant available for treating these
additional condensates, or if the plant already present is not capable of treating the
15 CPU condensates owing to their composition. In particular, the presence of
methanol in the CPU condensates is very bothersome, since it is a powerful
bactericide which limits or even makes impossible a treatment by bacterial
degradation commonly used for waste water treatment. A facility for treatment of
condensates of this type is relatively expensive since it is difficult to implement,
20 more particularly owing to the presence of methanol in the condensates.

It is therefore desirable to use a technique for treating these condensates which is
more economical and especially less sensitive to methanol content. The solution
according to the invention consists in integrating the treatment of the condensates
25 coming from the CPU into the hydrogen production process; more specifically, it
will involve, according to the invention, combining the treatment of the CPU
condensates with that of the process condensates resulting from the cooling of the
synthesis gas as described above.

30 This solution, integrated into the process, also has advantageous adaptations and
variants according to the situations; it is thus that:

- the total number of pieces of condensate treatment equipment is not increased
– no equipment for treatment of the CPU condensates before discharge – the
investments costs are therefore reduced, as is the ground occupancy of the
35 facility;
- since the condensates of the CPU are recycled to the reforming zone, the
make-up of demineralized water required by the hydrogen production unit is
decreased accordingly;

- the compounds present in the condensates and which can be incorporated into the feedstock are sent with the steam to the reforming. They are then eliminated and participate in the hydrogen production.

- 5 For this, the main subject of the invention is a process for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least the steps of
- a) mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,
 - 10 b) generating, by reforming, a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
 - c) first cooling of the synthesis gas,
 - d) generating a synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 by steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from step c),
 - 15 e) cooling the synthesis gas enriched with H_2 and CO_2 resulting from step d) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below $60^\circ C$ and preferably below or equal to $40^\circ C$, so as to produce a saturated synthesis gas and condensates C1,
 - 20 f) separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from e),
 - g) treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step f) in a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption, so as to produce a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO_2 ,
 - 25 h) treating the stream of PSA offgas resulting from step g) in a CPU unit producing at least one stream of purified CO_2 and at least one stream of non-condensables,
- 30 and also steps of treating all or part of the condensates C1 resulting from the process, alone or as a mixture with make-up demineralized water, comprising at least the steps of:
- k1) reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 or 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),
 - 35 k2) passing the reduced-pressure condensates C1 through a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,
 - k3) pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),

k4) preheating the condensates C1 under pressure at a temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,

k5) vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

k6) recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

and also steps of producing steam intended for export, comprising at least the steps of:

v1) feeding a steam circuit associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

v2) preheating the water,

v3) vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler so as to produce a stream of steam,

v4) recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

v5) making the remaining steam available for export,

characterized in that the treatment step h) also produces at least one stream of condensates C2, and the condensates C2 are recovered and recycled into the process upstream of step k5) of vaporizing the condensates C1.

In this way, the residual impurities present in the condensates C2 of the CPU are mixed in the steam with those of the process condensates C1, and are recovered as reforming feedstock.

In accordance with other advantageous characteristics of the invention, the latter may exhibit one or more of the variants which are described hereinafter.

According to their pressure and their temperature, the condensates C2 from the CPU are added to the process condensates C1 upstream of the vaporizing of the condensates, in various locations, after having undergone, if required, heating and/or pumping and/or deaeration steps, via the means for pumping, heating or deaerating the process condensates C1 or via dedicated means. Indeed, the pressure of the condensates C2 depends on the pressure of the gas treated by the CPU. Thus, advantageously:

- the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating

- from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;
- the condensates C2 can be pumped at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operating of the unit; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it proves necessary to deaerate the condensates C2;
 - the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure of the exchanger for preheating or vaporizing; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct operation of the unit;
 - the condensates C2 can be pumped, preheated at the pressure of the condensates C1 after reduction of the pressure of said condensates and mixed with the condensates C1 upstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the deaerator, the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2; it proves necessary to deaerate the condensates C2; but the temperature of the condensates C2 is too low to ensure correct functioning of the unit;
 - the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 before the pumping of said condensates, but below the operating pressure

of the exchanger for preheating or vaporizing; the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- 5 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the deaerator; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 before the pumping of said condensates; the pump for the condensates C1 and the exchanger for preheating the condensates C1 are able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 10 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 15 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the pump for the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the exchanger for preheating the condensates C1 is able to treat the additional flow of condensates C2 and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 20 • the condensates C2 can be mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 25 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 30 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- 35 • the condensates C2 can be pumped and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

functioning of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;

- the condensates C2 can be preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure above or equal to that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2;
- the condensates C2 can be pumped, preheated and mixed with the condensates C1 downstream of the exchanger for preheating the condensates C1; this variant is preferably used when the condensates C2 originating from the CPU unit are at a pressure below that of the condensates C1 after the pumping of said condensates; the condensates C2 are not at a temperature sufficient for correct operation of the unit and it does not prove necessary to deaerate the condensates C2.

According to one advantageous variant of the process, when a column for washing with water – operating at a pressure of between 1 and 100 bar(a) – is used to wash the PSA offgas stream, it will be possible to recover the impurity-loaded liquid at the bottom of this column and to recycle it, with the condensates C2 of the CPU, into the circuit for vaporizing the condensates C1. This step of washing the PSA offgas with water is added in particular when a large reduction in methanol and in ammonia is desirable in the CPU.

25 If a high purity regarding the export steam is required, the demineralized water is not mixed entirely with the condensates C1 and C2, and the export steam is entirely produced from demineralized water in a dedicated circuit, while at least one part of the steam intended for the mixing point is produced in a circuit distinct from the highly pure steam circuit, from the condensates C1 and C2.

If a low purity regarding the export steam is sufficient, all of the demineralized water is mixed with the condensates C1 and C2, such that the export steam, like the steam intended for the mixing point, is produced from the mixture of the condensates C1, the condensates C2 and the demineralized water.

According to another aspect of this invention, the latter relates to a facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, combined with carbon dioxide capture and steam production, comprising at least:

- 5 (i) means for mixing the hydrocarbons to be reformed with steam so as to produce the feedstock for the reforming,
- (ii) a reformer for the reforming of a synthesis gas comprising essentially hydrogen, carbon monoxide and also excess steam, carbon dioxide, residual methane, water and impurities from the mixture resulting from step a),
- (iii) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas,
- 10 (iv) at least one shift reactor for steam conversion of the CO contained in the cooled synthesis gas resulting from the exchanger (iii),
- (v) at least one heat exchanger for cooling the synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ produced by the shift reactor (iv) by indirect heat exchange to a temperature of about ambient temperature, at least below or equal to 60°C,
- 15 preferably below or equal to 40°C, so as to produce a saturated synthesis gas and condensates C1,
- (vi) a separator for separating the condensates C1 from the saturated synthesis gas resulting from the exchanger (v),
- (vii) a unit for hydrogen purification by pressure swing adsorption for
- 20 treating the synthesis gas resulting directly or indirectly from step (vi) and producing a stream of hydrogen having a purity of at least 99% and a stream of offgas containing at least 40% of CO₂,
- (viii) a CPU unit for treating the PSA offgas stream produced by the PSA unit (vii) and producing at least one stream of purified CO₂ and at least one stream
- 25 of non-condensables,
- and also means for treating all or part of the condensates C1 from the separator (vi) and comprising at least
- (ix) a valve for reducing the pressure of the condensates C1 to a pressure of between 1 and 5 bar(a), preferably between 1 and 2 bar(a),
- 30 (x) a deaerator in order to eliminate a part of the gases dissolved in the condensates C1,
- (xi) a pump for pumping the condensates C1 at a pressure of between 15 and 90 bar(a), preferably between 25 and 70 bar(a),
- (xii) a heat exchanger for preheating the condensates C1 under pressure at a
- 35 temperature of between 150 and 290°C, preferably between 200 and 280°C,
- (xiii) a heat exchanger for vaporizing the condensates C1 under pressure at a temperature of between 200 and 300°C, preferably between 220 and 290°C, so as to produce a stream of impure steam,

(xiv) means for recycling the impure steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,
and also means for producing steam intended for export, comprising a steam production circuit, and also at least:

5 (xv) means for feeding a circuit of steam associated with the process with demineralized water alone or mixed with the condensates C1,

(xvi) a heat exchanger for preheating the water,

(xvii) a heat exchanger for vaporizing the preheated water against the synthesis gas originating from the reforming in a waste heat boiler, preferably
10 between 220 and 280°C, so as to produce a stream of steam,

(xviii) means for recycling a part of the steam to step a) so as to be mixed with the hydrocarbons to be reformed,

(xix) means for making steam available for export,
characterized in that, since the CPU unit also produces at least one stream of
15 condensates C2, the facility also comprises means for recovering and recycling the condensates C2 so as to be treated together with condensates C1.

Advantageously, the facility for producing hydrogen by reforming hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, also comprises
20 means for mixing the condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the mixing thereof with the condensates C1.

According to another variant, the facility for producing hydrogen by reforming
25 hydrocarbons using steam, for capturing carbon dioxide and for producing steam, comprises means for preheating the condensates C2, means for mixing the preheated condensates C2 with the condensates C1 placed before the deaerator of the condensates C1, and also, if required, a pump for pumping the condensates C2 prior to the preheating thereof and the mixing thereof with the condensates C1.

30

Brief Description of the Drawings

These and other features, aspects, and advantages of the present invention will become better understood with regard to the following description, claims, and accompanying drawings. It is to be noted, however, that the drawings illustrate
5 only several embodiments of the invention and are therefore not to be considered limiting of the invention's scope as it can admit to other equally effective embodiments.

The Figure shows an embodiment of the present invention.

10

Detailed Description

Other characteristics and advantages of the invention will emerge on reading the description which follows. One embodiment of the invention is represented therein in the single figure, and described hereinafter by way of nonlimiting example.

15

The figure thus presents a scheme for a process for producing hydrogen according to the invention with separate productions of steams of distinct qualities in two distinct circuits.

20 A stream **1** of natural gas (GN) is sent to the mixing point **2** so as to be mixed there with two streams of steam **22** and **27** produced in the process. The mode of production of these two streams of steam will be described subsequently. The stream **3** resulting from the mixing constitutes the feedstock feeding a steam methane reforming (SMR) module **4**, the gas produced **5** is a synthesis gas
25 comprising essentially hydrogen H₂ and CO, but also CO₂, CH₄, water and impurities; the gas **5** is cooled by heat exchange with water, first in the waste heat boiler **6** where the water is vaporized and then via a cooling module **6b** comprising two heat exchangers in parallel, then feeds the conversion module **7**, thus producing a synthesis gas enriched with H₂ and CO₂ and depleted of CO compared
30 with the gas **5** produced by reforming, and also containing additional impurities generated during the conversion – of about 65% to 85% of H₂, 11% to 22% of CO₂, 0.5% to 6% of unconverted CO and 3% to 10% of CH₄.

The synthesis gas is then cooled in **8** by heat exchange against water, in particular
35 against demineralized water **18**, to a temperature below or equal to 60°C, more

generally below or equal to 40°C, allowing partial condensation of the water present in the synthesis gas and also of certain condensable impurities. The saturated synthesis gas **9** is separated from the liquid fraction **10** consisting of the impure process condensates C1 (i.e. loaded with impurities entrained with the water).

The synthesis gas **9** is then sent at **11** to the H₂ PSA unit which produces at least one gaseous stream of highly pure (greater than 99%) hydrogen, and also a residual gas **12** which for its part contains all the carbon dioxide, the vast majority of the unconverted methane and of the unconverted carbon monoxide, and a large part of the nitrogen and hydrogen, the quality of which depends on the yield from the H₂ PSA.

The residual gas **12** is sent at **13** to a CPU unit for separation of the CO₂, the CPU unit producing at least one stream **14** of CO₂, a gaseous stream **15** rich in hydrogen H₂ which is recycled so as to feed the H₂ PSA in order to recover the hydrogen contained and to thus improve the overall hydrogen yield of the facility, a stream **16** of non-condensables comprising methane, hydrogen, carbon monoxide, non-condensed carbon dioxide, nitrogen and water, constituting the CPU offgas which is recycled as reforming fuel to the reforming module **4**, and a liquid stream **17** made up of the CPU condensates C2; produced in the CPU unit, at least partly at the compression/drying stage which precedes the first CO₂ condensation step, these CPU condensates (condensates C2) contain predominantly water and also dissolved impurities, for instance methanol, aqueous ammonia and amines. By application of the process of the invention, the condensates C2 are recycled so as to be treated with the process condensates C1.

More specifically, the stream **10** of the process condensates C1, the stream **17** of the CPU condensates C2 and an additional stream of water **19** taken from the external supply of demineralized water **18** and heated by heat exchange with the synthesis gas in the heat exchanger **8** are combined so as to form a stream **20** containing water and the impurities contained in the two streams of condensates C1 and C2. The resulting stream **20** is treated in the deaerator **21** then heated by heat exchange against the synthesis gas in one of the two heat exchangers of the synthesis gas cooling module **6b** and vaporized against the flue gases **F** in the convection zone of the reforming module **4**, thus forming the stream of impure steam **22**. This impure steam containing the impurities contained in the condensates C1 and C2 feeds the mixing point **2**.

Alongside this circuit for producing dirty steam, the process of the figure makes available highly pure superheated steam for the specific needs of the process and for the production of export steam $H_2O(v)$. This second steam production circuit, distinguished from the impure steam circuit, operates in the following way. The second part **23** of water taken from the external supply of demineralized water **18** is heated against the synthesis gas in the exchanger **8**, treated in the deaerator **24**, then heated by heat exchange against the synthesis gas in the second heat exchanger of the module **6b**, and vaporized in the boiler **6**, thus forming the stream of steam **25**. This stream of highly pure steam passes through the convection zone of the reformer where it recovers additional heat from the flue gases **F**; it is separated into two parts, one of them constitutes the superheated highly pure export steam **26**, the second forms the stream of steam **27** sent to the mixing point **2**.

While the invention has been described in conjunction with specific embodiments thereof, it is evident that many alternatives, modifications, and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. Accordingly, it is intended to embrace all such alternatives, modifications, and variations as fall within the spirit and broad scope of the appended claims. The present invention may suitably comprise, consist or consist essentially of the elements disclosed and may be practiced in the absence of an element not disclosed. Furthermore, if there is language referring to order, such as first and second, it should be understood in an exemplary sense and not in a limiting sense. For example, it can be recognized by those skilled in the art that certain steps can be combined into a single step.

The singular forms "a", "an" and "the" include plural referents, unless the context clearly dictates otherwise.

"Comprising" in a claim is an open transitional term which means the subsequently identified claim elements are a nonexclusive listing (i.e., anything else may be additionally included and remain within the scope of "comprising"). "Comprising" as used herein may be replaced by the more limited transitional terms "consisting essentially of" and "consisting of" unless otherwise indicated herein.

“Providing” in a claim is defined to mean furnishing, supplying, making available, or preparing something. The step may be performed by any actor in the absence of express language in the claim to the contrary.

Optional or optionally means that the subsequently described event or
5 circumstances may or may not occur. The description includes instances where the event or circumstance occurs and instances where it does not occur.

Ranges may be expressed herein as from about one particular value, and/or to about another particular value. When such a range is expressed, it is to be understood that another embodiment is from the one particular value and/or to the
10 other particular value, along with all combinations within said range.

All references identified herein are each hereby incorporated by reference into this application in their entireties, as well as for the specific information for which each is cited.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number		
	Filing Date		
	First Named Inventor	Arthur DARDE	
	Art Unit	TBA	
	Examiner Name	TBA	
	Attorney Docket Number	Serie 9400	

U.S.PATENTS						
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code ¹	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button.

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS						
Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code ¹	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20090230359		2009-09-17	GUVELIOGLU, et al.	
	2	20110146991		2011-06-23	PALAMARA, et al.	
	3	20100104499		2010-04-29	GROVER, Bhadra S.	
	4	20110085967		2011-04-14	RAYBOLD, et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button.

FOREIGN PATENT DOCUMENTS								
Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number ³	Country Code ²	Kind Code ⁴	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T ⁵

**INFORMATION DISCLOSURE
STATEMENT BY APPLICANT**
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number		
Filing Date		
First Named Inventor	Arthur DARDE	
Art Unit	TBA	
Examiner Name	TBA	
Attorney Docket Number	Serie 9400	

1	FR 2 961 802	FR		2011-12-30	AIR LIQUIDE	Machine Translation.	☒
2	WO 2006/097703	WO		2006-09-21	WEEDON GEOFFREY GERALD		☐
3	WO 2006/054008	WO		2006-05-26	PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE	Machine Translation.	☒

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T ⁵
	1	International Search Report and Written Opinion for PCT/FR2013/052613, mailed January 20, 2014.	☐
	2	French Search Report and Written Opinion for FR 1262002, mailed July 16, 2013.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	
--------------------	--	-----------------	--

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

¹ See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. ² Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). ³ For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. ⁴ Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. ⁵ Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

**INFORMATION DISCLOSURE
STATEMENT BY APPLICANT**
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	
Filing Date	
First Named Inventor	Arthur DARDE
Art Unit	TBA
Examiner Name	TBA
Attorney Docket Number	Serie 9400

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ Fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ None

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/Justin K. Murray/	Date (YYYY-MM-DD)	2015-06-10
Name/Print	Justin K. Murray	Registration Number	57,995

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. **DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**



Espacenet

Bibliographic data: FR2961802 (A1) — 2011-12-30

Combined production of hydrogen and carbon dioxide from hydrocarbon mixture comprises e.g. reforming hydrocarbon mixture to give synthesis gas, cooling the gas, oxidation reaction, cooling and drying the gas and separating the gas

Inventor(s): LOCKWOOD FREDERICK [FR]; PONTONE XAVIER [BE]; VAUK DENNIS A [US] ± (LOCKWOOD FREDERICK, ; PONTONE XAVIER, ; VAUK DENNIS A)

Applicant(s): AIR LIQUIDE [FR] ± (L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE)

Classification: - international: **C01B3/48**
 - cooperative: **C01B3/48; C01B3/501; C01B3/56; C01B31/18; C01B31/20; C01B2203/0233; C01B2203/0283; C01B2203/0288; C01B2203/0405; C01B2203/043; C01B2203/0475; C01B2203/0816; C01B2203/0822; C01B2203/0827; C01B2203/147**

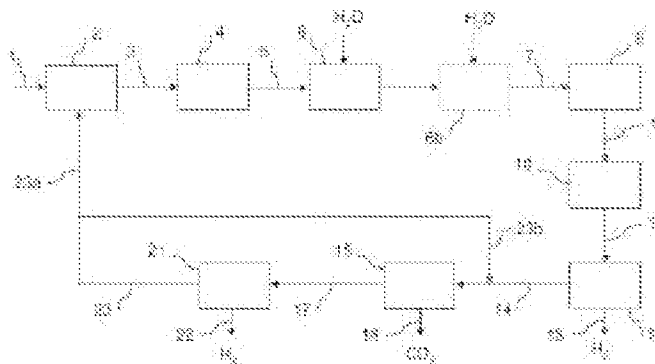
Application number: FR20100055205 20100629

Priority number(s): FR20100055205 20100629

Abstract of FR2961802 (A1)

Combined production of hydrogen (H_2) and carbon dioxide (CO_2) from a mixture of hydrocarbons comprises: (a) reforming hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas containing e.g. at least hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide; (b) cooling the gas; (c) conversion reaction (shift) of all or part of the gas cooled to oxidize major part of the carbon monoxide into carbon dioxide; (d) cooling the

synthesis gas; (e) additional drying of cooled synthesis gas; (f) separating dry gas; (g) drying obtained R(psa) stream; and (h) capturing carbon dioxide and purifying R(psa)



stream. Process for combined production of hydrogen (H_2) and carbon dioxide (CO_2) from a mixture of hydrocarbons comprises: (a) reforming hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas containing at least hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, water vapor and impurities; (b) cooling the synthesis gas with heat recovery; (c) conversion reaction (shift) of all or part of the synthesis gas cooled to oxidize major part of the carbon monoxide into carbon dioxide with corresponding production of hydrogen; (d) cooling the synthesis gas rich in H_2 and CO_2 obtained from step (c) with elimination of condensed water; (e) additional drying of cooled synthesis gas to obtain a dry synthesis gas; (f) separating dry synthesis gas in an adsorption unit by modulation of pressure (or PSA H_2) to obtain $H(I)$ stream at a pressure enriched in hydrogen and $R(psa)$ stream of PSA residue gas containing at least carbon dioxide, hydrogen and impurities; (g) drying $R(psa)$ stream; and (h) capturing carbon dioxide through a compression CPU step and purifying $R(psa)$ stream to obtain a liquid or super critical stream rich in CO_2 and a residual gas stream $R1$ enriched in hydrogen, where the process further comprises: (i) treating all or part of the residual $R1$ in a PSA H_2 unit different from the PSA H_2 unit of step (f) to produce $H(II)$ stream at high pressure rich in hydrogen different from $H(I)$ stream produced in step (f) and $R(II)$ stream of residue gas of PSA different from $R(psa)$ of residue gas produced in step (f). An independent claim is included for installation of combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture comprising at least: a module of reforming the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas; at least a module for first cooling of synthesis gas with means for heat recovery; a module of reverse conversion to the steam (shift) of synthesis gas; a cooling module of synthesis gas converted with condensation of water vapor and recovery of condensed water; an optional module for converted and cooled synthesis gas drying; a first purification unit by adsorption by pressure modulation (PSA) of dry synthesis gas for obtaining hydrogen and a PSA residue, an optional module for drying of PSA residue, a CPU unit for capturing of carbon dioxide for implementing the step compression and purification of PSA residue to obtain a liquid stream or supercritical stream rich in CO_2 and a CPU residue gas flow rich in hydrogen; a second PSA H_2 unit, different from the first PSA H_2 unit, able to treat any or part of the CPU residue to produce hydrogen stream and PSA residual gas stream; and means to convey the entire used stream.



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION FR2961802

The present invention relates to a method for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons wherein the hydrocarbon mixture is reformed to produce a synthesis gas which is cooled, and hydrogen-enriched (H₂) and carbon dioxide (CO₂), optionally dried and treated in a PSA hydrogen purification unit to produce hydrogen (drying can precede or follow the purification), the waste being treated for capturing CO₂.

It also relates to an installation adapted to the implementation of the method.

Climate change is one of the major environmental problems, reduce emissions of greenhouse gases, especially reducing CO₂ emissions is one of the major challenges facing the man.

Now one of the main sources of CO₂ emissions is one that comes from the burning of fossil fuels.

Among the industrial plants emitting carbon dioxide, there are in particular hydrogen production facilities and carbon monoxide that emit carbon dioxide through their smoke, the CO₂ content in the flue gases from the combustion gases generated non-recoverable in the process and recycled as fuel and the additional fuel such as naphtha and natural gas.

CO₂ capture on the plant is carried out at both the CO₂ present in combustion fumes, but also on the CO₂ from the synthesis gas produced by the process.

Among the methods of capturing carbon dioxide from the synthesis gas - that is to say when the product obtained by reforming or further processing of synthesis gas - one of the methods used is the capture of carbon dioxide by compression and cooling of the waste gas from the hydrogen purification unit by pressure swing adsorption (H₂ PSA), so as to liquefy a portion of the carbon dioxide contained in said waste gas.

This liquid carbon dioxide can then be transported, stored, processed or used as needed.

It is desirable for the operator of the facility to enhance the non-condensed gases from the CO₂ capture operation by compression and purification (CPU compression English and purification unit).

It is well known from the document WO2006 / 054 008 of the Applicant a process for producing hydrogen wherein the capture of carbon dioxide further allows to increase the hydrogen production facility.

For this, the method implements the compression stages of PSA offgas, followed by a drying step (drying up, as described in WO2008 / 017 783 of the applicant be carried out upstream of the PSA) with recovery of carbon dioxide via a cryogenic purification unit (CPU).

Condensable gases from the CPU are treated by a membrane allowing hydrogen to permeate.

Hydrogen is returned upstream of the process, to the input of the PSA to increase hydrogen production from the installation, the residual gas from the membrane itself being used in the reforming step, such as fuel and / or as a feed for supplying reforming.

However, in the case of an existing hydrogen production, the installation operating at its rated capacity is not adapted to receive and process additional flux, and particularly the hydrogen purification unit (H₂ PSA).

Thus, this recycle in the process will require changes to the facility; If the solution is to increase the production of hydrogen, it will then change the hydrogen purification unit so as to increase its processing capacity.

As part of improving the operation of an existing facility to conduct a CO₂ capture, it may be preferable to a hydrogen recovery that does not involve changes to existing production facilities and / or do not disturb the operation of the existing plant.

The objective of the present invention to address this problem of increasing the production of hydrogen from a hydrogen production facility with a capture carbon dioxide, without changing the main constituent elements of the existing installation, or undesired operation.

To this end, the invention provides a method for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons comprising at least the following steps: - a step (a) reforming the mixture of hydrocarbons for obtaining a synthesis gas containing at least hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, water vapor and impurities, - a step (b) cooling the synthesis gas with recovery of the heat available, - a step (c) conversion reaction (shift) of all or part of the cooled synthesis gas to oxidize most of the carbon monoxide present to carbon dioxide with generation corresponding to hydrogen, - a step (d) cooling the synthesis gas enriched in H₂ and CO₂ from step (c) with removal of condensed water, - a step (e) optional additional drying gas Synthesis cooled for the removal of water molecules and obtain a dry synthesis gas, - a step (f) of separation of the dry synthesis gas in a pressure swing adsorption unit (or H₂ PSA) for obtaining a high pressure H₁ hydrogen-enriched stream and a stream of RPSA PSA waste gas containing at least carbon dioxide, hydrogen and impurities, - a step (g) of optional drying stream RPSA - a step (h) capture carbon dioxide via a compression step purification and flow RPSA to obtain a liquid stream rich or super critical CO₂ 15 and a waste gas stream R₁ enriched in hydrogen, characterized in that the method further comprises: - a step (i) processing all or part of the waste in a separate R₁ H₂ PSA unit H₂ PSA unit of step (f) H₁₁ produce a stream enriched in hydrogen H₁ separate stream produced in step (f) and a residual gas stream of R₁₁ PSA 20 separate from the waste gas stream RPSA product in step (f), the step of drying (g) may be performed before the compression step of step (h); when the compressing step comprises successive intermediate cuts, the drying can be performed during the compression step, between two intermediate cuts; step (g) may also be performed after step 25 compression.

The solution of the invention makes it possible to recover additional hydrogen available in the non-condensable gases from the CPU directly, in a simple separation unit which is devoted to this additional production.

The process "primary" for hydrogen production is not disrupted.

30 The method of the invention may further have any or all of the following characteristics: - it comprises at least a step of recycling part or all of R₁₁ flows to step (a) reforming and / or all or part of the R₁₁ flows to step (h) of CO₂ capture. by compression and purification. - Step (c) is a high temperature shift step (HT shift) and downstream is carried out in step (c) a step (c') for low temperature shift (LT shift) for improving conversion of CO to CO₂ with joint production of H₂.

In effect the transformation of CO to CO₂ by using a low-temperature shift is complete, and the use of this second shift can simultaneously improve the capture of CO₂ in the syngas and to increase the production of Joint hydrogen. - The waste R₁ from step (h) is treated in a membrane type separation step to produce at least two streams M₁ and M₁₁, M₁ flows - enriched at least in H₂ - so is the "portion of the waste R₁ feeding the Step (i) ", while the flow M₁₁ depleted hydrogen is used as fuel.

According to a second aspect of the invention, it relates to a plant for combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture comprising at least: - a reforming module hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas 15, - at least one first module for cooling the synthesis gas with means for recovering the heat available, - an inverse conversion module steam (shift) of the gas synthesis, - a module for cooling the syngas converted with condensation of the steam 20 and recovery of the condensed water, - an optional module for drying the converted and cooled synthesis gas, - a first purification unit pressure swing adsorption (PSA) of the dry synthesis gas for obtaining hydrogen and a residual PSA, - optional drying module residual PSA 25 - a capture CPU dioxide Carbon suitable for implementation of the compression stage and purification of the waste of PSA to obtain a liquid stream rich or super critical CO₂ and a CPU waste gas stream enriched in hydrogen and: - a second unit PSA H₂, distinct from the first PSA unit H₂, able to process all or part of 30 CPU waste to produce a hydrogen stream and a waste gas stream PSA - means able to convey the all flows implemented.

Preferably, the plant further comprises means for recycling all or part of the flow of waste gas from the second PSA to the reforming module and / or to the CPU, preferably, the installation comprises a second module downstream reverse conversion of the first, the first is a high temperature type conversion module (HT shift) and the second conversion module is a low-temperature type conversion module (LT shift).

More preferably, the plant further comprises a membrane type separation unit for producing at least one stream enriched M₁ at least H₂ and at least a M₁₁ hydrogen depleted stream and feeding means the membrane separation unit in the waste R₁,

and means for supplying the second PSA in said at least one stream enriched in at least H₂ from the membrane separation unit, and feed means and use H₂-depleted stream hydrogen as fuel.

Other features and advantages of the present invention will become apparent from the following description of exemplary non-limiting implementation, descriptions made in reference to the accompanying drawings in which: - Figure 1 is a schematic life of a process for the combined production of hydrogen and carbon dioxide life capture of CO₂ in a 20 base configuration of the invention. - Figure 2 is a schematic view of a method according to the invention which differs from that of Figure 1 in that the residual capture RI is subjected to a membrane treatment before being sent to the second PSA H₂.

Figure 1 describes a preferred embodiment of the 25 hydrogen production process and carbon dioxide according to the invention wherein a hydrocarbon feed mixed with one of the steam (not shown) feeds a reformer 2 to generate a synthesis gas 3 containing at least carbon monoxide, hydrogen, carbon dioxide, methane and unreacted impurities.

This step of steam reforming is performed in a 30 steam- reforming furnace containing tubes filled with catalysts, the heat required for reforming is supplied by combustion.

The synthesis gas 3 is then cooled at 4, cooled synthesis gas 5 is then subjected in 6 to a shift reaction in which carbon monoxide reacts with water (shown but not referenced) to be - partly - converted into hydrogen and carbon dioxide.

The reaction involved ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) is called reaction gas with water or shift reaction.

This reaction is generally conducted on the high-temperature synthesis gas (HT shift), a second step 6b of shift can be performed downstream of the previous one, on the syngas partially Shifted, at lower temperature (LT shift) - this shift 6b second step is shown in broken lines, it is not mandatory.

The synthesis gas obtained 7 - the output of the step 6 or step 6b when step 6 is followed by a step 6b - is enriched with H₂ and CO₂ depleted and CO; it is cooled to 8 and then the cooled gas is dried in 9 10 (e.g. using an adsorption method TSA type) to remove water molecules and thus obtain a gas mixture 11 sec - with regard to downstream processing gas - which dry gas mixture is then subjected to a separation step in an adsorption unit 12 by modulation of pressure or H₂ PSA for producing a gas stream 13 and a hydrogen product gas stream 14 from PSA waste (waste RPSA).

Stream 14 is then processed to capture carbon dioxide; for this, it is compressed (not shown) so that its pressure is between 20 and 100 bar, and then undergoes one or more successive stages of condensation / separation in the CPU 15 to obtain a liquid stream 16 enriched CO₂, and a gas stream 17 (residual RI), enriched in hydrogen and other condensable components, including carbon monoxide.

The stream 17 is then subjected to a separation step in an adsorption unit 21 by separate pressure modulation unit 12 to produce a gaseous stream of hydrogen product 22 (flow Hii) and a residual gas stream 23 of PSA (residual RH).

Depending on the requirements and needs to be met, there will be possibilities for using this gas stream 23; it could for example be sent as a fuel to the reformer 2 -via 23a - or sent to the input of the CPU -via 23b- but other uses are also possible.

Drying of synthesis gas, upstream and / or downstream of the PSA (not shown) removes harmful water to the success of the downstream process.

CPU performance is improved when it is powered by a CO₂ rich stream - so when using the low temperature 2nd Shift -.

For example, when a CO₂ recovery rate via a CPU unit from a steam reforming, without a second low temperature shift is 84%, the rate rises to 91% with the second low temperature shift .

The recovery of hydrogen from non-condensable from CO₂ capture (current RI) via a second PSA unit H₂ - according to the invention - can increase the production of hydrogen installing any way to is significant.

In addition, the use of second low temperature shift allows a significant increase of the hydrogen content in the condensable (may spend less than 50% to 62%).

When the RI waste from the CPU contains a significant proportion of hydrogen (50% by volume, for example), it is suitable for powering a PSA unit. Typically, the hydrogen yield of the PSA unit installation - referenced 12 - being of the order of 89%, a return of the same order of the additional unit 21 and would achieve an overall recovery rate hydrogen of the order of 95 to 99%.

Note also that the residual gas of the CPU being at a pressure élevée- typically about 75 bar absolute - power the PSA unit with a charge under such pressure is not interesting.

Indeed, such a high pressure does not improve performance, but against forced by using thicker and more expensive

materials to resist the pressure, as the residual IR will preferably relaxed - if possible recovery work - before feed the PSA. Figure 2 depicts a second preferred embodiment of the method of the invention.

A number of elements are common to both embodiments of the invention.

They have the same reference numbers.

The differentiating elements have different numbers.

A first part of the process, until the flux 16 and 17 at the output of the CPU is identical in the two diagrams of Figs.

Following the procedure of Figure 2, the stream 17 is then treated with 18 membrane permeation for a hydrogen-rich stream 20 which is sent in the PSA H2 21 - according to the invention-under 19 and a waste pressure.

The waste 19 is recycled to the reforming unit as fuel; Other known uses of the art are possible.

The flow 22 and 23 obtained at the output from the second PSA is treated according to those of Figure 1.



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

CLAIMS FR2961802

REVENDECATIONS1.

Process for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons comprising at least the following steps: - a step (a) reforming the hydrocarbon mixture to obtain a gas synthesis containing at least hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, water vapor and impurities, - a step (b) of the cooling gas to synthesis with recovery of the 10 heat available, - a step (c) conversion reaction (shift) of all or part of the cooled synthesis gas to oxidize most of the carbon monoxide to carbon dioxide with corresponding production of hydrogen, - a step (d) cooling the synthesis gas enriched in H₂ and CO₂ from 15 step (c) with removal of condensed water, - a step (e) optional additional drying of the cooled synthesis gas to obtain a gas synthesis sec, - a step (f) of separation of the dry synthesis gas in a pressure swing adsorption unit (or H₂ PSA) for obtaining a high pressure H₁ stream 20 enriched in hydrogen and a residual gas stream RPSA PSA containing at least carbon dioxide, hydrogen and impurities, - a step (g) optional drying of the RPSA flow, - a step (h) to capture carbon dioxide via a compression step of CPU and purification flow RPSA to obtain a liquid stream rich or super critical CO₂ in 25 and a waste gas stream enriched in hydrogen IR, characterized in that the method further comprises: - a step (i) processing all or part of the waste in a separate R₁ H₂ PSA unit H₂ PSA unit of step (f) to produce a high pressure flow H₁₁ separate enriched hydrogen product stream of H₁ in step (f) and a R₁₁ 30 PSA waste gas stream separate from the flux of RPSA waste gas produced in step (f), 2 A method according to claim 1 comprising at least a step of recycling of all or part of the flow R₁₁ to the reforming step and / or all or part of R₁₁ flows to step (h) of CO₂ capture by compression and purification.

3.

A method according to claim 1 or claim 2 wherein step (c) is a step of high-temperature shift, and wherein downstream is carried out in step (c) a step (c') of low temperature shift (LT shift) for improving conversion of CO to CO₂ with co-production of H₂.

4.

Method according to one of the preceding claims wherein the waste R₁ from step (h) is treated in a membrane type separation step to produce at least two streams M₁ and M₁₁, the M₁ flow - at least enriched in H₂ - then is the "residual portion of the R₁ supplying step (i)", while the flow M₁₁ depleted hydrogen is used as fuel.

5.

CHP installation of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture comprising at least: - a reforming module of the hydrocarbon mixture to obtain a synthesis gas, - at least one the first module for cooling the synthesis gas with means for recovering the heat available, - a steam inverse conversion module (shift) of the synthesis gas, - a module for cooling the syngas converted with condensation of the water vapor and recovering the condensed water, - an optional drying module syngas converted and cooled, - a first pressure swing adsorption purification unit (PSA) of the dry syngas to the obtaining hydrogen and a residual PSA, - optional drying module residual PSA, - a carbon dioxide capture unit CPU capable of implementing the step of compression and purification of the waste PSA to obtain a liquid stream rich or super critical CO₂ and a waste gas stream enriched in hydrogen CPU, and - a second unit PSA H₂, distinct from the first PSA unit H₂, capable of processing all or part of the CPU of waste to produce a hydrogen stream and a waste gas stream from PSA, - means able

to convey all the flows implemented.

6.

Installation according to claim 5 further comprising means for recycling all or part of the flow of waste gas from the second PSA to the reforming module and / or to the CPU 10. 7

Installation according to claim 5 comprising a second inverse conversion module downstream of the first, and wherein the first is a high temperature type conversion module (HT shift), and the second conversion unit is a type of low conversion module temperature (LT shift).

August 15th.

Installation according to one of claims 5 to 7 further comprising: - a membrane type separation unit to produce at least one stream enriched in at least H₂, and at least one H₂-depleted stream, - means of supply of the membrane separation unit in the waste from the first PSA unit, and 20 - supply means of the second PSA unit in said at least one stream enriched in at least H₂, - supply means and use of the hydrogen-depleted stream as combustible.5

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 29.06.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.12.11 Bulletin 11/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-
DES GEORGES CLAUDE Société anonyme — FR.

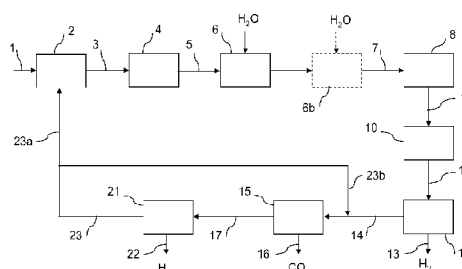
72 Inventeur(s) : LOCKWOOD FREDERICK, PON-
TONE XAVIER et VAUK DENNIS A..

73 Titulaire(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-
DES GEORGES CLAUDE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : L'AIR LIQUIDE.

54 PROCEDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE COMBINEE A UNE CAPTURE DE DIOXYDE DE CARBONE.

57 La présente invention concerne un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel le mélange d'hydrocarbures est réformé pour produire un gaz de synthèse qui est refroidi, puis enrichi en H₂ et CO₂, optionnellement séché, et traité dans une unité PSA de purification d'hydrogène pour produire un flux d'hydrogène. Le résiduaire du PSA est traité dans une unité CPU de compression et purification de CO₂ qui produit du CO₂ liquide et un résiduaire de capture gazeux, tout ou partie du résiduaire de capture étant envoyé vers une unité PSA distincte pour produire un flux d'hydrogène supplémentaire, distinct du flux principal.



La présente invention concerne un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel le mélange d'hydrocarbures est reformé pour produire un gaz de synthèse qui est refroidi, puis enrichi en hydrogène (H_2) et dioxyde de carbone (CO_2), optionnellement séché, et traité dans une unité PSA de purification d'hydrogène pour produire de l'hydrogène (le séchage pouvant précéder ou suivre la purification), le résiduaire étant traité en vue de capturer du CO_2 . Elle concerne aussi une installation apte à la mise en œuvre du procédé.

Le changement climatique étant l'un des grands problèmes environnementaux actuels, diminuer les émissions de gaz à effet de serre, et tout particulièrement diminuer les émissions de CO_2 est un des grands défis qui s'imposent à l'homme. Or l'une des sources essentielles d'émissions de CO_2 est celle qui est issue de la combustion des combustibles fossiles. Parmi les installations industrielles émettrices de dioxyde de carbone, on trouve notamment les installations de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone qui émettent du dioxyde de carbone via leurs fumées, le CO_2 contenu dans les fumées provenant de la combustion de gaz non valorisables générés dans le procédé et recyclés sous forme de combustibles, et de celle de combustibles additionnels tels que le naphta et le gaz naturel.

La capture de CO_2 sur ces installations s'effectue à la fois sur le CO_2 présent dans des fumées de combustion, mais aussi sur le CO_2 présent dans le gaz de synthèse produit par le procédé.

Parmi les méthodes de capture du dioxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse - c'est-à-dire produit lors du reformage ou obtenu par transformation ultérieure du gaz de synthèse - l'une des méthodes utilisées est la capture du dioxyde de carbone par compression et refroidissement du gaz résiduaire issu de l'unité de purification d'hydrogène par adsorption à modulation de pression (PSA H_2), de sorte à liquéfier une fraction du dioxyde de carbone contenu dans ledit gaz résiduaire. Ce dioxyde de carbone liquide peut ensuite être transporté, stocké, transformé ou utilisé en fonction des besoins.

Il est souhaitable pour l'exploitant de l'installation de valoriser les gaz non condensés issus de cette opération de capture de CO_2 par compression et purification ou CPU (de l'anglais compression and purification unit).

Il est ainsi connu du document WO2006/054008 de la déposante un procédé de production d'hydrogène dans lequel la capture de dioxyde de carbone permet en outre d'augmenter la production d'hydrogène de l'installation. Pour cela, le procédé met en œuvre des étapes de compression du gaz résiduaire du PSA, suivi d'une étape de séchage (le séchage pouvant, ainsi que décrit dans WO2008/017783 de la déposante être réalisé en amont du PSA) avec récupération du dioxyde de carbone via une unité de purification cryogénique (CPU). Les gaz incondensables issus de la CPU sont traités par une membrane permettant à l'hydrogène de perméer. L'hydrogène est renvoyé en amont du procédé, à l'entrée du PSA pour augmenter la production d'hydrogène de l'installation, le gaz résiduel issu de la membrane étant quant à lui utilisé dans l'étape de reformage, comme combustible et/ou comme charge destinée à alimenter le reformage.

Cependant, dans le cas d'une production d'hydrogène existante, l'installation fonctionnant à sa capacité nominale n'est pas conçue pour recevoir et traiter des flux supplémentaires, et tout particulièrement l'unité de purification hydrogène (PSA H₂). Ainsi, ce recyclage dans le procédé nécessitera des modifications de l'installation ; si la solution retenue consiste à augmenter la production d'hydrogène, il faudra alors modifier l'unité de purification d'hydrogène de sorte à augmenter sa capacité de traitement.

Dans le cadre d'une amélioration du fonctionnement d'une installation existante en vue de procéder à une capture de CO₂, il peut être préférable de procéder à une récupération de l'hydrogène qui n'implique pas de modification des moyens de production existants et/ou ne perturbe pas le fonctionnement de l'installation existante.

L'objectif de la présente invention est donc de répondre à cette problématique d'augmenter la production en hydrogène à partir d'une installation de production d'hydrogène grâce à une capture de dioxyde de carbone, sans modifier les éléments principaux constitutifs de l'installation existante, ni en perturber le fonctionnement.

A cet effet, l'invention propose un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comportant au moins les étapes suivantes :

- une étape (a) de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
- une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse avec récupération de la chaleur disponible,

- une étape (c) de réaction de conversion (shift) de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone présent en dioxyde de carbone avec production correspondante d'hydrogène,
- une étape (d) de refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape (c) avec élimination de l'eau condensée,
- une étape (e) facultative de séchage additionnel du gaz de synthèse refroidi pour l'élimination des molécules d'eau et obtention d'un gaz de synthèse sec,
- une étape (f) de séparation du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H_2) permettant l'obtention d'un flux H_I à haute pression enrichi en hydrogène et d'un flux R_{psa} de gaz résiduaire de PSA contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et des impuretés,
- une étape (g) facultative de séchage du flux R_{psa} ,
- une étape (h) de capture de dioxyde de carbone via une étape de compression et purification du flux R_{psa} pour l'obtention d'un flux liquide ou super critique riche en CO_2 et d'un flux gazeux résiduaire R_I enrichi en hydrogène,
- caractérisé en ce que le procédé comprend en outre :
 - une étape (i) de traitement de tout ou partie du résiduaire R_I dans une unité PSA H_2 distincte de l'unité PSA H_2 de l'étape (f) pour produire un flux H_{II} enrichi en hydrogène distinct du flux H_I produit dans l'étape (f) et un flux R_{II} de gaz résiduaire de PSA distinct du flux de gaz résiduaire R_{psa} produit dans l'étape (f),

L'étape de séchage (g) peut être réalisée, avant l'étape de compression de l'étape (h) ; lorsque l'étape de compression comporte des compressions intermédiaires successives, le séchage peut être réalisé pendant l'étape de compression, entre deux compressions intermédiaires ; l'étape (g) peut également être réalisée après l'étape de compression.

La solution de l'invention permet ainsi de récupérer l'hydrogène supplémentaire disponible dans les gaz incondensables en provenance de l'unité CPU directement, dans une unité de séparation simple qui est dévolue à cette production supplémentaire. Le procédé « principal » de production d'hydrogène n'est donc pas perturbé.

Le procédé de l'invention peut en outre présenter tout ou partie des caractéristiques qui suivent :

- il comprend au moins une étape de recyclage de tout ou partie du flux R_{II} vers l'étape (a) de reformage et/ou de tout ou partie du flux R_{II} vers l'étape (h) de capture du CO_2 , par compression et purification.

- l'étape (c) est une étape de shift haute température (HT shift) et on réalise en aval de l'étape (c) une étape (c') de shift basse température (LT shift) pour améliorer la transformation du CO en CO₂ avec production conjointe d'H₂. En effet la transformation du CO en CO₂ à l'aide d'un shift basse température est plus complète, et
- 5 l'utilisation de ce second shift permet de simultanément améliorer la capture de CO₂ au niveau du syngas et d'augmenter la production d'hydrogène conjointe.
- le résiduaire R_I issu de l'étape (h) est traité dans une étape de séparation de type membranaire pour produire au moins deux flux M_I et M_{II}, le flux M_I - enrichi au moins en H₂ - constitue alors la « partie du résiduaire R_I alimentant l'étape (i) », tandis que le
- 10 flux M_{II} appauvri en hydrogène est utilisé en tant que combustible.

Selon un second aspect de l'invention, celle-ci concerne une installation pour une production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comprenant au moins :

- un module de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de
- 15 synthèse,
- au moins un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur disponible,
- un module de conversion inverse à la vapeur (shift) du gaz de synthèse,
- un module de refroidissement du gaz de synthèse converti avec condensation de la
- 20 vapeur d'eau et récupération de l'eau condensée,
- un module optionnel de séchage du gaz de synthèse converti et refroidi,
- une première unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire de PSA,
- un module optionnel de séchage du résiduaire de PSA,
- 25 - une unité CPU de capture de dioxyde de carbone apte à la mise en œuvre de l'étape de compression et purification du résiduaire de PSA pour l'obtention d'un flux liquide ou super critique riche en CO₂ et d'un flux gazeux résiduaire de CPU enrichi en hydrogène, ainsi que :
- une deuxième unité PSA H₂, distincte de la première unité PSA H₂, apte à traiter tout
- 30 ou partie du résiduaire de CPU pour produire un flux d'hydrogène et un flux de gaz résiduaire de PSA,
- des moyens aptes à véhiculer l'ensemble des flux mis en œuvre.

De préférence, l'installation comprend en outre des moyens de recyclage de tout ou partie du flux de gaz résiduaire issu du second PSA vers le module de reformage et/ou vers l'unité CPU,

De préférence, l'installation comprend un second module de conversion inverse en aval du premier, le premier est un module de conversion de type haute température (HT shift) et le second module de conversion est un module de conversion de type basse température (LT shift).

De préférence encore, l'installation comprend en outre une unité de séparation de type membranaire pour la production d'au moins un flux M_I enrichi au moins en H_2 et au moins un flux M_{II} appauvri en hydrogène, ainsi que des moyens d'alimentation de l'unité de séparation membranaire en le résiduaire R_I , et des moyens d'alimentation du second PSA en ledit au moins un flux enrichi au moins en H_2 provenant de l'unité de séparation membranaire, et des moyens d'alimentation et d'utilisation du flux M_{II} appauvri en hydrogène en tant que combustible.

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

- La Figure 1 est une vue schématique d'un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone via une capture de CO_2 selon une configuration de base de l'invention.
- La Figure 2 est une vue schématique d'un procédé selon l'invention qui diffère de celui de la Figure 1 en ce que le résiduaire de capture R_I est soumis à un traitement membranaire avant d'être envoyé au second PSA H_2 .

La Figure 1 décrit ainsi un mode de réalisation préféré du procédé de production d'hydrogène et de dioxyde de carbone selon l'invention dans lequel une charge d'hydrocarbures **1** mélangée à de la vapeur d'eau (non représentée) alimente un reformeur **2** pour générer un gaz de synthèse **3** contenant au moins du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, du dioxyde de carbone, du méthane n'ayant pas réagi et des impuretés. Cette étape de reformage à la vapeur est réalisée dans un four de vapo-reformage contenant des tubes remplis de catalyseurs, la chaleur nécessaire au reformage étant apportée par combustion. Le gaz de synthèse **3** est alors refroidi en **4**, le gaz de synthèse refroidi **5** étant ensuite soumis en **6** à une réaction de shift durant laquelle le monoxyde de carbone réagit avec de l'eau (représentée mais non référencée) pour être - pour partie - transformé en hydrogène et dioxyde de carbone. La réaction

mise en jeu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) est appelée réaction de gaz à l'eau ou réaction de shift. Cette réaction est en général conduite sur le gaz de synthèse à haute température (HT shift), une seconde étape **6b** de shift peut être réalisée en aval de la précédente, sur le gaz de synthèse partiellement shifté, à température plus basse (LT shift) – cette seconde étape de shift **6b** est représentée en traits discontinus, elle n'est pas obligatoire.

Le gaz de synthèse obtenu **7** – en sortie de l'étape **6** ou de l'étape **6b** lorsque l'étape **6** est suivie d'une étape **6b** – est enrichi en H_2 et CO_2 et appauvri en CO ; il est refroidi en **8**, puis le gaz refroidi **9** est séché en **10** (par exemple en utilisant un procédé d'adsorption type TSA) pour éliminer les molécules d'eau et obtenir ainsi un mélange gazeux **11** sec – eu égard au traitement aval du gaz – lequel mélange gazeux sec est ensuite soumis à une étape de séparation dans une unité **12** d'adsorption par modulation de pression ou PSA H_2 pour produire un courant gazeux **13** d'hydrogène produit et un courant gazeux **14** de résiduaire de PSA (résiduaire Rpsa). Le courant **14** est ensuite traité pour en capturer le dioxyde de carbone ; pour cela, il est comprimé (non représenté) de telle sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bar, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation dans l'unité CPU **15** pour obtenir un flux liquide **16** enrichi en CO_2 , et un courant gazeux **17** (résiduaire R_I), enrichi en hydrogène et en autres constituants incondensables, notamment en monoxyde de carbone. Le courant **17** est ensuite soumis à une étape de séparation dans une unité **21** d'adsorption par modulation de pression distincte de l'unité **12** pour produire un courant gazeux **22** d'hydrogène produit (flux H_H) et un courant gazeux **23** de résiduaire de PSA (résiduaire R_{II}). En fonction des exigences et besoins à satisfaire, il existera différentes possibilités d'utilisation de ce courant gazeux **23** ; il pourra par exemple être envoyé en tant que combustible vers le reformeur **2** –via **23a** - ou être envoyé à l'entrée de l'unité CPU –via **23b**-, mais d'autres utilisations sont aussi possibles.

Le séchage du gaz de synthèse, en amont et/ou en aval du PSA (non représenté) permet d'éliminer l'eau nuisible au bon déroulement du procédé aval.

Les performances de l'unité CPU sont améliorées lorsqu'elle est alimentée par un courant plus riche en CO_2 - donc lorsqu'on utilise le 2^{ème} Shift basse température -. Ainsi par exemple, lorsqu'un taux de récupération de CO_2 via une unité de CPU à partir d'un reformage à la vapeur, et sans second shift basse température est de 84%, ce taux passe à 91% avec le second shift basse température.

La récupération de l'hydrogène contenu dans les incondensables issus de la capture du CO₂ (courant R_I) via une deuxième unité PSA H₂ - conformément à l'invention - permet d'augmenter la production d'hydrogène de l'installation de façon tout à fait significative.

5 En outre, l'utilisation du second shift basse température permet une augmentation significative de la teneur en hydrogène dans les incondensables (pouvant passer moins de 50% à 62%). Lorsque le résiduaire R_I issu de l'unité CPU contient une proportion significative d'hydrogène (50% volumique par exemple), il est apte à alimenter une unité PSA. Typiquement, le rendement en hydrogène de l'unité PSA de
10 l'installation - référencée **12** - étant de l'ordre de 89%, un rendement de même ordre de l'unité additionnelle **21** permettrait ainsi d'atteindre un taux de récupération global d'hydrogène de l'ordre de 95 à 99 %.

On notera par ailleurs que le gaz résiduaire de l'unité CPU étant à une pression élevée- typiquement environ 75 bar abs - alimenter l'unité PSA avec une charge sous
15 une telle pression n'est pas intéressant. En effet, une pression aussi élevée n'améliore pas la performance, mais contraint par contre à utiliser des matériaux plus épais et plus chers pour résister à la pression, aussi le résiduaire R_I sera préférentiellement détendu - avec si possible récupération de travail - avant d'alimenter le PSA.

La Figure 2 décrit un deuxième mode de réalisation préféré du procédé de
20 l'invention. Un certain nombre d'éléments sont communs aux deux modes de réalisation de l'invention. Ils portent les mêmes numéros de référence. Les éléments différenciant portent des numéros différents. Une première partie du procédé, jusqu'à l'obtention des flux **16** et **17** en sortie de l'unité CPU est identique dans les schémas des deux figures.

25 Selon le mode opératoire de la Figure 2, le flux **17** est ensuite traité en **18** par perméation membranaire pour obtenir un courant **20** riche en hydrogène que l'on envoie dans le PSA H₂ **21** - conformément à l'invention- et un résiduaire **19** sous pression. Le résiduaire **19** est recyclé vers l'unité de reformage, en tant que combustible ; d'autres utilisations connues de l'homme du métier sont possibles.

30 Les flux **22** et **23** obtenus en sortie du second PSA sont traités conformément à ceux de la Figure 1.

Revendications

1. Procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comportant au moins les étapes suivantes :
- une étape (a) de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse contenant au moins de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane, de la vapeur d'eau ainsi que des impuretés,
 - une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse avec récupération de la chaleur disponible,
 - une étape (c) de réaction de conversion (shift) de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone avec production correspondante d'hydrogène,
 - une étape (d) de refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape (c) avec élimination de l'eau condensée,
 - une étape (e) facultative de séchage additionnel du gaz de synthèse refroidi pour obtenir un gaz de synthèse sec,
 - une étape (f) de séparation du gaz de synthèse sec dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA H_2) permettant l'obtention d'un flux H_I à haute pression enrichi en hydrogène et d'un flux Rpsa de gaz résiduaire de PSA contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et des impuretés,
 - une étape (g) facultative de séchage du flux Rpsa,
 - une étape (h) de capture de dioxyde de carbone via une étape CPU de compression et purification du flux Rpsa pour l'obtention d'un flux liquide ou super critique riche en CO_2 et d'un flux gazeux résiduaire R_I enrichi en hydrogène,
- caractérisé en ce que le procédé comprend en outre :
- une étape (i) de traitement de tout ou partie du résiduaire R_I dans une unité PSA H_2 distincte de l'unité PSA H_2 de l'étape (f) pour produire un flux H_{II} à haute pression enrichi en hydrogène distinct du flux H_I produit dans l'étape (f) et un flux R_{II} de gaz résiduaire de PSA distinct du flux Rpsa de gaz résiduaire produit dans l'étape (f),

2 Procédé selon la revendication 1 comprenant au moins une étape de recyclage de tout ou partie du flux R_{II} vers l'étape de reformage et/ou de tout ou partie du flux R_{II} vers l'étape (h) de capture du CO_2 par compression et purification.

5 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel l'étape (c) est une étape de shift haute température, et dans lequel on réalise en aval de l'étape (c) une étape (c') de shift basse température (LT shift) pour améliorer la transformation du CO en CO_2 avec production conjointe de H_2 .

10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le résiduaire R_I issu de l'étape (h) est traité dans une étape de séparation de type membranaire pour produire au moins deux flux M_I et M_{II} , le flux M_I - enrichi au moins en H_2 - constitue alors la « partie du résiduaire R_I alimentant l'étape (i) », tandis que le flux M_{II} appauvri en hydrogène est utilisé en tant que combustible.

15

5. Installation de production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures comprenant au moins :

- un module de reformage du mélange d'hydrocarbures pour l'obtention d'un gaz de synthèse,
- 20 - au moins un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur disponible,
- un module de conversion inverse à la vapeur (shift) du gaz de synthèse,
- un module de refroidissement du gaz de synthèse converti avec condensation de la vapeur d'eau et récupération de l'eau condensée,
- 25 - un module optionnel de séchage du gaz de synthèse converti et refroidi,
- une première unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du gaz de synthèse sec permettant l'obtention d'hydrogène et d'un résiduaire de PSA,
- un module optionnel de séchage du résiduaire de PSA,
- une unité CPU de capture de dioxyde de carbone apte à la mise en œuvre de l'étape de
- 30 compression et purification du résiduaire de PSA pour l'obtention d'un flux liquide ou super critique riche en CO_2 et d'un flux gazeux résiduaire de CPU enrichi en hydrogène, ainsi que :

- une deuxième unité PSA H₂, distincte de la première unité PSA H₂, apte à traiter tout ou partie du résiduaire de CPU pour produire un flux d'hydrogène et un flux de gaz résiduaire de PSA,
- des moyens aptes à véhiculer l'ensemble des flux mis en œuvre.

5

6. Installation selon la revendication 5 comprenant en outre des moyens de recyclage de tout ou partie du flux de gaz résiduaire issu du second PSA vers le module de reformage et/ou vers l'unité CPU,

10 7. Installation selon la revendication 5 comprenant un second module de conversion inverse en aval du premier, et dans laquelle le premier est un module de conversion de type haute température (HT shift), et le second module de conversion est un module de conversion de type basse température (LT shift).

15 8. Installation selon l'une des revendications 5 à 7 comprenant en outre :

- une unité de séparation de type membranaire pour la production d'au moins un flux enrichi au moins en H₂, et au moins un flux appauvri en H₂,
- des moyens d'alimentation de l'unité de séparation membranaire en le résiduaire issu de la première unité PSA, et

20 - des moyens d'alimentation de la seconde unité PSA en ledit au moins un flux enrichi au moins en H₂,

- des moyens d'alimentation et d'utilisation du flux appauvri en hydrogène en tant que combustible.

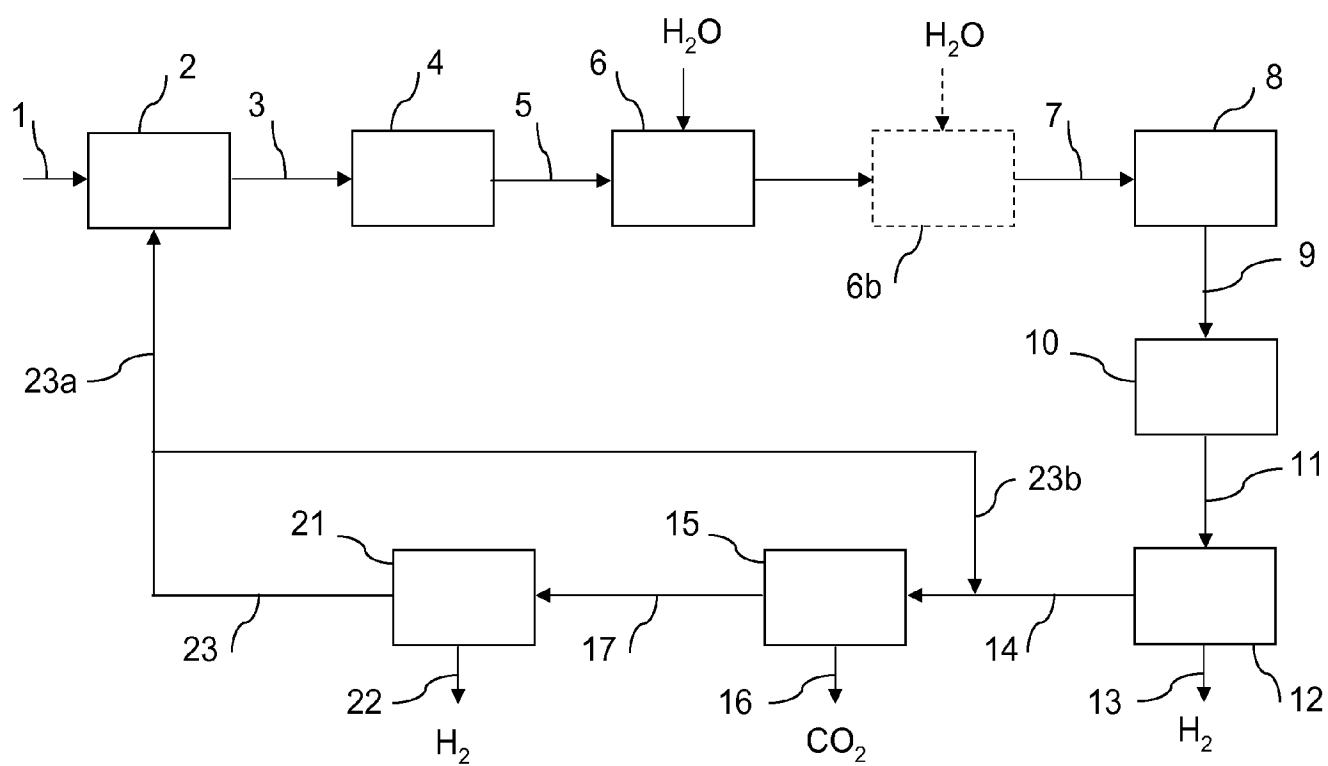


Figure 1

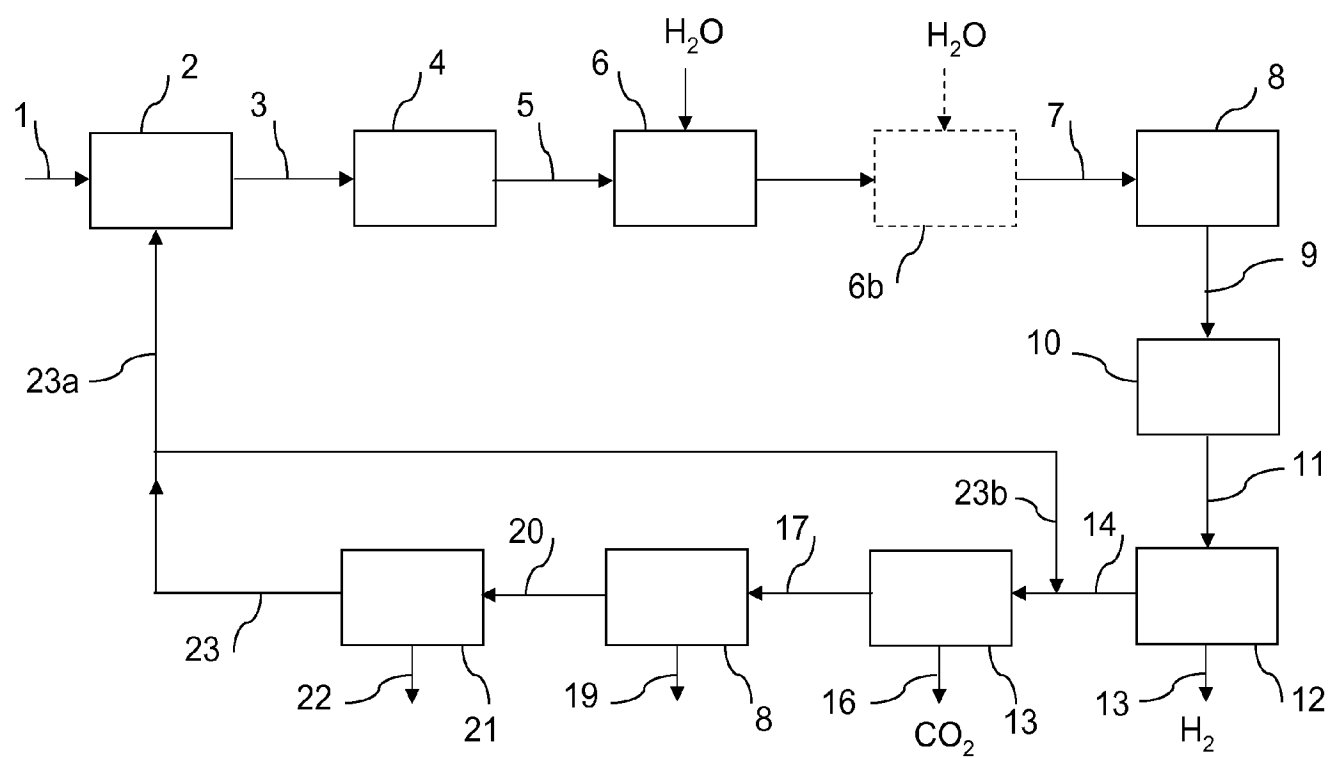


Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 742679
FR 1055205

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2006/097703 A1 (WEEDON GEOFFREY GERALD [TT]; TORGERSEN BJARNE [NO]) 21 septembre 2006 (2006-09-21) * page 3, ligne 26 - page 4, ligne 30 * * page 20, ligne 4 - page 28, ligne 22 * * figure 1 *	1-8	C01B3/48
X,D	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 mai 2006 (2006-05-26) * revendications; figure 1 *	1-8	
A	WO 00/30973 A1 (RINECO CHEMICAL IND INC [US]) 2 juin 2000 (2000-06-02) * page 5 - page 6; figures *	1,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 mars 2011		Van der Poel, Wim	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1055205 FA 742679**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-03-2011
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
W0 2006097703 A1	21-09-2006	EP 1858803 A1 US 2009117024 A1	28-11-2007 07-05-2009
W0 2006054008 A1	26-05-2006	CA 2587416 A1 CN 101098826 A EP 1814819 A1 FR 2877939 A1 JP 2008520524 T US 2009298957 A1	26-05-2006 02-01-2008 08-08-2007 19-05-2006 19-06-2008 03-12-2009
W0 0030973 A1	02-06-2000	AU 1826400 A CA 2352576 A1 MX PA01005335 A US 6086840 A	13-06-2000 02-06-2000 27-03-2003 11-07-2000

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
21 September 2006 (21.09.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/097703 A1

(51) International Patent Classification:

C01B 3/38 (2006.01) **C01B 3/50** (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01) **C01B 3/56** (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/GB2006/000894

(22) International Filing Date: 14 March 2006 (14.03.2006)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0505164.4 14 March 2005 (14.03.2005) GB
0523219.4 15 November 2005 (15.11.2005) GB

(71) Applicants and

(72) Inventors: **WEEDON, Geoffrey, Gerald** [GB/TT]; 12 Golf Course Drive, Moka Heights, Maraval, Trinidad & Tobago, West Indies (TT). **TORGENSEN, Bjarne** [NO/NO]; Box 187, N-8160 Glomfjord (NO).

(74) Agent: **BRETTELL, Barker**; 138 Hagley Road, Edgbaston, Birmingham B16 9PW (GB).

(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

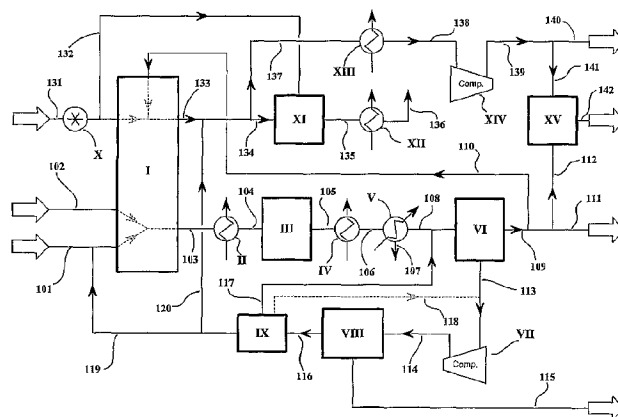
(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN WITH CO-PRODUCTION AND CAPTURE OF CARBON DIOXIDE



(57) Abstract: A process for the production of hydrogen with the co-production and capture of carbon dioxide, wherein the process comprises steam methane reforming a hydrocarbon feedstock in the presence of a fuel and a combustion sustaining medium using (i) a steam methane reformer unit that comprises a steam methane reformer (SMR), and (ii) a water gas shift unit, so as to result in the production of a reformed gas stream comprising hydrogen and carbon dioxide, and a combustion products stream. The process comprises the steps of: (a) separating and removing most or all of the hydrogen from the reformed gas stream; and then (b) recovering most or all of the carbon dioxide as a separate by-product stream by condensation of liquid carbon dioxide from the gas stream; and then (c) recycling the remaining gases from the gas stream by mixing these gases with the SMR feed stream. The fuel used is principally hydrogen, for example the fuel may contain 95mol% or more hydrogen when measured on a dry basis. Greater than 85%, typically greater than 99%, of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide.

WO 2006/097703 A1

A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN WITH CO-PRODUCTION AND CAPTURE OF CARBON DIOXIDE

The present invention relates to processes for the production of hydrogen with the co-production and capture of carbon dioxide by steam methane reforming of a hydrocarbon feedstock.

Hydrogen is required for various purposes, including potentially as a fuel in power generation plants, but does not exist in the environment as a raw material. Accordingly, processes have been derived for producing hydrogen from other raw materials. One such process is the production of hydrogen from natural gas. Compared with other fossil fuels, natural gas is a cost-effective feed for making hydrogen, in part because it is widely available and is easy to handle.

The majority of hydrogen produced from natural gas today is via the steam methane reforming process, which essentially involves steam and natural gas being passed at high temperature (e.g. 700 - 1000°C) over a catalyst to produce a gas stream, of which a large part is hydrogen. The endothermic heat of reaction is traditionally supplied by combustion of a suitable fuel such as natural gas or off-gases from hydrogen separation processes at, or about, atmospheric pressure.

In particular, hydrogen production via steam methane reforming may involve four steps. Firstly, the natural gas is usually pre-treated to remove sulphur compounds by adsorption and reaction with zinc oxide, together with catalytic hydrogenation when necessary. Secondly, the reforming step is carried out by mixing the natural gas with steam and passing it over a catalyst, such as a nickel-on-alumina catalyst, at high temperature, to produce mostly carbon monoxide and hydrogen. Thirdly, a water-gas shift reaction is suitably carried out to react most of the carbon monoxide with steam to produce hydrogen and carbon dioxide.

For example, carbon monoxide and excess steam may be passed over a catalyst such as iron oxide / chrome oxide (HT Shift) at elevated temperature, such as 300 – 400°C, for example about 380°C, followed by a catalyst such as copper / zinc oxide (LT Shift) at a reduced temperature,
5 such as 200 – 300°C, for example about 230°C. Finally, the hydrogen gas is separated from the other constituents of the synthesis gas. In the first instance, excess steam is removed by condensation, for heat recovery. Often the CO₂ may be removed via liquid absorption in amine solutions, for example, to produce a raw hydrogen product stream. Optionally, a
10 pure hydrogen product stream may be produced by feeding the cooled exit stream from the water-gas shift unit to a pressure swing adsorption (PSA) unit.

Natural gas is of course primarily methane but usually comprises other
15 hydrocarbons. The steam methane reforming technique is not limited to the use of methane as feedstock; it may be used to produce hydrogen from any hydrocarbon or combination of hydrocarbons. In particular the feedstock may be one or more liquid hydrocarbon, or it may be partially reformed or vaporised gas mixtures produced from coal, wood or oil, for
20 example.

In order to address the issue of global warming and the perceived contribution of carbon dioxide emissions to this, when considering the use of natural gas or other hydrocarbon feedstocks to produce hydrogen, the
25 capture of carbon dioxide needs consideration.

It is known that the gaseous exhaust stream from the production of electricity from natural gas or other hydrocarbon feedstocks can be decarbonised by passing it through a solvent to capture carbon dioxide.
30 However, this route incurs significant cost and energy penalties and there is a need to dispose of degradation / by-products from the solvent.

An alternative approach to carbon dioxide capture is pre-combustion decarbonisation, where natural gas is converted to hydrogen, with the carbon dioxide being removed as an integral part of the hydrogen production process. The hydrogen is then combusted in a power plant to produce water vapour.

The invention described herein concerns a cost-effective process for the production of hydrogen, from natural gas or other suitable hydrocarbon feedstocks, with the co-production and capture of carbon dioxide, in particular liquid carbon dioxide, in a single hydrogen production plant. The hydrogen thus obtained can subsequently be exported as a pure product or be combusted in electrical power production plants.

This aspect of the invention, the possibility to co-produce a pure hydrogen product for use as a transportation fuel, for example, whilst producing a hydrogen fuel stream for electrical power production is a desirable feature and an important aspect of the technology. It allows variable production of either stream, from 0 - 100% at any time. Thus power production could be favoured during times of high demand, whilst during off-peak periods during the day, or in summer months, production could be switched to pure hydrogen production. Production could be varied over time, thus hydrogen would be available for transportation use without the need to build in over-capacity prior to the build-up of demand.

In one aspect, the present invention provides a process for the production of hydrogen with the co-production of carbon dioxide, wherein the process comprises steam methane reforming a hydrocarbon feedstock in the presence of fuel and a combustion sustaining medium using (i) a steam methane reformer unit that comprises a steam methane reformer (SMR),

and (ii) a water gas shift unit, so as to result in the production of a reformed gas stream comprising hydrogen and carbon dioxide, and a combustion products stream, wherein the process comprises the steps of:

(a) separating and removing most or all of the hydrogen from the reformed gas stream; and then

(b) recovering most or all of the carbon dioxide as a separate by-product stream by condensation of liquid carbon dioxide from the gas stream; and then

(c) recycling the remaining gases from the gas stream by mixing these gases with the SMR feed stream.

In particular, the present invention relates to a process for the production of hydrogen with the co-production and capture of carbon dioxide, wherein the process comprises steam methane reforming a hydrocarbon feedstock in the presence of a fuel and a combustion sustaining medium using (i) a steam methane reformer unit that comprises a steam methane reformer (SMR), and (ii) a water gas shift unit, so as to result in the production of a reformed gas stream comprising hydrogen and carbon dioxide, and a combustion products stream, wherein the process comprises the steps of:

(a) separating and removing most or all of the hydrogen from the reformed gas stream; and then

(b) recovering most or all of the carbon dioxide as a separate by-product stream by condensation of liquid carbon dioxide from the gas stream; and then

(c) recycling the remaining gases from the gas stream by mixing these gases with the SMR feed stream;

wherein the fuel is principally hydrogen and greater than 85% of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide.

In known steam methane reforming processes, carbonaceous material may be used as fuel; for example natural gas may be used (and therefore the fuel may be the same as the feedstock).

5

Accordingly, in prior art processes typically 30% of the natural gas feed to a synthesis gas generating plant may be consumed as fuel in the SMR. Accordingly, the carbon recovery via the recovered carbon dioxide will commonly be no more than about 70% of the carbon contained in the overall feed stream to the SMR.

In the present invention, the fuel consumed in the SMR is principally hydrogen. The carbon dioxide produced in the process is captured in order to prevent emission to the atmosphere, with greater than 85% of the carbon contained in the feed stream to the SMR being recovered and exported as carbon dioxide.

The pure carbon dioxide thus produced and captured can be readily transported to desired locations. For example, the carbon dioxide can be conveniently transported to locations where it can be injected to suitable underground structures for storage (sequestration), or to oilfields for Enhanced Oil Recovery (EOR), or to be used in manufacturing processes.

An overall process carbon recovery efficiency of 95% to 100%, in particular 98% to 100%, is readily achievable.

In one embodiment, greater than 90%, such as greater than 95%, for example greater than 98%, such as 99% or more, of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide. For example, greater than 99% of the carbon contained in the feed stream to the process may be recovered and exported as carbon

dioxide, with the feedstock comprising less than 0.5 mol% in total of nitrogen, argon, and other inert gases.

By way of example, using the process described herein, when producing a
5 pure hydrogen product, an energy consumption of 420 Btu / SCF (1.56×10^4 kJ/m³) can be achieved. This is for production of >99.9 mol% pure hydrogen at over 200 psig (1480kPa), plus export of pure CO₂ at a pressure of 2,000 psig (13900kPa), with a carbon capture efficiency of 99%. It assumes electrical energy import at 45% energy efficiency.

10

Efficiency figures for hydrogen production using conventional SMR without CO₂ capture are typically in the range 330 – 380 Btu / SCF ($1.23 - 1.42 \times 10^4$ kJ/m³).

15 The steam methane reformer unit suitably comprises one or more of the following: (a) apparatus for desulphurising the feedstock, (b) a feedstock saturator circuit suitable for admixing steam to natural gas, (c) a feedstock pre-reformer, (d) a means for removal of excess oxygen from combustion products, and (e) one or more heat exchangers suitable for
20 transferring heat. Preferably, the steam methane reformer unit comprises one or more of (a), (b), (c), and (e). In one embodiment, the steam methane reformer unit comprises (a), (b), (c), and (e); and may further comprise (d).

25 Preferably, the steam methane reformer (SMR) comprises a number of tubes through which the heat for the endothermic reforming reaction is transferred principally by means of convection. More preferably, the SMR is a fired convective reformer, most preferably a fired convective reformer in accordance with that described in PCT Patent Publication WO
30 01/64327.

The SMR may comprise one or more heat recovery coils.

5 The steam methane reformer unit and the water gas shift unit may be separate pieces of apparatus or there may be a single piece of apparatus that comprises both the steam methane reformer unit and the water gas shift unit.

10 In a preferred embodiment, the combustion of the fuel in the SMR is carried out in a substantially reducing atmosphere, such as an atmosphere with a stoichiometric excess of hydrogen, such that substantially all of the oxygen present is consumed, and the combustion products stream contains a stoichiometric excess of reducing gas, such as hydrogen. The production of nitrogen oxides (NO_x) is thus severely reduced or
15 effectively eliminated.

In the present invention, the fuel for combustion within the SMR is principally hydrogen, that is to say it is greater than 50mol% hydrogen. The fuel for combustion within the SMR may contain 60mol% or more
20 hydrogen, such as 70mol % or more hydrogen, preferably 80mol% or more hydrogen, for example 85mol% or more hydrogen, such as 90mol% or more hydrogen. For example, the fuel for combustion within the SMR may contain 95mol% or more hydrogen, e.g. 98mol % or more hydrogen, such as 99mol % or more hydrogen, which results in the combustion
25 products stream containing an excess of hydrogen. When mol% values for hydrogen are given, this is with reference to measurements on a dry basis, i.e. excluding any water vapour that may be present in the fuel.

30 In one embodiment, the fuel may comprise water vapour. For example, water vapour may suitably be added to the fuel stream in order to prevent carbon deposition via thermal cracking of any carbonaceous material

present in the fuel stream at high temperature, or as a diluent to reduce the peak combustion temperature.

5 The fuel may comprise water vapour at a level of 30mol% or less, preferably 20mol% or less, more preferably 15mol% or less, most preferably 10mol% or less, for example 5mol% or less, such as 4mol% or less, e.g. 3mol% or less, 2mol% or less, or 1 mol% or less. When mol% values for water vapour are given, clearly this is with reference to measurements on a wet basis.

10

In the present invention, the combustion sustaining medium may be preheated. Any suitable combustion sustaining medium may be used; for example it may be air, or oxygen, or oxygen enriched air, or a mixture consisting essentially of oxygen and water vapour.

15

The combustion sustaining medium, for example air, may be saturated with water vapour or mixed with other diluents prior to combustion to moderate the peak combustion temperature

20 In one embodiment of the process according to the present invention, combustion of the fuel in the steam methane reformer (SMR) is preferably carried out at a pressure sufficiently high that the combustion products stream may, if desired, be co-mixed with the hydrogen product stream without further compression.

25

Combustion of the fuel in the SMR at a pressure higher than atmospheric pressure is preferred. The combustion may suitably be at a pressure of 115kPa (2 psig) or higher, for example 135kPa or higher, such as 150kPa or higher, e.g. 200kPa (14.3psig) or higher. The optimum operating
30 pressure will however be determined by the end use of the hydrogen product.

For example, when product hydrogen is intended to be combusted in an electrical power production plant, such as when the bulk of the product hydrogen is intended to be consumed in a gas turbine (GT) (when the operating pressure is affected by the required pressure at the gas turbine combustor inlet) the combustion may be at a pressure of 115kPa (2 psig) or higher, for example 135kPa or higher, such as 150kPa or higher, e.g. 200kPa (14.3psig) or higher. The pressure may, for example, be 500kPa or higher, preferably from 700kPa to 2500kPa or higher, such as 1000kPa (130psig) or higher; more preferably 1200kPa or higher, for example 1300kPa or higher, such as 1400kPa or higher, e.g. from 1480kPa (200psig) to 2170kPa (300psig) or higher; most preferably 1500Kpa or higher, for example 1750kPa or higher, such as 2000kPa (275psig) or higher, e.g. from 3549kPa (500psig) to 4238kPa (600psig).

15

Accordingly, steam methane reformers (SMRs) that can achieve high pressure are preferred.

Alternatively, when product hydrogen is intended for the production of a pure hydrogen stream, operation at a lower pressure is preferred. Preferably the pressure should be as low as practically possible. For example, the pressure may be from 115kPa (2psig) to 500kPa, preferably from 125kPa to 300kPa, more preferably from 135kPa to 275kPa, for example from 150kPa to 225kPa, such as from 175kPa to 220kPa, e.g. from 200kPa (14.3psig) to 210kPa.

25

When product hydrogen is intended for the co-production of pure hydrogen and a hydrogen product stream for an electrical power production plant, for example, the optimum combustion pressure may be at a higher pressure as preferred for the electrical power production

30

plant, or at a lower pressure as preferred for the hydrogen product stream, or an intermediate pressure, depending on local requirements.

5 An SMR that is well suited to the requirements of this invention is a "Fired Convective Reformer" (FCR), specifically the FCR described in International PCT Patent Publication WO 01/64327 and UK Patent Publication GB 2 359 764 A, respectively, published in September 2001. The subject matter of these publications is incorporated herein by reference.

10

The description following assumes the use of such an SMR (the FCR), although other apparatus could be used, such as a gas heated reformer (GHR), where combustion does not occur within the reformer, or indeed any other type of apparatus whereby heat for the endothermic reforming reaction is provided from an source external to the reforming stream.

15

A disadvantage of conventional reformers is that their large physical size results in a significant heat loss to atmosphere from the extensive hot surface area of the reformer and associated facility, generally estimated to be up to 2% of the reformer heat duty. In contrast, the FCR is estimated to incur a heat loss of less than 5% of a conventional reformer, i.e. less than 0.1% of the heat duty. In terms of overall efficiency, the FCR efficiency is therefore about 2% higher than a conventional reformer based purely on ambient heat loss, regardless of other efficiencies, and accordingly the use of such apparatus as the SMR is preferred.

25

One of the significant benefits of utilising an FCR as described above is that the need to generate high pressure steam is obviated; all steam for the reforming process may be generated by saturation of the feed gas within the SMR unit using heat recovered from within the FCR. This confers a

30

significant cost benefit to the process, since production, distribution and use of high pressure steam incurs significant capital cost.

Further, one of the benefits of the invention is the fact that the process plant for producing the hydrogen and carbon dioxide can be completely modularised and installed on offshore platforms or barges, thus allowing for the simultaneous production of power and liquid CO₂, which could be sequestered locally. The FCR is well suited to modularisation and therefore again this is another reason why the use of the FCR as the SMR is preferred.

In order to maximise the hydrogen content of the reformed gas, it is necessary to pass the reformed gas from the SMR over suitable catalysts (as described previously) in order to promote the reversible water-gas "shift" reaction:



The reaction is mildly exothermic, thus the gas stream increases in temperature across the catalyst beds as the reaction proceeds. However, it is desirable to maintain low temperatures to drive the reaction to the right, i.e. to produce more hydrogen and CO₂ and less steam and carbon monoxide.

Often two catalyst beds are employed, using a so-called High Temperature (HT) shift catalyst, where most of the reaction takes place, and a Low Temperature (LT) shift catalyst, where the remaining reaction is effected.

The shift process is aided by the removal of heat, and this can be undertaken within or after the catalyst beds. In the processes described

herein, inter-bed cooling is indicated, but this is but one method of heat recovery that may be employed.

In another variant, shift catalyst may be included within the SMR itself.

5

In order to maximise the overall process efficiency, it is necessary to maximise the heat recovery from the reformed gas and minimise the heat rejected to atmosphere or cooling water prior to the hydrogen separation stage. Much of this heat is contained in the latent heat of the steam
10 (water vapour) remaining in the reformed gas.

In a conventional SMR process for hydrogen production, CO₂ is often removed by absorption from the reformed gas using a liquid solute, such as an amine, for example MEA or DEA, or activated potassium carbonate
15 solution. Most or all of the heat required to regenerate the solution and liberate the CO₂ is supplied from the reformed gas. This large heat requirement, however, precludes the recovery of this heat for other useful purposes.

20 In the process of this invention, CO₂ recovery takes place after the hydrogen separation stage and does not require heat from the reformed gas stream. Thus more heat is available to be recovered to other streams, thereby increasing the overall process efficiency.

25 Prior to step (a), heat may be recovered from the reformed gas stream in one or more heat recovery units.

In one embodiment, most or all of the water vapour contained in the reformed gas stream is condensed and recovered in one or more heat
30 recovery units. A significant part of this energy may be imparted to a hydrogen stream derived from the reformed gas stream, via vaporisation

of hot water in a saturator; wherein the vaporised water thus produced becomes part of the hydrogen product stream.

Prior to, and / or following, the heat recovery so described, further heat
5 may be recovered from the reformed gas stream in one or more heat recovery units. For example, this heat may be usefully imparted to streams which include feed gas, fuel gas, recycle gas, demineralised water, process condensate, boiler feedwater, boiler circulation water, hot water for domestic purposes, or other streams where low grade heat can
10 be utilised.

With regard to the separation and removal of the hydrogen product from the gas stream, this may suitably be carried out using a hydrogen recovery unit that comprises one or more unit selected from: a pressure
15 swing absorption unit (PSA) and a membrane separation unit (MS).

A unit such as PSA unit is preferred in this regard since the hydrogen product thus produced may be of very high purity (from 99 to 99.999 mol%), thus enabling a high degree of carbon capture in the overall
20 process. In this case the hydrogen product is at high pressure, with the off-gases, comprising mostly CO₂, at low pressure. The hydrogen product thus does not normally require further recompression.

If a PSA unit is used in step (a), the fraction of hydrogen recovered will
25 depend to a great extent on the off-gas pressure; the lower the pressure, the higher the recovery. However, the lower the pressure, the higher is the recompression energy required to compress the off-gas to step (b). The selection of off-gas pressure is thus a compromise, which would be typically from 2 to 50 psig (from 115 to 450 kPa), such as from 5 to 25
30 psig, (from 136 to 274 kPa), for example from 10 to 15 psig (from 170 to 205 kPa)

Alternatively, a combination of PSA and membrane units, or other techniques, may be used to effect the hydrogen separation

- 5 The hydrogen gas that is removed in step (a) may be subsequently heated to recover low grade heat energy. In one embodiment, the hydrogen product is reheated and saturated with water vapour, either in, or downstream of, step (a).
- 10 In the process described herein, preferably in step (a) 70% or more of the hydrogen product is separated and removed from the reformed gas stream, such as 75% or more, for example 80% or more, preferably 85% or more.
- 15 In one embodiment, the hydrogen gas removed in step (a) is split into two streams, one of which is a hydrogen fuel stream for the SMR and one of which is, or forms a part of, an export hydrogen stream. The export hydrogen stream may be exported as a pure hydrogen stream. Alternatively, the export hydrogen stream may be fed to an electrical
- 20 power production plant, in which case it is suitably further treated and then fed to a gas turbine, or other combustion device.

Preferably, the carbon dioxide is recovered from the recycle gas stream by condensation against a cold fluid, such as a cold refrigerant.

25

In a variant, the recycle gases may be compressed sufficiently, typically from 800 to 1000 psig (from 5,617 to 6,998 kPa) to enable CO₂ condensation against cooling water and thus avoid the need for refrigeration.

30

Recovery of CO₂ from a gas stream by condensation is known in the art and will therefore be understood by the skilled man. For example, US Patent No. 4639257 teaches the use of a distillation column in series with a CO₂ specific membrane for CO₂ recovery, whereby a part of the carbon dioxide exiting the column overheads is recovered using the membrane and, after being compressed, is recycled to the column feed stream. Thus high overall CO₂ recovery can be achieved.

If less than 100% of the hydrogen is separated and removed in step (a), then hydrogen may suitably be further recovered after step (a) and before recycling the remaining gases in step (c), for example hydrogen may suitably be further recovered downstream of the carbon dioxide recovery step (b).

If less than 100% of the carbon dioxide is recovered in step (b), then carbon dioxide may suitably be further recovered after step (b) and before recycling the remaining gases in step (c).

In the process described herein, carbon dioxide and / or hydrogen may suitably be further recovered downstream of the carbon dioxide recovery step (b) via one or more membranes in series, in particular by using one or more membrane separation units. The permeate hydrogen, or CO₂, or hydrogen / CO₂ mixture stream may be recycled to a point upstream of the CO₂ condensation step (b).

In one embodiment of the process described herein, a mixture of hydrogen and CO₂ is optimally recovered downstream of the carbon dioxide condensation step (b) and recycled to the reformed gas stream upstream of a hydrogen separation unit (a). Depending on the process operating pressures, the recycle may include a gas compression device.

In another embodiment, a stream comprising mostly hydrogen is recovered downstream of the carbon dioxide condensation step (b) and recycled to the reformed gas stream upstream of a hydrogen separation unit (a), whilst a separate stream comprising mostly CO₂ may also be recovered downstream of the carbon dioxide condensation step (b) and recycled to a point between the hydrogen separation step (a) and the CO₂ condensation step (b), such as to a recycle gas compressor suction or between compression stages.

- 10 In yet another variation, hydrogen may be advantageously further recovered following compression of the recycle gas via a hydrogen specific membrane at a point upstream of the CO₂ condensation step (b). Hydrogen thus recovered as the permeate stream is preferably recycled to a point upstream of the hydrogen separation unit (a). Alternatively, this stream may be used as a fuel stream to the SMR.

The apparatus used to recover carbon dioxide product as a separate by-product stream by condensation of liquid carbon dioxide from the gas stream preferably comprises a refrigeration unit, which provides refrigerant against which the carbon dioxide can be condensed.

The apparatus may suitably comprise one or more of the following: a chiller to remove most of the water vapour present; a water collection and removal facility; driers to dry the gas; and one or more heat exchangers.

The liquid CO₂ would usually be produced at pressures of typically 300 – 600 psig (2170 – 4238 kPa), e.g. 500-600psig (3549 – 4238 kPa) by use of the present invention, but this pressure could be readily increased to higher pressures if needed by pumping alone, without the need for expensive additional compression facilities. Lower pressures could be used, but as the pressure is decreased so does the CO₂ condensing

temperature; the refrigeration energy requirement and cost thus increase and ultimately become prohibitive.

5 In the event that the carbon dioxide is required in gaseous form, once the liquid carbon dioxide has been condensed from the gas stream, the liquid carbon dioxide is subsequently vaporised.

10 The temperature at which the CO₂ will condense is a function of the CO₂ partial pressure at that point, which is itself a function of the concentration of CO₂ and the total pressure.

15 Increasing the total pressure of the gas recycle stream, and thus the condensing temperature, reduces the refrigeration energy requirements, but increases the recycle gas compression requirements. The selection of the optimum pressure for condensation of the CO₂ is thus a compromise that takes into account energy requirements and capital investment costs.

20 In one variant, compression of the recycle gas is carried out both before and after the CO₂ condensation step (b) in order to minimise the total compression power requirements.

25 If desired, once the liquid carbon dioxide has been condensed from the gas stream, a refining step may be used to remove dissolved gases from this liquid carbon dioxide. For example, a fractionation column may be used to remove dissolved gases.

30 In the process described herein, preferably in step (b) 60% or more of the carbon dioxide from the reformed gas stream is recovered, preferably 70% or more, such as 75% or more, for example 80% or more, preferably 85% or more.

Preferably, greater than 95% of the carbon contained in the feedstock is recovered and exported as carbon dioxide from the process. More preferably, greater than 99% of the carbon contained in the feedstock is recovered and exported as carbon dioxide from the process. In this case
5 it is preferred that the feedstock contains a total of less than 0.5 mol% of inert gases, such as nitrogen and argon.

The process described herein can produce pure hydrogen at a purity of up to 99.999 mol% if desired. The actual purity will depend on the end-user
10 requirements.

In one embodiment, the process comprises mixing the combustion products stream with a substantially pure hydrogen stream, or a stream consisting essentially of hydrogen and water vapour, to produce an export
15 hydrogen product stream from the process. For example, the combustion products stream may be co-mixed with some or all of the hydrogen removed in step (a) to produce an export hydrogen product stream from the process. The export hydrogen product stream may suitably be subsequently fed to a power plant, for example an electrical power
20 generation plant.

The fuel stream that may be subsequently fed to a power plant may essentially comprise a mixture of hydrogen, nitrogen and water vapour (steam). For example, the export hydrogen product stream may comprise
25 hydrogen, steam and nitrogen and up to 10 mol %, preferably up to 5 mol%, more preferably up to 2mol%, most preferably up to 1mol%, other components. For example, the export hydrogen product stream may comprise up to 0.5mol%, preferably up to 0.2mol%, carbon dioxide, and may comprise up to 0.7mol%, preferably up to 0.4% argon. The export
30 hydrogen product stream suitably comprises greater than 20 mol % of

nitrogen. The export hydrogen product stream also suitably comprises greater than 20 mol % of water vapour.

The fuel stream is optimally at moderately high temperature, for example
5 it may be at a temperature of from 150 to 500°C, for example from 200 to 450°C, such as from 260 to 400°C (about 500 to 750°F), typically from 220 to 300°C.

The hydrogen concentration would be typically from about 20 to 50
10 mol%, for example from 20 to 40 mol%, such as from 25 to 35 mol% (e.g. 30 or 33mol%), with steam from 15 to 35 mol%, for example from 20 to 40 mol%, such as from 25 to 35 mol% (e.g. 30 or 33 mol%) and nitrogen from 20 to 40 mol%, for example from 25 to 40 mol%, such as from 25 to 35 mol% (e.g. 30 or 33 mol%). The actual concentrations can
15 be varied and will depend on the feedstock composition and on the specifics of the actual plant design, as will the final product temperature.

The advantage of maximising the mass flow and temperature of the fuel product stream is that the power obtained from the gas turbine, as well as
20 the heat recovered from the downstream heat recovery & steam generation (HRSG) system in the power plant is maximised. Thus the overall power generation efficiency is improved.

A hydrogen concentration of about 30 or 33% is also ideal for combustion
25 in conventional gas turbines, without the need for the special modifications that would be needed were hydrogen alone to be burnt.

The process described herein allows co-production of both a fuel stream for a gas turbine (for example) as described above and simultaneously a
30 pure hydrogen stream for other purposes, such as for transportation fuel.

The production rates of the two streams can be varied with minimal Plant operational changes.

The present invention will now be described in more detail, by means of
5 example only, with reference to the drawings, in which:

Figure 1 is a flow diagram illustrating a process in accordance with the present invention;

10 Figure 2 is a flow diagram illustrating an alternative process in accordance with the present invention; and

Figure 3 is a flow diagram illustrating a further process in accordance with the present invention.

15 In these Figures, a process for the production of hydrogen as (i) a pure product, and (ii) a mixture with nitrogen and water vapour for consumption as a fuel in a gas turbine is described. However, it will be understood that these are simply examples of the hydrogen products and export streams that can be obtained from the process of the present invention.

20

Figure 1 illustrates a hydrogen and carbon dioxide producing process in accordance with the invention.

25 In the process, a feed gas, which may be natural gas or other suitable hydrocarbon feedstock, is fed at a pressure, typically of 300–600 psig (2170–4238kPa), via a conduit 101 to a Steam Methane Reforming Unit I.

The Steam Methane Reforming Unit I includes a steam methane reformer (SMR), together with one or more of the following: (a) apparatus for
30 desulphurising the feedstock, (b) a feedstock saturator circuit, which

purpose is to admix steam to the natural gas, (c) a feedstock prereformer, (d) a means for removal of excess oxygen from the combustion products, and (e) one or more heat exchangers for the purpose of transferring heat.

- 5 The SMR may conveniently be a Fired Convective Reformer (FCR), as is assumed hereafter in this description, although it could also be of a different configuration.

Prior to, or within, Steam Methane Reforming Unit I, the feed gas is
10 mixed (via conduit 119) with a recycle stream containing both hydrogen and carbonaceous material.

The SMR within Steam Methane Reforming Unit I is also fed with hydrogen fuel via conduit 110. This fuel stream may also be preheated by
15 heat recovery from within the described process (not shown).

Combustion air is also fed to the SMR in Steam Methane Reforming Unit I. This air passes via conduit 131 to Air Blower X, where it is compressed, before passing to the SMR in Steam Methane Reforming
20 Unit I.

Also fed to Steam Methane Reforming Unit I is make-up water, via conduit 102, for the steam methane reforming reaction

- 25 Contained within the SMR are heat recovery coils, which reduce the temperature of the reformed gas, e.g. to a temperature of about 700°F (371°C), and the temperature of the combustion products, e.g. to a temperature of about 450°F (232°C). The actual exit temperatures will depend on the feedstock composition and particular SMR design.

Cooled reformed gas from the SMR, ideally at a temperature low enough to avoid metal dusting of any parts in contact with the gas, typically less than 850°F (454°C), and preferably less than less than 800°F (427°C), can be fed directly via conduits 103 and 104 to Shift Unit III, where the
5 water-gas shift reaction is caused to take place, to convert carbon monoxide and steam to carbon dioxide and hydrogen.

Alternatively, the reformed gas may firstly be fed, as indicated, via Recovery Unit II, where heat is recovered and transferred to other
10 stream(s) requiring heat, before then proceeding to the Shift Unit III for the water-gas shift reaction to be effected.

Additional heat recovery from the reformed gas stream to other streams (not shown) may take place in Recovery Unit II and Shift Unit III.

15

It will be understood by those skilled in the art that there are many sequential options and combinations of water-gas shift apparatus and heat recovery arrangements that may be used on the reformed gas stream between the exit of the SMR and the shift apparatus exit, of which that
20 described above is but one example.

The reformed gas exits the Shift Unit III, via conduit 105, and passes to Heat Recovery Unit IV, where heat is recovered from the reformed gas stream. The stream then passes via conduit 106 to a Cooler V. Most of
25 the water vapour contained in the reformed gas is condensed and recovered at this point, via conduit 107.

Alternatively, in a variation, final cooling may take place on the off-gas recycle stream contained in conduit 113.

30

Recovery of low-grade waste heat is maximised by heating of cold feed streams to the Plant. These streams include, but are not limited to, import demineralised water and feed natural gas. A further cost-effective use for this low-grade heat may be in, for example, the production of desalinated water for consumption within the Plant, or refrigeration duty via an ammonia absorption cycle, for instance.

The cooled reformed gas passes via conduit 108 to the Hydrogen Recovery Unit VI, which contains at least one or more of: a pressure swing absorption unit (PSA) and a membrane separation unit (MS). If advantageous, to maximise hydrogen recovery in a cost effective manner, it may also include additional compression facilities or other equipment.

Hydrogen product passes from the exit of Hydrogen Recovery Unit VI via conduit 109 at only slightly less than inlet pressure. Meanwhile, off-gases contained in conduit 113 are compressed from low pressure to a pressure, typically 300 – 600 psig (2170 – 4238kPa), sufficient to permit recycle to the feed gas contained in conduit 101 by Recycle Compressor VII.

The optimum configuration within Hydrogen Recovery Unit VI will depend on the costs of gas compression and energy consumption, PSA and MS Units costs and hydrogen recovery and efficiency.

The hydrogen product leaves Hydrogen Recovery Unit VI via conduit 109, typically at a pressure slightly below the inlet reformed gas pressure.

The hydrogen purity will depend on the internal configuration within Hydrogen Recovery Unit VI. However, if the hydrogen product flows

directly from a PSA unit the gas will be of high purity, between 97 and 99.999 mol%, typically > 99.9 mol% hydrogen.

A part of the purified hydrogen from Hydrogen Recovery Unit VI is taken
5 from conduit 109, and fed via conduit 110 as fuel gas for the SMR in
Steam Methane Reforming Unit I. The remaining purified hydrogen is
either exported as product via conduit 111, or is fed via conduit 112 to
the GT Fuel Conditioner Unit XV.

10 Compressed off-gas, containing essentially all the carbonaceous material
from the reformed gas, is fed via conduit 114 to the CO₂ Removal Unit
VIII, where the majority (typically between 70% and 85%) of the CO₂ is
removed from the gas by condensation against one or more cold fluids,
one or more of which could be refrigerant. Depending on the purity of
15 CO₂ required, a fractionation column may be provided to remove dissolved
gases prior to export of the liquid CO₂ by-product via conduit 115. Where
required, high pressure CO₂ export is achieved by the use of a pump
contained within, or downstream of, CO₂ Removal Unit VIII.

20 CO₂ Removal Unit VIII may optimally contain a Refrigeration Unit (not
shown), to provide liquid refrigerant against which to condense the CO₂.
This Refrigeration Unit may, if economical or otherwise desirable, utilise
CO₂ as a refrigerant. Alternatively, conventional refrigerants such as
ammonia could be used.

25

In another variation, the Recycle Gas Compressor VII could be used to
supply compression power for the refrigeration circuit.

Also included in CO₂ Removal Unit VIII are one or more of the
30 following: a chiller to remove most of the water vapour present, a water

collection and removal facility, driers (for example, mol sieve driers) to dry the gas, and one or more heat exchangers.

5 If some or all of the by-product CO₂ is required in gaseous form at relatively low pressure the liquid CO₂ can be vaporised, which, by the use of various heat recovery techniques, can considerably reduce the cost and energy consumption of the Refrigeration Unit.

10 The remaining gaseous stream, after removal of most of the CO₂, is fed via conduit 116 to a Hydrogen / CO₂ Recovery Unit IX, which consists of one or more membranes which are specific to hydrogen, CO₂, or both. Optimally, a permeate stream consisting of essentially hydrogen and CO₂, contained in conduit 117, is recycled to the reformed gas stream contained in conduit 108, upstream of Hydrogen Recovery Unit VI.
15 Thus, the CO₂ and hydrogen recovery efficiencies can be increased.

In another variation, a stream, which is predominantly recovered CO₂, is also recycled via conduit 118 to the suction or intermediate stages of the Recycle Compressor VII.

20

Alternatively, the remaining gaseous stream from CO₂ Removal Unit VIII is recycled directly to the inlet of Steam Methane Reforming Unit I via conduit 119, without passing through Hydrogen / CO₂ Recovery Unit IX.

25 If the feed-gas to Steam Methane Reforming Unit I contains inert gases, such as nitrogen or argon, a continuous small purge of the recycle gas must be provided to avoid build-up of the inerts within the system. This purge gas can be utilised as fuel within Steam Methane Reforming Unit I or alternatively is fed directly via conduit 120 to the combustion products

stream contained in conduit 133, exiting Steam Methane Reforming Unit I.

5 This purge gas stream is the only stream combusted within the described process that contains carbonaceous material and is thus the only source of CO₂ in the combustion products. The size of the purge will depend on the amount of inerts in the feed gas, but typically, for a gas containing 0.5 mol% inerts, the carbon loss will be about 1% i.e. the overall carbon capture efficiency would be about 99%.

10

This efficiency could be increased to virtually 100% by the installation of small inerts or CO₂ recovery unit on the purge gas (not shown).

15 The SMR may be optimally be operated such that the combustion product contained in conduit 133 is deficient in oxygen, and contains an excess of hydrogen or other reducing gases. This will minimise the amount of nitrogen oxides produced in the combustion process.

20 The description following assumes that this is the case; although it will be appreciated that combustion within the SMR may alternatively be carried out with an excess of oxygen.

25 Combustion products, contained in conduit 133, exiting Steam Methane Reforming Unit I, are directed in one of two ways, or both ways, depending on the mode of operation. The following description assumes that either compressed nitrogen is also to be produced, or that a fuel mixture suitable for feeding to a gas turbine set is to be produced, as well as pure hydrogen.

30 The combustion products exiting Steam Methane Reforming Unit I in conduit 133, containing excess of reducing gases, are split into two

streams. One stream is routed via conduit 134 to a Catalytic Converter XI. In Catalytic Converter XI additional oxidant, carried in conduit 132 from Air Blower X, is mixed with the combustion products stream and passed over one or more suitable reduction and/or oxidation / combustion catalyst(s). In a variation, additional oxidant is provided by a separate compression device or fan.

It will be appreciated by those skilled in the art that if the SMR is operated with an excess of oxygen, then there is a need for prior injection of reducing gases to carry out a catalytic reduction of nitrogen oxides contained in the gas stream prior to feeding to Catalytic Converter XI. The reducing gases may be pure hydrogen, for example from conduit 110, or purge gases from conduit 120, or any other reducing gas.

Exiting gases from Catalytic Converter XI, now with an excess of oxygen, are fed via conduit 135 to Heat Recovery Unit XII, wherein heat is recovered for use elsewhere within the process. The exiting gases are then vented to atmosphere via vent 136.

A second combustion products stream originating from conduit 133 is routed via conduit 137 through Heat Recovery Unit XIII, wherein heat is recovered for use elsewhere within the process.

Further cooling and separation of water from the gas stream may take place (not shown) prior to the stream being fed via conduit 138 to Nitrogen Compressor XIV, wherein the combustion products stream is compressed to a pressure suitable for mixing with the hydrogen product stream contained in conduit 112, typically 200 - 400 psig (1481 - 2860 kPa). Nitrogen Compressor XIV may optimally comprise a multi-stage compressor, with coolers and water removal facilities.

The combustion products stream from Nitrogen Compressor XIV, which is essentially nitrogen, is either exported via conduit 140, or fed to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV, via conduit 141.

- 5 It will be appreciated that, if only pure hydrogen and by-product CO₂ are to be produced, i.e. no nitrogen product or GT fuel, then the flow through conduit 137 will be zero and the process equipment downstream of conduit 137 redundant; i.e. Heat Recovery Unit XIII, Nitrogen Compressor XIV, and GT Fuel Gas Conditioning Unit XV would be
10 unnecessary.

Hydrogen is fed via conduit 112 to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV, whilst nitrogen is also fed to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV, via conduit 141. In the GT Fuel Gas Conditioning Unit XV both streams,
15 individually or in combination, are subject to, or nearly to, water saturation. Optimally, both streams, individually or in combination, are also subject to heating via waste heat recovered from within the process. The streams are combined prior to feeding to conduit 142 for export.

- 20 Although the indicated export stream is for use in a gas turbine, it will be appreciated that there are other uses for which this stream provides a suitable fuel.

A variation of GT fuel production in the process uses only hydrogen and
25 water vapour, in which case the hydrogen product stream contained in conduit 112 alone would be subjected to water saturation and, optimally, heating from within the process prior to export.

A simplified, higher efficiency, variation on the above-described process
30 of Figure 1 is shown in Figure 2.

In the process of Figure 2 the principal product is a hydrogen mixture for consumption as fuel in a gas turbine, it being understood that this is but one example of many uses of the product from the process containing principally hydrogen, nitrogen and water vapour.

5

Most of the component parts are similar to that described in reference to Figure 1 above. Thus only the area where there are differences will be described below, which relate to the combustion side of the process, i.e. provision of combustion air and the treatment of combustion products.

10

The SMR within Steam Methane Reforming Unit I is fed with hydrogen fuel via conduit 110. This hydrogen stream may also be preheated by heat recovery from within the described process (not shown)

15 Combustion air is fed via conduit 131 to Air Compressor X, where it is compressed to a pressure sufficiently high such that the combustion products can be mixed with produced hydrogen in GT Fuel Gas Conditioning Unit XV without further compression, before passing to the SMR in Steam Methane Reforming Unit I.

20

The motive power for Air Compressor X may be provided by an electric motor, or other driver, or optimally a gas turbine (GT), wherein the excess heat from the GT combustion gases is recovered and utilised within the described process.

25

Compressed air for both the SMR in Steam Methane Reforming Unit I and the GT may originate from the same compressor.

Alternatively, compressed air for the SMR in Steam Methane Reforming
30 Unit I may be provided from an associated power plant or other external

source, thus obviating the need for compression within the described process.

The SMR may be optimally be operated such that the combustion product
5 contained in conduit 133, is deficient in oxygen, and contains an excess
of hydrogen or other reducing gases. The amount of nitrogen oxides
produced in the combustion process will thus be minimised.

The description following assumes that this is so; although it will be
10 appreciated that combustion within the SMR may be carried out with an
excess of oxygen.

The combustion products exiting Steam Methane Reforming Unit I in
conduit 133, containing principally nitrogen and water vapour, but also an
15 excess of reducing gases such as hydrogen, may be mixed with purge
gases contained in conduit 120 before passing to Catalytic Converter XI,
where reduction and removal of the bulk of any nitrogen oxides contained
in the combustion products is achieved. The purge gases in conduit 120
may otherwise be mixed with the hydrogen fuel stream in conduit 110, or
20 mixed with hydrogen in conduit 111, or otherwise treated or exported.

The gases exiting Catalytic Converter XI are then fed directly via conduit
137 to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV.

25 It will be appreciated by those skilled in the art that if the SMR is operated
with an excess of oxygen, then there is a need for prior injection of
reducing gases to carry out a catalytic reduction of nitrogen oxides
contained in the gas stream in Catalytic Converter XI. The reducing gases
may be pure hydrogen, for example from conduit 110, or purge gases via
30 conduit 120, as indicated, or other any other reducing gas.

It will also be appreciated that, if sufficient reducing gases are present in the combustion products, then the production of nitrogen oxides will be sufficiently low to obviate the need for Catalytic Converter XI, in which case the combustion products exiting Steam Methane Reforming Unit I
5 can be fed directly to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV.

Hydrogen is fed via conduit 112 to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV, whilst combustion products are also fed to GT Fuel Gas Conditioning Unit XV, via conduit 137. In the GT Fuel Gas Conditioning Unit XV
10 both streams, individually or in combination, are subject to, or nearly to, water saturation. Optimally, both streams, individually or in combination, are also subject to heating via waste heat recovered from within the process. The streams are then combined prior to feeding to conduit 142 for export.

15

Although the indicated export stream is for use in a gas turbine, it will be appreciated that there are other uses for which this stream provides a suitable fuel.

20 Pure hydrogen may be extracted as a product via conduit 111 in the described process, although it will be appreciated that this will reduce the hydrogen concentration in the final GT fuel product contained in conduit 142. Alternatively, a part of the combustion products contained in conduits 133 or 137 can be vented, or used elsewhere, in order to maintain a
25 constant GT fuel composition.

In this regard, the production of hydrogen for consumption as fuel in a gas turbine combined cycle power generation plant is described; however it will be understood that this is simply one example of many power
30 plants into which the hydrogen production plant could be integrated.

Figure 3 illustrates a further hydrogen and carbon dioxide producing process in accordance with the invention.

In the process, a feed gas, which may be natural gas or other suitable feedstock, is fed via a conduit 101 at a pressure of typically 400 – 600 psig (2859 - 4238 kPa) to a Steam Methane Reforming Unit, I.

This unit I includes a steam methane reformer (SMR), which may be a fired convective reformer (FCR), together with one or more of the following: (a) apparatus for desulphurising the feedstock, (b) a feedstock saturator circuit, which purpose is to admix steam to the natural gas, (c) a feedstock pre-reformer, (d) a means for removal of excess oxygen from the combustion products, and (e) one or more heat exchangers for the purpose of transferring heat.

15

Prior to, or within, Steam Methane Reforming Unit I, the feed gas is mixed (via conduit 112) with a recycle stream containing both hydrogen and carbonaceous material.

The SMR within unit I is also fed with hydrogen fuel via conduit 103 and with combustion air via conduit 104. Both of these feed streams are at a pressure sufficient to be able to feed the combustion products to the hydrogen product export stream contained in conduit 201 without further recompression.

25

It should be noted that in the process of Figure 3, combustion air is supplied to Steam Methane Reforming Unit I from the Gas Turbine Air Compressor, IXa, via conduit 204 to a Booster Compressor, VIII. In this case (as indicated in Figure 3), only a minimal increase in pressure is

required, permitting the use of a rotary fan or turbine type compression unit.

However, an alternative option is to supply air to the SMR via a separate
5 dedicated compressor, independent of the Gas Turbine set.

A further possibility is to design the Gas Turbine Air Compressor to provide the additional pressure required, whilst feeding the Combustor at a slightly lower pressure.

10

In one embodiment, excess hydrogen fuel may be fed to the SMR via conduit 103, so that all the oxygen in the combustion air flowing through the SMR is consumed, and combustion occurs in an overall reducing atmosphere. This would also considerably reduce, or substantially
15 eliminate, any NOx production. It is further possible to route the entire hydrogen product stream contained in conduit 114 or 109 through the SMR via conduit 103.

The steam reforming of the feed gas takes place in the SMR, resulting in
20 a reformed gas stream comprising hydrogen and carbon monoxide and a combustion products stream.

The SMR contains heat recovery coils, which cool the reformed gas stream to a temperature of about 700°F (371°C) and the combustion
25 products stream to about 450°F (232°C). The actual exit temperatures will depend on the feedstock composition and particular SMR design.

The combustion products stream exits the SMR via conduit 105, and proceeds to the gas turbine fuel system without further compression. The
30 pressure at this stage would typically be in the range 200 - 300 psig (1480

– 2170 kPa), but could be lower or higher depending on the particular gas turbine design.

5 The SMR combustion products stream may be fed to an auxiliary combustion unit where reducing gas, which could be hydrogen or an inert purge gas containing some hydrogen and carbonaceous material, is introduced to the stream, and where subsequent catalytic combustion occurs, in order to remove excess oxygen. This process also removes substantially all NO_x created in the SMR.

10

However, it may be deemed that the level of oxygen (typically 1.5 – 2 mol%) and NO_x in the combustion products stream on exit from the SMR is acceptable for use in the Gas Turbine fuel gas stream without further processing.

15

When a catalytic combustor is used, the exit stream from this catalytic combustor can be fed either directly to the outlet conduit 105, or can first pass through a heat recovery device to recover heat for use within the SMR. Depending on the overall energy balance, it may be advantageous to further heat the combustion products contained in conduit 105 utilising waste heat from within the Hydrogen Production Plant.

25 Cooled reformed gas from the SMR, ideally cooled to a temperature low enough to avoid metal dusting of any parts in contact with the gas, typically less than about 850°F (454°C), can be fed directly via conduits 102 and 106 to Shift Unit III, where a water-gas shift reaction is caused to take place to convert the carbon monoxide to carbon dioxide and hydrogen.

30 Alternatively, the reformed gas can firstly be fed, as indicated, via Recovery Unit II, where heat is recovered and transferred to the

hydrogen product fuel streams contained in conduits 103 and 115, before then proceeding to Shift Unit III for the water-gas shift reaction to be effected.

- 5 A variant of the described method and associated apparatus of Figure 3 involves a separate pre-heater for the hydrogen fuel to the SMR. In this variant, only the hydrogen fuel to the Gas Turbine is saturated in Heat Recovery Unit IV, not the fuel to the SMR.
- 10 Additional heat recovery from the reformed gas stream to other streams (not shown) may take place in Recovery Unit II and Shift Unit III.

It will be understood by those skilled in the art that there are many sequential options and combinations of water-gas shift apparatus and heat
15 recovery arrangements that may be used on the reformed gas stream between the exit of the SMR and the shift apparatus exit, of which that described above is but one example.

The reformed gas stream then exits the Shift Unit III, via conduit 107,
20 and passes to Heat Recovery Unit IV, where the reformed gas stream is cooled. Most of the water vapour contained in the reformed gas is condensed and recovered at this point.

Alternatively, in a variation, final cooling may take place on the off-gas
25 recycle stream contained in conduit 110.

Recovery of low-grade waste heat may be maximised by its use in heating of cold feed streams to the plant, which include, but are not limited to, import demineralised water and feed natural gas. A further cost-effective

use for this low-grade heat may be in, for example, the production of desalinated water for consumption within the plant.

After cooling in the Heat Recovery Unit IV, the reformed gas stream is
5 fed via conduit 108 to the Hydrogen Recovery Unit V, where most of the hydrogen is recovered from the reformed gas stream.

The Hydrogen Recovery Unit V contains at least one or more of: a pressure swing absorption unit (PSA) and a membrane separation unit
10 (MS). If advantageous, to maximise hydrogen recovery in a cost effective manner, it may also include additional compression or other equipment.

The hydrogen product leaves the exit of Hydrogen Recovery Unit V via
15 conduit 109, typically at a pressure slightly below the inlet reformed gas pressure. The hydrogen purity will depend on the internal configuration within Hydrogen Recovery Unit V, but if direct from a PSA unit the gas will be of high purity, typically > 99.9 mol% hydrogen.

20 The Heat Recovery Unit IV comprises a means for saturating and reheating the hydrogen product gas (from Hydrogen Recovery Unit V) contained in conduit 109. This may be via a desaturator / saturator circuit on the reformed gas and hydrogen streams respectively, or some other advantageous combination of process operations.

25

Once the hydrogen gas has left Hydrogen Recovery Unit V and been saturated and reheated, it travels via conduit 114 to Heat Recovery Unit II where it is further heated. The hydrogen gas is then split into two streams, one as fuel to the SMR via conduit 103, and the other to the gas
30 turbine via conduit 115.

Meanwhile, off-gases from the Hydrogen Recovery Unit V exit via conduit 110 and are compressed by Recycle Compressor VI from low pressure, typically 0 – 15 psig (101 – 203kPa), to a pressure sufficient to
5 subsequently permit recycling (via conduit 112) to the feed gas contained in conduit 101.

Although shown diagrammatically in this instance as being downstream of Hydrogen Recovery Unit V, the Recycle Compressor VI can preferably
10 be located within Hydrogen Recovery Unit V, for example between a PSA Unit and an MS Unit. The optimum configuration within Hydrogen Recovery Unit V will depend on the costs of gas compression and energy consumption, PSA and MS Units costs and on hydrogen recovery and efficiency.

15 The compressed off-gas, containing essentially all the carbonaceous material from the reformed gas, is then fed via conduit 111 to the CO₂ Removal Unit VII. A major equipment item within the CO₂ Recovery Unit is a Refrigeration Unit VIIa, which provides liquid refrigerant
20 against which to condense the CO₂.

Although shown diagrammatically as separate from CO₂ Removal Unit VII, in practise it may be advantageous to integrate the Refrigeration Unit VIIa and CO₂ Removal Unit VII.

25 Also included in Unit VII are one or more of the following: a chiller to remove most of the water vapour present, a water collection and removal facility, driers (for example, mol sieve driers) to dry the gas, and one or more heat exchangers.

30

Within the CO₂ Removal Unit VII the majority, typically about 85%, of the CO₂ is removed from the gas by condensation against cold refrigerant. The liquid CO₂ exits the CO₂ Removal Unit VII via conduit 113.

- 5
- Depending on the purity of CO₂ required, a fractionation column may be provided to remove dissolved gases prior to export of the liquid CO₂ by-product via conduit 113.
- 10 In the event that the by-product CO₂ is required in gaseous form, the liquid CO₂ obtained can subsequently be vaporised. Heat recovery techniques could be used in relation to this step in order to considerably reduce the cost and energy consumption of the Refrigeration Unit VIIa.
- 15 The remaining gaseous stream, after removal of most of the CO₂, is reheated to recover "cold" against other streams within Refrigeration Unit VIIa or CO₂ Removal Unit VII, before being recycled to the inlet of Steam Methane Reforming Unit I via conduit 112.
- 20 If the feed-gas to Unit I contains inert gases such as nitrogen or argon, a continuous small purge of the recycle gas (not shown) must be provided to avoid build-up of the inert gases within the system. The purge gas can be utilised as fuel within Unit I or within the Power Production Plant.
- 25 This stream is the only stream combusted within the Hydrogen or Power Production Plants that contains carbonaceous material and is thus the only source of CO₂ in the combustion products. The size of the purge will depend on the amount of inert gas in the feed gas, but typically, for a gas containing 0.5 mol% inert gas, the carbon loss might be between 5 and 3
- 30 % or lower. i.e. the overall carbon capture efficiency would be 95 – 98%

or higher. A carbon loss as low as about 1% can in fact be achieved with the present invention, i.e. the overall carbon capture efficiency would be about 99%.

- 5 This could be easily increased to 100% by the installation of a small inert gas recovery unit on the purge gas.

The Power Production Plant shown in Figure 3 is described briefly below; although this does not itself form a part of the invention herein described
10 and is included only for completeness.

The Power Production Plant, IX, would typically utilise gas turbine driven generator(s) followed by heat recovery / steam generation, with steam turbine driven generator(s), i.e. a Combined Cycle system, as
15 described briefly below.

Combustion air is passed via conduit 202 to a Gas Turbine Air Compressor IXa, which may be driven by the associated Gas Turbine IXc as indicated. Pressurised combustion air is passed to the Combustor IXb,
20 via conduit 203, where it is mixed with fuel gas from the Hydrogen Production Plant, contained in conduit 201.

Combustion products are fed directly to the Gas Turbine, which powers the electrical generator. A compressed air sidestream, via conduit 204,
25 may be taken, as indicated, from conduit 203 to feed the Hydrogen Production Plant.

Hot turbine exhaust gases are fed via conduit 205 to the Heat Recovery Steam Generation (HRSG) Unit IXd, where high pressure superheated

steam is produced. Additional fuel firing may be provided before or within Unit IXd depending on the particular plant design.

Ancillary equipment necessary for operation of the system, such as boiler
5 feedwater systems, is not shown on this diagram.

Steam from the HRSG Unit is fed via conduit 206 to a Steam Turbine IXe, which powers another electrical generator. Steam condensate produced by the vacuum condensers (not shown) is recycled to Heat
10 Recovery Steam Generation Unit IXd via conduit 207.

The exhaust gases from Heat Recovery Steam Generation Unit IXd are either vented directly to atmosphere, or preferably routed through conduit 208 to a low-grade heat recovery system IXf, before venting to
15 atmosphere via vent stack 209.

It will be clear to the skilled man that the process of the invention has a number of advantages over the prior art.

20 The process unit operations employed in separating and producing hydrogen and CO₂ from the other reformed gas components within the present invention are extremely simple, robust, and well proven. Operation requires minimal operator intervention.

25 Another benefit of the process of the invention is the avoidance of the need to directly generate any steam within the Hydrogen Production Plant. All the steam necessary for the SMR reaction can be generated via direct saturation of the feed gas by contacting with circulating hot water. This has a significant benefit in reducing plant complexity and costs,

together with the ability to recover a greater proportion of low-grade heat.

Advantageously, there are virtually no effluent streams produced by the hydrogen production process of the present invention. Specifically, in the present invention there are normally no gaseous effluent streams, no solid by-products produced, and the only liquid effluent is a small aqueous blowdown stream from the saturator circuits.

The major potential disadvantage of pre-combustion decarbonisation, as known in the prior art, is the loss of efficiency inherent in the hydrogen production process step.

In a conventional hydrogen production plant (and also with CO₂ by-product export), heat is required to provide:

- (a) heat of reaction of the reforming reaction; and
- (b) vaporisation of water to steam (steam is one of the reactants).

Energy, normally in the form of heat, is removed or lost from the system to atmosphere in the following ways:

- (c) via combustion products vented to atmosphere;
- (d) via cooling of reformed gas & condensation of process steam;
- (e) via pumping and compression of the feed / product and recycle streams;
- (f) via the CO₂ by-product stream; and
- (g) via material / energy export.

Consumption of energy via (a) and (b) should not be consequential because this energy is contained in the product hydrogen, and thus should

not be considered an efficiency loss. Nonetheless, when considering the LCV value of feedstock and products rather than HCV, (b) should be considered a permanent loss, since this latent heat addition is rarely, if ever, recovered.

5

Within a conventional hydrogen production unit, various heat recovery mechanisms are normally employed to minimise effects (c) to (g), with varying degrees of success.

- 10 A principal benefit of the current invention is the ability to minimise energy losses described in (c) to (g) above and thus maximise the efficiency of the overall power production process.

In the present invention involving the production of liquid CO₂, a further
15 loss needs to be considered:

- (h) refrigeration energy requirements for CO₂ liquefaction.

Energy minimisations may be achieved in the present invention in the following ways:

20

Combustion Products

In embodiments of the present invention, the combustion products from the SMR need not be vented to atmosphere, but rather combustion within
25 the SMR may be carried out at a pressure such that the combustion products can be mixed with the hydrogen product without further compression. If necessary, a means for removal of excess oxygen from the combustion products may be contained within, or downstream of, the overall Steam Methane Reforming Unit.

30

In other embodiments of the invention, however, combustion may be carried out at lower pressures, e.g. close to atmospheric pressure.

Reformed Gas Cooling

5

Removal of low-grade heat and condensation of the contained steam is one of the principle areas of heat loss to atmosphere within steam reforming plant.

- 10 When producing a hydrogen product stream for an electrical power production plant, e.g. to be fed to a gas turbine, or other combustion device, hydrogen production via the process described herein may result in minimal heat loss through coincident heat recovery and saturation of the hydrogen product stream as well as the heating of other cold streams.

15

Pumping and Compression

- 20 In embodiments of the present invention, the two principal power consumers in the overall process are the air compressor from which the combustion air for the SMR originates, and the recycle compressor, which recompresses the recovered CO₂, together with smaller amounts of other carbonaceous material (i.e. methane and carbon monoxide) and some inert gases.

- 25 Carrying out combustion at high pressure improves the overall power production efficiency when produced hydrogen is used as fuel for a power plant, such as when feeding to a gas turbine.

- 30 Compressing the recovered CO₂ and other off-gas allows for the efficient removal of CO₂ via condensation at low temperature (e.g. from -56°C to

ambient temperature, in particular from -50°C to 0°C), for example in a cryogenic unit, as well as the recycling of the remaining carbonaceous gases to the SMR for reforming.

- 5 Thus, although the compression power may be relatively high, this is a simple and very thermally efficient way of removing CO_2 from the system, as a liquid, as well as ensuring that a large proportion of the carbon in the feed is captured (typically $> 95\%$, for example $> 98\%$).
- 10 However, in other embodiments, where the combustion may be carried out at lower pressures, e.g. close to atmospheric pressure, the air compressor is not a major consumer of power (although the recycle compressor remains a major consumer of power).

15 CO_2 By-product Stream

- The removal of CO_2 from the process stream utilising a solvent for an absorption / stripping process, as in the prior art, requires considerable amounts of energy from within the process, at a level which cannot be
- 20 considered "low grade heat".

- Further, the CO_2 thus recovered is in gaseous form, at low or near atmospheric pressure. In order to be able to export the CO_2 as a compressed gas requires compression facilities. Equally, in order to be
- 25 able to export the CO_2 as a liquid requires either significant additional refrigeration or compression energy.

- In contrast, in the present invention no solvent CO_2 removal is required. The only requirements are the compression and refrigeration systems
- 30 which would be required in any case for CO_2 export, and which are

integrated into the process, thus saving significant investment cost and energy.

Material / Energy Export

5

An export stream, such as steam, is often incorporated into a conventional hydrogen plant because of inefficient heat recovery and the inability to attain an energy balance.

10 It should be noted that an energy export stream (such as steam) should not be credited with 100% of its energy content, but only the net amount that is productive, typically < 35% for conversion of steam to electrical energy.

15 In the present invention there needs to be no export stream other than the product hydrogen stream and by-product CO₂ stream. The significant energy export may be contained within the product hydrogen stream, which enhances the overall power generation efficiency.

20 Refrigeration Energy Requirements

A significant energy consumer in the process of the present invention is the refrigeration compressor / package, for producing the liquid CO₂.

25 However, the size and cost of the refrigeration plant could be considerably reduced if the requirement were for gaseous CO₂ rather than liquid. Specifically, in the event that some or all of the by-product CO₂ is required in gaseous form, the liquid CO₂ obtained by the present invention can subsequently be vaporised. Heat recovery techniques could

be used in relation to this step in order to considerably reduce the cost and energy consumption of the refrigeration compressor / package.

Liquid CO₂ could also be utilised as the refrigerant in the envisaged
5 process, if cost / energy savings indicated that this was advantageous.

Overall, the energy requirement for production of liquid CO₂ by the methods described herein can be significantly less than that required by processes that utilise solvents to absorb CO₂ with subsequent
10 recompression and liquefaction.

CLAIMS

1. A process for the production of hydrogen with the co-production and capture of carbon dioxide, wherein the process comprises steam methane reforming a hydrocarbon feedstock in the presence of a fuel and a combustion sustaining medium using (i) a steam methane reformer unit that comprises a steam methane reformer (SMR), and (ii) a water gas shift unit, so as to result in the production of a reformed gas stream comprising hydrogen and carbon dioxide, and a combustion products stream, wherein the process comprises the steps of:

(a) separating and removing most or all of the hydrogen from the reformed gas stream; and then

(b) recovering most or all of the carbon dioxide as a separate by-product stream by condensation of liquid carbon dioxide from the gas stream; and then

(c) recycling the remaining gases from the gas stream by mixing these gases with the SMR feed stream;

wherein the fuel is principally hydrogen and greater than 85% of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide.

2. A process according to Claim 1, wherein the fuel for combustion within the SMR contains 75mol% or more hydrogen, when measured on a dry basis.

3. A process according to Claim 2, wherein the fuel contains 95mol% or more hydrogen, when measured on a dry basis.

4. A process according to Claim 3, wherein the fuel contains 98mol% or more hydrogen, when measured on a dry basis.

5. A process according to Claim 4, wherein the fuel contains 99mol% or more hydrogen, when measured on a dry basis.

5 6. A process according to any one of the preceding claims where the combustion of the fuel in the SMR is carried out in a reducing atmosphere, whereby substantially all of the oxygen is consumed and the exiting combustion products stream contains an excess of hydrogen or other reducing gas.

10

7. A process according to any one of the preceding claims, wherein 60% or more of the carbon dioxide contained in the gas stream is recovered in step (b).

15 8. A process according to Claim 7, wherein 70% or more of the carbon dioxide contained in the gas stream is recovered in step (b).

9. A process according to Claim 8, wherein 80% or more of the carbon dioxide contained in the gas stream is recovered in step (b).

20

10. A process according to any one of the preceding claims wherein greater than 95% of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide.

25 11. A process according to any of the preceding claims, wherein greater than 99% of the carbon contained in the feed stream to the process is recovered and exported as carbon dioxide and wherein the feedstock comprises less than 0.5 mol% in total of nitrogen, argon, and other inert gases.

30

12. A process according to any one of the preceding claims wherein the fuel comprises water vapour.
13. A process according to Claim 12 wherein the fuel comprises water vapour at a level of 30mol% or less.
14. A process according to Claim 13 wherein the fuel comprises water vapour at a level of 10mol% or less.
15. A process according to Claim 14 wherein the fuel comprises water vapour at a level of 5mol% or less.
16. A process according to any one of the preceding claims wherein the steam methane reforming comprises combustion of the fuel in the SMR at a pressure higher than atmospheric pressure.
17. A process according to Claim 16 wherein the pressure is 115kPa (2 psig) or higher.
18. A process according to Claim 17 wherein the pressure is 135kPa or higher.
19. A process according to Claim 18 wherein the pressure is 200kPa (14.3psig) or higher.
20. A process according to Claim 19 wherein the pressure is from 700kPa to 2500kPa.
21. A process according to Claim 16 wherein the pressure is 150kPa to 225kPa.

22. A process according to any one of the preceding claims, wherein in step (a) 75% or more of the hydrogen in the reformed gas stream is separated and removed.
- 5 23. A process according to Claim 22, wherein in step (a) 85% or more of the hydrogen in the reformed gas stream is separated and removed.
24. A process according to any one of the preceding claims, wherein the process comprises:
- 10 mixing the some or all of the recovered hydrogen from step (a) with the combustion products stream to produce an export hydrogen product stream.
25. A process according to Claim 24, wherein the export hydrogen
- 15 product stream is subsequently fed to an electrical power generation plant.
26. A process according to Claim 24 or Claim 25 wherein the export hydrogen product stream comprises from 25 to 50 mol% hydrogen, from
- 20 15 to 35 mol% steam and from 25 to 40 mol% nitrogen.
27. A process according to Claim 26 wherein the export hydrogen product stream comprises from 25 to 35 mol% hydrogen, from 25 to 35 mol% steam and from 25 to 35 mol% nitrogen.
- 25 28. A process according to Claim 27 wherein the export hydrogen product stream comprises about 33 mol% hydrogen, about 33 mol% steam and about 33 mol% nitrogen.

29. A process according to any one of the preceding claims, wherein the carbon dioxide is recovered from the gas stream in step (b) by condensation against a cold fluid.
- 5 30. A process according to Claim 29 wherein the cold fluid is a refrigerant.
31. A process according to any one of the preceding claims, wherein the apparatus used to recover carbon dioxide product in step (b)
10 comprises a refrigeration unit and one or more of the following: a chiller to condense most of the water vapour present; a water collection and removal facility; driers to dry the gas; and one or more heat exchangers.
32. A process according to any of the preceding claims in which the
15 condensed carbon dioxide is subject to a refining step for the removal of dissolved gases.
33. A process according to any one of the preceding claims, wherein
20 in, or downstream of, step (a) the hydrogen product is reheated and saturated with water vapour.
34. A process according to any one of the preceding claims wherein the hydrogen product is separated and removed from the gas stream using a hydrogen recovery unit that comprises one or more unit selected from: a
25 pressure swing absorption unit and a membrane separation unit.
35. A process according to any one of the preceding claims wherein the hydrogen gas removed in step (a) is subsequently heated.
- 30 36. A process according to any one of the preceding claims wherein the hydrogen gas removed in step (a) is split into two streams, one of which

is a hydrogen fuel stream for the SMR and one of which is, or forms a part of, an export hydrogen stream.

37. A process according to Claim 36 wherein the export hydrogen
5 stream is fed to a gas turbine.

38. A process according to any one of the preceding claims, wherein
the SMR comprises a number of tubes through which the heat for the
endothermic reforming reaction is transferred principally by means of
10 convection.

39. A process according to any one of the preceding claims, wherein
the SMR is a fired convective reformer.

40. A process according to Claim 39, wherein the SMR is in
15 accordance with that described in PCT Patent Publication WO 01/64327.

41. A process according to any one of the preceding claims wherein the
steam methane reforming is carried out using a steam methane reformer
20 unit that comprises one or more of the following: (a) apparatus for
desulphurising the feedstock, (b) a feedstock saturator circuit suitable for
admixing steam to natural gas, (c) a feedstock pre-reformer, (d) a means
for removal of excess oxygen from combustion products, and (e) one or
more heat exchangers suitable for transferring heat.

25

42. A process according to Claim 41 wherein the steam methane
reformer unit comprises one or more of (a), (b), (c), and (e).

43. A process according to any one of the preceding claims wherein the
30 SMR comprises heat recovery coils.

44. A process according to any one of the preceding claims wherein prior to step (a) heat is recovered from the reformed gas stream in one or more heat recovery units.
- 5 45. A process according to Claim 44 wherein most or all of the water vapour contained in the reformed gas stream is condensed and recovered in the one or more heat recovery units.
46. A process according to any one of the preceding claims, wherein
10 the process further comprises:
recovering further hydrogen and / or further carbon dioxide following step (b) by using one or more membrane separation units.
47. A process according to Claim 46 wherein the further recovered
15 hydrogen and/or carbon dioxide is recycled by mixing this gas or gases with: the reformed gas stream upstream of step (a); or
the gas stream downstream of step (a) and upstream of step (b).
48. A process according to any one of the preceding claims, wherein
20 the combustion products stream from the SMR is co-mixed with a substantially pure hydrogen stream or a stream consisting essentially of hydrogen and water vapour to produce an export hydrogen product stream.
- 25 49. A process according to Claim 48 wherein the combustion products stream is co-mixed with some or all of the hydrogen product removed in step (a).
50. A process according to any one of the preceding claims, whereby
30 energy is recovered from the hydrogen production process and imparted to the hydrogen product stream or its precursors via direct heat exchange

54

and / or vaporisation of water, the produced water vapour being a constituent of the hydrogen product stream.

51. A process according to any one of the preceding claims, whereby
5 the hydrogen product stream is exported at a temperature greater than 120°C.

52. A process according to Claim 51, whereby the hydrogen product stream is exported at a temperature greater than 210°C.

10

53. A process according to any one of the preceding claims, where a second product stream of hydrogen of purity greater than 99mol % is co-produced with the hydrogen stream produced in step (a), in a variable proportion of between 0 and 100% of the total hydrogen production rate.

15

54. A process according to any one of the preceding claims where combustion of the fuel in the SMR is carried out at a pressure sufficiently high that the combustion products stream may be co-mixed with the hydrogen product stream without further compression.

20

55. A process according to any one of the preceding claims wherein the combustion-sustaining medium is preheated.

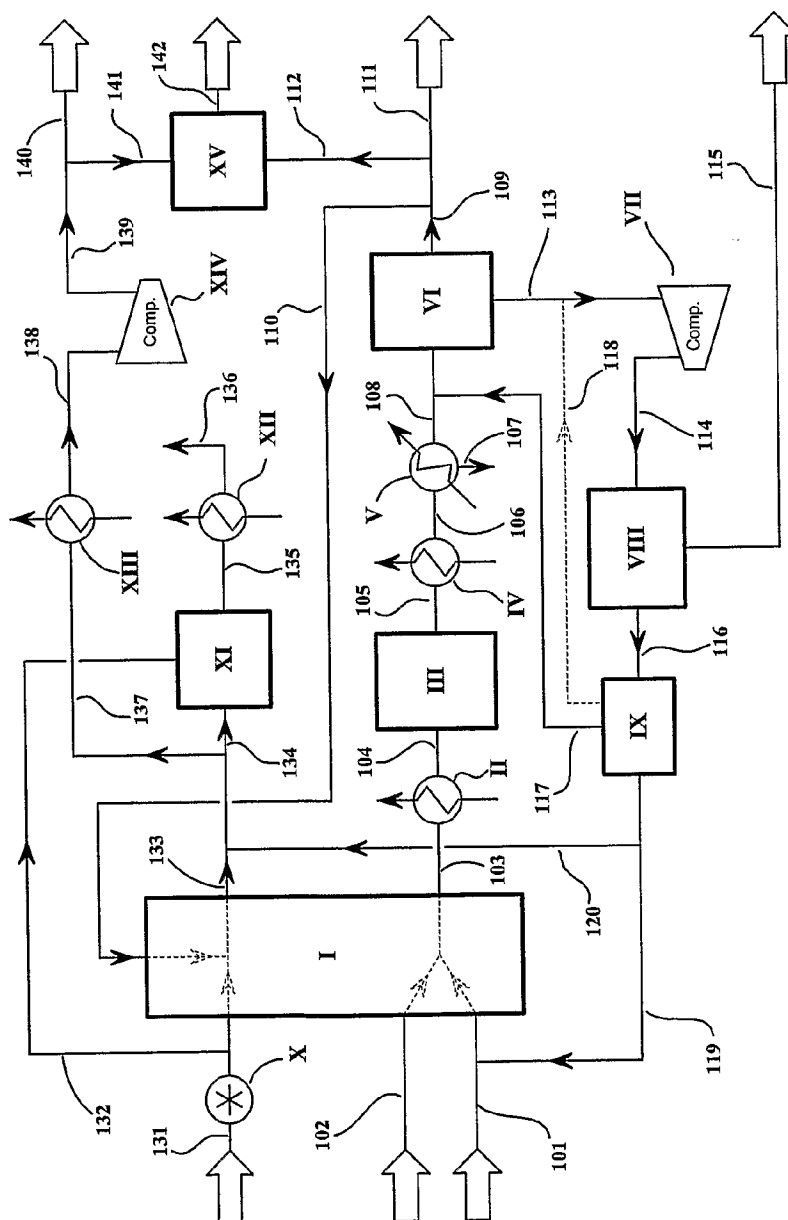
56. A process according to any one of the preceding claims wherein the
25 combustion-sustaining medium is air, or oxygen, or oxygen enriched air.

57. A process according to any one of the preceding claims wherein there is a single piece of apparatus that comprises both the steam methane reformer unit and the water gas shift unit.

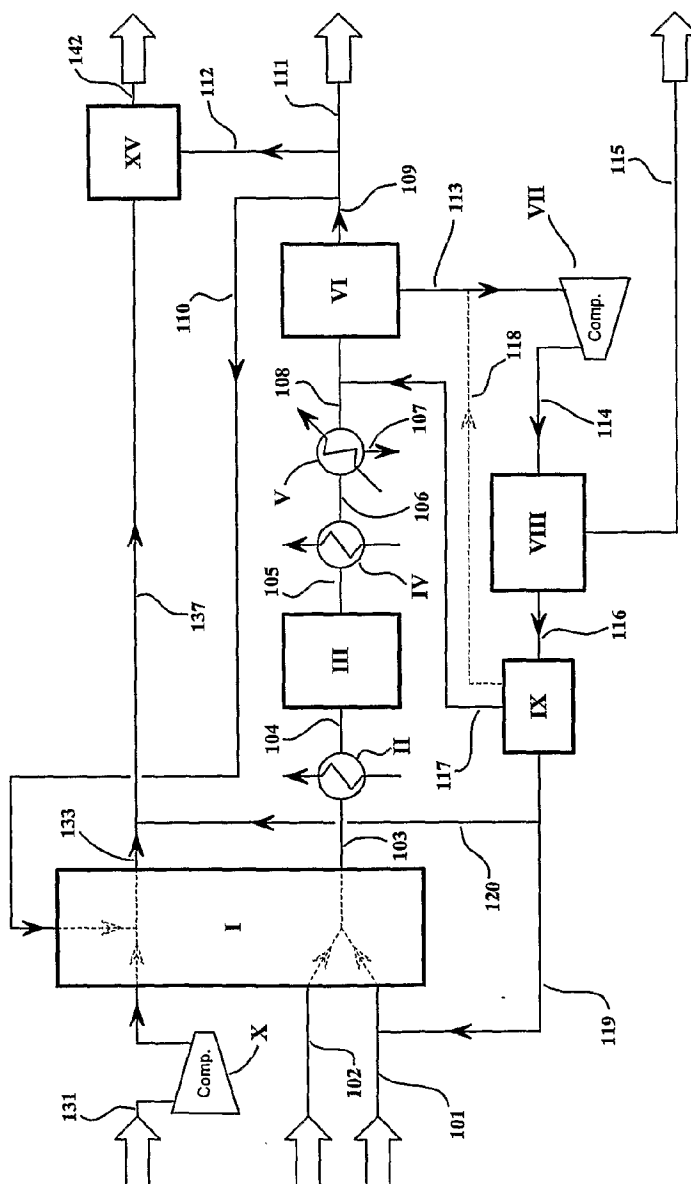
30

13

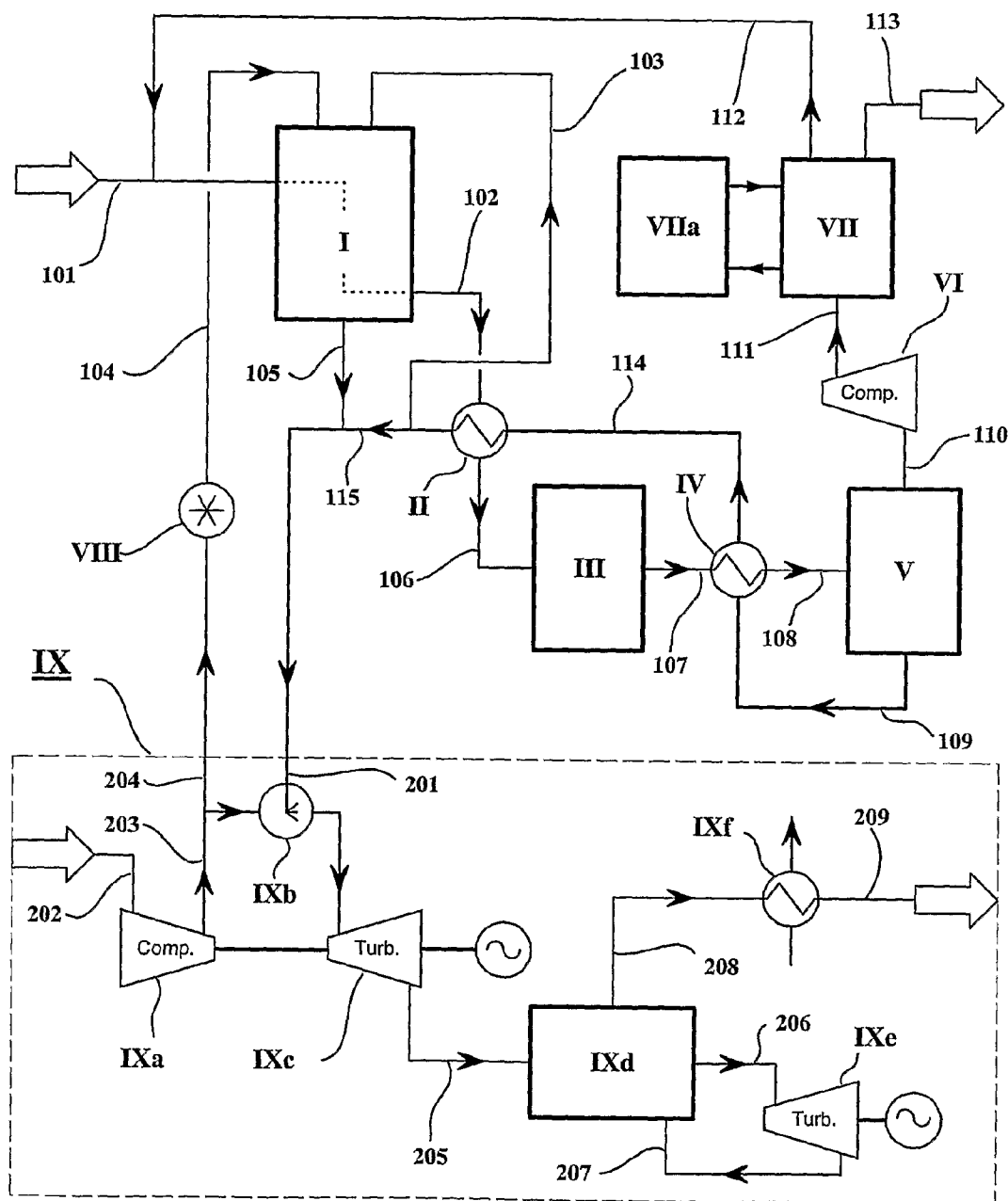
FIGURE 1



2/3

FIGURE 2

3/3

FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/000894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/38 C01B3/48 C01B3/50 C01B3/56

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

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/068084 A (FLUOR CORPORATION; REDDY, SATISH) 6 September 2002 (2002-09-06) page 4, line 6 - page 5, line 3 figure 1	1-57
A	WO 00/27505 A (FLUOR CORPORATION; REDDY, SATISH; RAVIKUMAR, RAVI) 18 May 2000 (2000-05-18) page 4, line 19 - page 5, line 22 figure 1 ----- -/-	1-57

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 document 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

7 July 2006

Date of mailing of the international search report

19/07/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/000894

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/35455 A (REDDY, SATISH) 15 July 1999 (1999-07-15) page 14, line 3 - line 11 figure 4 page 14, line 20 - line 29 figure 5 page 16, line 14 - line 29 figure 8	1-57
A	----- EP 0 341 879 A (THE BOC GROUP, INC) 15 November 1989 (1989-11-15) page 4, line 5 - page 5, line 18 figure 1	1-57
A	----- WO 00/30973 A (RINECO CHEMICAL INDUSTRIES, INC) 2 June 2000 (2000-06-02) figure 1 -----	1-57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2006/000894

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02068084	A	06-09-2002	CA 2432224 A1	06-09-2002
			CN 1481268 A	10-03-2004
			EP 1345664 A1	24-09-2003
			JP 2004519538 T	02-07-2004
			MX PA03005402 A	25-09-2003
			US 2002073845 A1	20-06-2002
WO 0027505	A	18-05-2000	AT 300993 T	15-08-2005
			AU 748793 B2	13-06-2002
			AU 1171500 A	29-05-2000
			CA 2350574 A1	18-05-2000
			DE 69926526 D1	08-09-2005
			DE 69926526 T2	30-03-2006
			EP 1128893 A1	05-09-2001
WO 9935455	A	15-07-1999	AU 745739 B2	28-03-2002
			AU 2211899 A	26-07-1999
			CA 2317539 A1	15-07-1999
			EP 1051587 A1	15-11-2000
EP 0341879	A	15-11-1989	CA 1334888 C	28-03-1995
			DE 68901106 D1	07-05-1992
			JP 1313301 A	18-12-1989
			JP 2059189 C	10-06-1996
			JP 7098645 B	25-10-1995
			US 4963339 A	16-10-1990
			ZA 8901904 A	31-01-1990
WO 0030973	A	02-06-2000	AU 1826400 A	13-06-2000
			CA 2352576 A1	02-06-2000
			MX PA01005335 A	27-03-2003
			US 6086840 A	11-07-2000



Espacenet

Bibliographic data: WO2006054008 (A1) — 2006-05-26

METHOD AND INSTALLATION FOR COMBINED PRODUCTION OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE

Inventor(s): GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLSTER BERND [FR]; MARTY PASCAL [FR] ± (GAUTHIER, PIERR-ROBERT, ; POLSTER, BERND, ; MARTY, PASCAL)

Applicant(s): PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLSTER BERND [FR]; MARTY PASCAL [FR] ± (DES PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION L'AIR LIQUIDE SOCIETE A, ; GAUTHIER, PIERR-ROBERT, ; POLSTER, BERND, ; MARTY, PASCAL)

Classification: - **international:** C01B3/50; C01B3/56; C01B31/20; F25J3/02; F25J3/06; F25J3/08
 - **cooperative:** C01B3/48; C01B3/506; C01B3/56; C01B31/20; F25J3/0223; F25J3/0252; F25J3/0266; C01B2203/0205; C01B2203/0283; C01B2203/046; C01B2203/047; C01B2203/0475; C01B2203/048; C01B2203/0827; C01B2203/148; C01B2203/86; F25J2200/02; F25J2200/70; F25J2205/02; F25J2205/04; F25J2205/40; F25J2205/60; F25J2205/80; F25J2210/04; F25J2215/04; F25J2220/82; F25J2230/30; F25J2245/02; F25J2245/90; F25J2270/90; Y02C10/12

Application number: WO2005FR50907 20051027

Priority number(s): FR20040052645 20041116

Also published as: FR2877939 (A1) FR2877939 (B1) US2009298957 (A1) US2009298957 (A1) US8021464 (B2) more

Abstract of WO2006054008 (A1)

The invention concerns a method for combined production of hydrogen and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons wherein the residual PSA is treated to produce a carbon dioxide-enriched fluid, and wherein: the residual PSA is compressed to a pressure such that the partial pressure of the CO₂ contained ranges between about 15 and 40 bar; the residue is subjected to one or more condensation/separation steps with production of CO₂-rich condensate(s) and a purge of noncondensable gas; the purge of noncondensable gas is preferably treated to produce a H₂-rich permeate which is

recycled to the PSA, and a residue which is recycled to syngas generation, Preferably, the condensate(s) are purified by cryogenic distillation to produce food grade CO₂. The invention also concerns an installation for implementing the method.



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION WO2006054008

Process and plant for the combined production of hydrogen and carbon dioxide.

The present invention relates to a combined process for producing hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon source.

More particularly, the present invention relates to a combined process for producing hydrogen and carbon dioxide from a synthesis gas obtained from hydrocarbons including natural gas, propane, butane, naphtha, gas oil liquefied, alone or in mixture.

At present, carbon dioxide (or CO₂) used for food, is generally derived from rich sources, these include

Natural CO₂ charged on drilling in deep geological or

CO₂ coproduced in hydrogen production units by steam reforming of hydrocarbons.

A widely used source is the CO₂-rich effluent (about 98% by volume on a dry basis), low pressure available from the integrated decarbonation unit in preparation for the N₂ + 3H₂ load synthesis units ammonia.

This impure CO₂ saturated with water, is then compressed to about 35 bar, then purified by adsorption and / or catalytic destruction heavier than CO₂ constituents, before being partially condensed cryogenically and purified by distillation of the lighter components CO₂, to be stored in liquid form, and then transported in liquid or gaseous form.

Typically, the decarbonation unit implements washing processes, at a pressure between 15 to 40 bar, at room temperature or cooler, and with a solvent (such as aqueous solution of amines, potassium carbonate, methanol, ...) regenerated at low pressure and at a higher temperature.

However, the relocation of ammonia plants to developing countries or in areas where the sources of hydrocarbons are cheap led to the disappearance of these traditional sources of CO₂ in some countries strong demand for Europe or America.

Simultaneously, in the latter, the refining industry has a growing need for hydrogen (H₂) for the desulfurization of fuels.

This leads to the realization of large units hydrogen generated by reforming hydrocarbons with steam and purified eg by adsorption with a regenerative process by pressure swing (PSA).

The hydrogen recovery efficiency of the purification units

PSA is close to 90%, the PSA offgas (or PSA purge gas) is typically provided at a pressure less than 2 bar, and contains the remaining 10% hydrogen and all impurities contained in the gas synthesis (CH₄, CO, CO₂, N₂, depending on the composition of the initial hydrocarbon feed).

In order to enhance the, this waste gas is sent to it as fuel to the burners of the steam reforming furnace.

To allow control of said burners, however it is necessary to import a certain quantity of fuel typically corresponding to 10 to 15% of total fuel needs.

Simultaneously, the improvements to the steam reforming process decreased the need for fuel burners at the same time they increased the calorific value of the waste gas from the PSA. We might mention the decrease in the ratio of steam / carbon or

V / C (steam / carbon or S / C in English) which both reduces the fuel requirement of the process and increases the amount of CH₄ and CO products and thus the calorific value of the PSA offgas. The necessity to raise the PSA offgas low pressure, becomes a limiting factor for the optimization of the steam reforming.

If the steam reforming is the most widely used in the context of hydrogen production technique, however it also uses other techniques for generating synthesis gas, including the autothermal reforming, the catalytic or non-catalytic partial oxidation, the latter being used in particular in connection with the oxidation residues.

Thus, simultaneously it is observed: a lack in the user country, carbon dioxide sources in accordance with the demand of the industry.

This CO₂ must be in a form suitable for the purpose for which it is intended, including purified CO₂ for the food industry, a limitation of the performance of hydrogen purification units, linked to the performance of the PSA, which also leads to a limitation of the optimization of the generation of synthesis gas, including reforming.

The skilled person knows jointly produce purified hydrogen by

PSA, and a concentrated stream of carbon dioxide in the decarbonation unit output (by amine scrubbing for example).

The concentrate flow

CO₂ is then compressed to be purified.

The residual PSA is itself recovered either as uncompressed fuel either by recycle to the upstream process, with a compression.

The implementation of this solution requires to use two compressors, one to produce CO₂, the other to compress the waste before recycling to the reforming.

The cost of these compressors, and the decarbonisation of the PSA unit, makes this not economically acceptable solution.

There is therefore a need for an economically viable process for producing hydrogen, purified by PSA, and production of carbon dioxide, while ensuring the recovery of the fuel gas included in the waste gas from the PSA. The solution according to the invention consists in using a single compressor for both compress CO₂ to be purified and to compress the other components of the waste to be recycled.

This economical recovery of the residual PSA is integrated in the process and also present in its different variants the following advantages: - CO₂ production, including food quality, but as the case may be of lower purity CO₂, use or store locally or transported away for storage or use. producing a purge gas, which provide fuel reforming, but may also be partially upgraded as: feed gas to the reformer, and / or

. PSA feed gas. Therefore, the invention relates to a method for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: a step (a) of generating a gas synthesis containing at least carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor from said hydrocarbon mixture;

- A step (b) cooling the syngas from (a) with recovery of waste heat available;
- A step (c) of the steam to inverse conversion of all or part of the cooled synthesis gas from (b) to oxidise most of the carbon monoxide therein to carbon dioxide, with corresponding production of hydrogen ;
- A step (d) cooling the mixture from step (c), with the condensation, by heat exchange with various boiler water systems and / or deionized water;
- A step (e) purifying the cooled mixture from (d) in a pressure swing adsorption unit (PSA) for obtaining a hydrogen-enriched stream having a purity of at least 98% and an offgas called "residual PSA" containing carbon dioxide at a pressure in the range from January to March bar abs and the processing steps of said residual PSA for obtaining an enriched fluid carbon dioxide, comprising at least:
- A step (f) of the residual compression of the PSA to a pressure higher than the pressure of the reforming and such that the partial pressure of the CO₂ content is between 15 and 40 bar;
- A step (g) drying the residual compressed PSA by removal of the water contained to obtain a dry gas;
- A step or more steps (hn) successive condensation / separation, as (s) - each of the steps (hn) itself comprises:
- A condensation step of part or all of the CO₂ contained in the gas coming from the previous step, followed by - a step of separating the rich condensate CO₂ from the separation of the gaseous phase containing the condensable compounds, - and, - or the steps (hn) are implemented to tn temperatures between room temperature and -56 <0> C, with, for all n tn tn-1

below,

- The gas phase from step (hn-1) feeds step (hn), the gaseous phase from the last step (hn) constituting purging noncondensable
- A step of using the purge of non-condensable.

Without decarbonation step, but with inverse conversion step, the residue of the PSA contains an amount of CO₂ of the order of 45% from the reformer and the reverse conversion (in the correct CO₂ content being naturally a function of the composition of the mixture Initial hydrocarbons).

The method then allows, starting from the residual gas of the PSA, the pressure is typically less than 2 bar to dispose through the compression step (f), a gas to a total pressure of between 40 and 80 bar, corresponding to a partial pressure of CO₂ between 15 and 40 bar, compatible with cryogenic purification.

These pressures will use the fluids in the rest of the process without having to resort to additional cuts.

Given the average CO₂ content of the gas supplied to the first step of condensation / separation, it may be carried out at a temperature comprised between -10 <0> C and room temperature.

The gaseous phase resulting from the separation being depleted in CO₂, the following separation requires a lower temperature; thus, successive separations are carried out at decreasing temperatures up to a temperature of about -56 to <0> C that is to say close to the triple point temperature of CO₂.

The method can implement one to five steps (hn) of condensation / successive separation; preferably it will implement two or three steps (hn) successive.

The purge of non-condensable may, before being recycled to the process, or exported to another process, be subject to additional treatments.

Obtained at the end of stages (HN) it is in the form of a gas which primarily contains hydrogen, methane, carbon monoxide, a fraction of the carbon dioxide from the PSA waste, unrecovered in condensate, and nitrogen.

These condensable may be valued as fuel for the reforming furnace or during preheating, but also, above, as the feed gas to generate the synthesis gas, and / or the feed gas of PSA, and this in the method of the invention or in an external process.

This may be done further processing according to various advantageous embodiments of the invention described below.

CO₂-rich, each condensate may, with appropriate complementary treatments, be used or sequestered on site or nearby gaseous form; it can be exported for use or sequestered in gas or liquid form.

It may, in particular, and particularly advantageously be used in the food industry, through appropriate purification.

Preferably, step (a) is a catalytic partial oxidation step or non-catalytic or a step of autothermal reforming or steam.

In the absence of use on site or near the CO₂ produced, and in a first embodiment, all or part of condensate from the steps (hn) are vaporized after expansion with cooling recovery, to produce CO₂ in gaseous form at a pressure of between 5 and 40 bar.

Cold recovered is advantageously used for cooling fluids complement in refrigerating process.

The CO₂ can then be compressed to be transported by pipeline to a site of use and / or sequestration.

According to another embodiment, but always in the absence of use on site or in the vicinity of CO₂ produced, all or part of the condensates from steps (hn) are produced in liquid form to be transported in this form to a site use and / or sequestration.

When the skilled person does not need to produce pure carbon dioxide, it and provides to eliminate the water contained therein, and then retrieves a more or less important part of CO₂ by successive separations, but also heavy impurities C <2+> (that is to say, the organic molecules containing 2 or more carbons) and a portion of the methane contained in the waste of the PSA.

However, the method is particularly advantageous when implemented to optimize the production of hydrogen and jointly produce food purity carbon dioxide.

It then includes, besides the steps described above, at least:

- A step of removing heavy impurities prior to the first stage (HN), and:

- For at least part of steps (hn), a step (i) removing light impurities contained in the corresponding condensate for obtaining food-grade CO₂, this step comprising at least:
- A step (M) for expanding the condensate to a pressure of the order of 5 to 40 bar, preferably 10 to 30 bar, and
- A step (i2) of the expanded condensate distillation to obtain a liquid phase consisting of CO₂ purified food grade, and a gas phase containing said light impurities.

For heavy impurities means oil and other impurities having a vapor pressure lower than that of CO₂.

The removal of heavy impurities is conventionally carried out by passing the fluid to be purified to the adsorbent bed and / or catalyst bed.

During this step of removing the light impurities (i) obtained by a so-called cryogenic purification, the condensate is stripped of lighter impurities contained therein, and especially the light impurities entrained during step (hn).

This variant of the process is thus capable of jointly ensure a hydrogen production and food purity carbon dioxide, with recovery of the lighter components of the waste in the PSA purge condensable.

Preferably, all or part of the gas phase from step (i2) is reincorporated in the compression step (f).

Advantageously, said reintroduction is made via an ejector in order to contribute further to the compression step (f).

Indeed, the principle of the ejector is to use the motive force of a high pressure gas to increase the pressure to a lower pressure gas.

In the context of the present invention, the gas of lower pressure will most often be the residual of the PSA, whereas the high pressure gas is the gaseous phase from step (i2).

However, it is also conceivable the case where the residual PSA is at a higher pressure than the gas phase from step (i2) (having undergone first compression, for example), in this case, he is which will provide the driving force to the system.

We can also use another process gas with sufficient pressure.

With or without the help of an ejector, a part of the compression may be from any type of compressor: screw, piston and centrifugal preference.

Preferably, the final steps (hn) comprises at least the following intermediate steps:

- A condensation step at a temperature lower than - 40 <0> C for all or part of the CO₂ contained in the gas phase from step (hn-1),
- A step of separating the CO₂ rich condensate obtained from the gas phase containing the incondensable compounds and constitutes the purge of non-condensable,
- A heating step of purging non-condensable and the liquid condensate expanded to a pressure of between 5 and 35 bar against the current of the condensation and cooling recovery for cooling the process fluids.
- A re-incorporation step at the compression step (f), the vaporized CO₂-rich phase.

Another major advantage of the invention lies in optimized recovery purging non-condensable.

Purging condensables may be used, totally or partly, without further treatment, outside the process, such as fuel, or an external load in the process of the invention ..

Purging condensables may also be fully or partially expanded in the method for producing cold prior to use a low pressure outside or within the process.

All or part of the purge of non-condensable can be reincorporated without further treatment in the process.

It will advantageously be reincorporated at the generating step of synthesis gas for use as fuel.

When the pressure of the non-condensable purge is sufficient, that is to say when it is higher than that of step (a), it may be re-incorporated, wholly or partly, without further processing at the step of generating the synthesis gas for use as fuel and / or as a feed gas; the hydrogen present then passes through the reformer without transformation.

We can also use this purge in addition to the PSA feed gas.

In general, however, the purge of non-condensable preferably undergo additional processing steps for optimizing use.

In particular, the non-condensable purge is treated in a permeation unit for producing a residual methane-rich and carbon monoxide purge, available at a higher pressure than the pressure of step (a), and a hydrogen-enriched permeate and optionally carbon dioxide, at a pressure greater than the operating pressure of the PSA unit in step (e).

According to a particular embodiment, all or part of said permeate is recycled to the inlet of the PSA purification unit of step (e).

It may also be sent, in full or in part to an outer PSA unit to process, particularly if the permeate pressure is less than that of the unit.

PSA of step (e).

Advantageously, said permeate recycled to the PSA purification unit is separated into two fractions, one of which is used for the regeneration of the drying of step (g) the fractions are then combined, and all of said recycled permeate is sent to the inlet of the PSA purification unit of step (e).

Recycling permeate to the inlet of the PSA unit improves the overall hydrogen recovery rate.

Thus, this H₂ recovery rate which is the maximum of the order of 90% in the case of a conventional PSA unit operation can in the scope of the invention to pass 95% or more.

Moreover, this recycle hydrogen-rich fraction recovered in the waste from the PSA unit to the inlet thereof decreases as the amount of waste gas to be recycled elsewhere in the process or to remove.

Preferably, the bleed waste is recycled at step

(a)

Partial substitution of the hydrocarbon mixture and / or is used as fuel, either in the combustion chamber of a non-adiabatic reformer or in a preheating furnace for the load in the case of an autothermal reformer or partial oxidation.

Containing mostly methane and carbon monoxide, the purge waste used in partial substitution of the hydrocarbon mixture of step (a) partially replaces the reagent (methane), and partly to the product (syngas), thus improving the yield of the reforming reaction:



Furthermore, in the case of a non-adiabatic reforming, partial recycling of this waste as filler reforming reduces the amount of waste to be sent to the combustion chamber burners.

The method may further comprise a step of pre-reforming of the hydrocarbon mixture, prior to step (a) reforming, it may also comprise prior to the reforming step -or Prior reformation-, a step desulfurization of the hydrocarbon mixture to be reformed or pre-reforming.

According to a particularly advantageous variant, the method provides to stabilize the PSA composition of the waste upstream of the processing steps thereof so that it has a stabilized CO₂ content in time, in particular less dependent variations in composition well known related to the normal operation of a PSA unit.

Thus, to stabilize to a high value the composition of the waste of the PSA corresponding for example to the maximum CO₂ content of said waste of the PSA process advantageously comprises a step of incorporating at the compression stage (f) a gas phase richer in CO₂ than the PSA offgas, from a buffer capacity fed especially vaporisée- -then the condensed phase resulting from the separation of the last stage (HN), and / or in the gas phase from step (i2), and / or gaseous CO₂ from fatal evaporation of liquid CO₂ storage (or other suitable source for the purpose and available on the website).

These gaseous phases are available at pressures of the order of 5 bar or more.

Similarly, the CO₂ content can be stabilized to a low value, for example corresponding to the minimum of the residual CO₂ content of the PSA. The method then advantageously comprises a step of incorporating at the compression stage of a gas phase poorer in CO₂ than the PSA offgas, from a buffer capacity in particular fed from the permeate sent to 'PSA unit. Said permeate is in the form of a gas under a pressure of the order of 15 to 35 bar, preferably approximately 25 bar.

In order to stabilize the residual PSA composition to a mean value, the method may include a step of incorporating at the step (f), and as required, either a gaseous phase rich in CO₂ originating from a buffer tank supplied with said gaseous CO₂-rich phase as described above, is a poor gas-phase CO₂ from a buffer tank supplied with said CO₂-lean phase as described above.

These buffer capacities, supplied with gaseous fluids at pressures higher than the inlet pressure of the PSA offgas in the compression step (f) can stabilize the composition of the charge at said step by reinjection to the appropriate one of the interstage of charge compressor.

According to a variant of the invention, it relates to a method for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: a step (a) generation of a synthesis gas containing at least carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor, from said hydrocarbon mixture;

- A step (b) cooling the syngas from (a) with recovery of waste heat available;
- A step (c) of the steam to inverse conversion of all or part of the cooled synthesis gas from (b) to oxidise most of the carbon monoxide therein to carbon dioxide, with corresponding production of hydrogen ; - A step (d) cooling the mixture from step (c), with the condensation, by heat exchange with various boiler water systems and / or deionized water;
- A step (g') drying the cooled mixture from (d) by elimination of the water to obtain a dry gas mixture; - A step (e') purifying the dry mixture from (g') in a pressure swing adsorption unit (PSA) for obtaining a hydrogen-enriched stream having a purity of at least 98% and an offgas called "dry waste PSA" containing carbon dioxide at a pressure of from January to March bar abs; and the steps of treating said dry residual PSA for obtaining a fluid enriched in carbon dioxide, comprising at least:
- A step (f) of the dry residual compression of the PSA to a pressure greater than the pressure of reforming and such that the partial pressure of CO₂ content is between 15 and 40 bar; - A step or more steps (hn) successive condensation / separation, as (s) - each of the steps (hn) itself comprises: - a condensation step of all or part of the CO₂ in the gas from the previous step, followed by
- A step of separating the rich condensate CO₂ from separation from the gas containing condensable compounds,
- And
- Or the steps (hn) are implemented to t_n temperatures between room temperature and $-56 < 0 > ^\circ\text{C}$, with, for all n less than t_n t_{n-1} , - the gas phase from step (hn-1) feeds step (hn), the gaseous phase from the last step (hn) constituting the non-condensable purge, - a step of using the non-condensable purge.

The gas drying step (g <1>) may also be located at an international stage of compression stages of step (f).

It is understood that the preferred embodiments described above where the water is removed from the waste of the PSA after the compression step, apply in the same way, or in an equivalent manner obvious to those skilled in the trade, these process variants.

The description of these preferred modes will not be repeated here so as not to burden the description.

These preferential modes applied to this second variant, however, must be considered an integral part of the invention.

According to a second aspect of the invention, it relates to a plant for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: a module for generating a synthesis gas containing at least carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor, from a hydrocarbon mixture; - A first cooling module synthesis gas with means for recovering waste heat available; - A conversion module opposite to the vapor of all or part of the synthesis gas;

- A second conversion of the mixture after cooling module, with the condensation, by heat exchange with the different circuits of the boiler water and / or deionized water;
- A pressure swing adsorption purification unit (PSA) of the cooled mixture leaving the second cooling unit for producing purified hydrogen at a purity of at least 98% and a residual gas called "residual of PSA "containing carbon dioxide; - A compression module adapted to compress the residual PSA to a pressure higher than the pressure of the reforming and such that the partial pressure of the CO₂ content is between 15 and 40 bar;
- A drying module of the waste of the compressed PSA by removal of the water to obtain a dry gas; - Means for implementing steps (hn) of successive condensation / separation according to claim 1, comprising - for each stage (HN), with the exception of the latter:
- A module condensation / separation gas supplied from the preceding stage, with means for recovering the condensate rich in CO₂ and recovering the gaseous phase containing the condensable compounds,
- Means for conveying the gaseous phase from step (hn-1) to the supply module of the condensation / separation of the next step, - and, for the last step of condensation / separation:
- A module condensation / separation gas supplied from the preceding stage, with means for recovering the condensate rich

in CO₂ and for the recovery of the gaseous phase containing the condensable compounds, - means for recycling the gas phase exiting the condensation module / separation of the final step to the process, or send it to the outside.

In particular, the installation being intended to produce food purity of carbon dioxide, it further comprises at least:

- A heavy impurities removal unit situated upstream of the first condensing unit and, - for at least part of steps (hn);
- A means of relaxation of the condensate, and
- Distillation means of the expanded condensate for obtaining the distillation column bottom a liquid phase consisting of CO₂ purified food grade, and the column top a gaseous phase containing small impurities.

In a particular embodiment, the system includes for the implementation of the last step (hn)

- Means for condensing at a temperature lower than - 40 <0> C all or part of the CO₂ contained in the gas phase from step (hn-1), - means for separating the CO₂-rich condensate obtained from with the gas phase containing the condensable compounds and constitutes purging noncondensable
- A heat exchanger for transferring heat between the purging of the liquid condensate and noncondensable expanded to a pressure of between 5 and 35 bar by passing it against the current from the condensation and cooling recovery by heat exchange with the expanded condensate and purging non-condensable,
- The means of recycling, CO₂-rich phase vaporized in the compressor.

According to a preferred embodiment, it comprises for the treatment of non-condensable purge, at least:

- A permeation unit supplied with the non-condensable purge to produce a purge waste rich in methane and carbon monoxide and a hydrogen-enriched permeate, - means for recycling at least a portion of the permeate at the inlet of the PSA unit, - means for recycling the purge waste at the generating module syngas by partial substitution of the hydrocarbon mixture feeding the, and / or as fuel.

The invention will now be described with reference to the drawings and examples below.

The drawings illustrate specific embodiments of the inventive method.

It should be understood that the invention is not limited to these embodiments.

The skilled person will in particular consider;

- The combination of the techniques of processing and recycling in the illustrated embodiments,
- Other techniques for production of synthesis gas, such as those mentioned above - to purge the other uses such as those mentioned above.

Figures 1 and 2 are flow charts illustrating preferred embodiments of the invention for hydrogen production and, respectively, food carbon dioxide or carbon dioxide to sequester.

Figure 3 schematically shows a plant according to the invention for the liquefaction and purification of CO₂ from a residual of a PSA hydrogen production facility in order to obtain food grade CO₂.

Figure 1 depicts a block diagram of a food carbon dioxide production plant (and hydrogen) according to the invention.

Part of the installation ensuring the production of hydrogen is not shown when it is separate from the part of the installation resulting in the production of CO₂.

The feed to the process comprises a mixture of hydrocarbons - here the natural gas (NG) - stream 1 hydrocarbon feeds a desulfurization module 2.

Load desulfurized 3 then passes into a pre-reformer 4; the pre-reformed mixture of 5, mixture essentially consisting of methane, hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and water supplied to the reformer unit 6 which, via step (a) of the process, the product synthesis gas 7 containing essentially hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane and water vapor.

The synthesis gas is cooled by heat exchange according to step (b) of the process, with water boiler 8, and the cooled gas 9 is treated according to step (c) of the process in a inverse conversion module 10, where the CO is converted to H₂ and CO₂.

11 the gas mixture leaving the module 10 is cooled in the module 12, according to step (d) of the process, with vapor condensation contained in the mixture by heat exchange with different water circuits boiler and / or 'deionized water.

The cooled mixture 13 is then treated in a hydrogen purification unit 14 of the PSA type, according to step (e) of the process for obtaining a gaseous stream enriched in hydrogen at a purity of at least 98 % and a residual gas 15 -dit the PSA waste containing carbon dioxide.

This waste of PSA 15 is provided at a pressure in the range from January to March bar abs, it contains substantially all of the CO₂ coproduced during the stages of reforming and inverse conversion.

Typically, in the case of Figure 1, wherein the hydrocarbon mixture 1 is fed to the process of natural gas, the average composition of the residual PSA is close to: CO₂: 45% - Co 12% - H₂: 23% - CH₄: 17% - H₂O: 1% - N₂: 2%.

Taking into account the variations due to the composition of the PSA unit cycle, the CO₂ content is between 42 and 48%, the H₂ content in turn varies between 20 and 26%, the contents of other constituents remaining substantially nearly constant.

The residual PSA 15 is then compressed in the compression module 16, according to step (f) of the process for obtaining a residual of the compressed PSA 17.

It is compressed to about 60 bar, which ensures a CO₂ partial pressure of about 27 bar.

The residual PSA tablet 17 is first stripped of its heavy impurities in a module 18, by a succession of regenerable adsorption for example, thus obtained a purified compressed residual 19 which is then dried in step (g) of the invention, in a drying module 20 for obtaining a residual 21, compressed, freed of heavy impurities and dried.

The waste 21 is then cooled to be separated by liquefaction in a separation module 22, which allows to obtain a condensate 23 containing essentially liquid CO₂ and a gas mixture 24 containing a fraction of uncondensed CO₂ and lighter compounds known noncondensable according to steps (hn) of the invention.

This separation is in the case of Figure 1 made in two steps.

The residual coolant 21 is directed by countercurrent flow of cold fluid from the cryogenic purification and by heat exchange with an external refrigeration unit associated.

The condensate 23 mainly contains CO₂, however in order to obtain food grade CO₂, the condensate 23 is purified by distillation in order to remove light impurities entrained in the liquid phase.

For this, the condensate 23 is expanded to 23 bar before feeding the distillation column 25.

Bottom of the column is recovered a liquid phase consisting of 26 food purity CO₂, and the column top a gaseous phase 27.

This gas phase 27 containing CO₂ in major proportion, is recycled to the compressor 16.

As has been noted above, the separation achieved in the module 22 is performed in two steps.

The first separation is achieved for a temperature of -28 <0> C approximately (depending on the partial pressure of CO₂, which is itself a function of the total pressure and the fraction of CO₂ in stream 21).

The gas mixture from the first separation is cooled in a not shown heat exchanger, to a temperature of -50 about <0> C against the current flowing from this temperature of the second separation step.

And separating the output of the second (and last) another condensate separator and the gas mixture 24.

The condensate from the second separator to a temperature in the range of - 50 <0> C is vaporized in the heat exchanger to form a gas stream 28.

It is then incorporated in the gas stream 27 to be recycled to the compressor 16.

The gas mixture 24 obtained after the separation contains the light impurities from the load 1; warmed to room temperature in the heat exchangers, it is the non-condensable purge, available under a pressure of 58 bar.

The composition of the purge is of the order of: CO₂: 21% - Co 18% - H₂: 36% - CH₄: 24% - N₂ 1%.

Purging non-condensable 24 is then treated in the permeation module 29 which produces a waste drain 30 enriched in methane and high pressure available CO (about 56 bar), 31 and a permeate enriched in H₂ at a pressure of order of about 25 bar.

The hydrogen-rich permeate 31 is recycled to the inlet of the hydrogen purification unit 14.

A portion 31a of the permeate is diverted prior to the drying unit 20 for regeneration of the dryer, then reincorporated in the undiverted fraction to be recycled to the feed to the PSA unit 14.

The waste bleed 30 is itself recycled to the reformer to be added to the portion 30a at 5 prereformed mixture supplied to the reformer 6, for its part 30b and used as fuel in the burners of the reformer.

Retraining mixtures 30a and 31 help to reduce the amount of waste gas 30b sent as fuel to the reformer, but also the recovery of the components that comprise them.

Thus, the hydrogen enriched permeate 31 is recycled to the inlet of the hydrogen purification unit 14, this makes it possible to increase, for a given initial charge 1, hydrogen production, and thus the overall recovery rate H₂ installation.

30a brings the mixture to the feed to reform May 1 some gas already reformed.

Figure 2 depicts a block diagram of a plant for producing carbon dioxide to sequester (and hydrogen) according to the invention.

Part of the installation corresponding to the production of hydrogen is not shown since it is separate from the part of the plant corresponding to the production of CO₂.

The apparatus illustrated differs from that of Figure 1 at the level of the separation of waste constituents of the PSA.

The steps leading to the production of the residual compressed PSA 17 are identical to those of Figure 1.

Then, the residual compressed PSA 17 is then dried according to step

(g)

of the invention in a drying unit 20 for obtaining a compressed residual 21 and dried.

Given the fact that carbon dioxide does not in this case intended to be used pure, there is no need to purify it.

As in the case of food CO₂ obtaining the waste 21 is then cooled to be separated by liquefaction in a separation module 22, which allows to obtain a condensate 23 containing essentially liquid CO₂ and a gas mixture 24 containing a uncondensed fraction of CO₂ as well as lighter said condensable compounds, according to step (h) of the invention.

The residual coolant 21 is directed by countercurrent flow of the cold fluids and by heat exchange with an external refrigeration unit associated.

The condensate 23 essentially contains CO₂, there will be no need to purify it.

Separation as presented in Figure 2 is a separation in one step (as evidenced by the absence of fluid 28).

The method aims to produce CO₂ as gaseous CO₂ under pressure, to be transported to a storage site by pipeline.

Two alternatives, not shown are now described for the treatment of the condensate.

According to the first alternative, the condensate 23 is expanded to a pressure of about 10 bar, and superheated in revaporized exchange lines to room temperature.

With the cold provided by this vaporization process, the unit can operate with limited external cooling intake, CO₂ gas is available under about 10 bar being set limit.

According to a second alternative, the condensate 23 is vaporized, and warmed to room temperature under a pressure of about 58 bar.

To take cold, the unit must appeal to a large refrigeration unit, the gaseous CO₂ is available in about 58 bar being set limit.

An alternative method would be to produce liquid CO₂ intended also to sequestration.

In this case, the CO₂ can be transported to the vessel from the storage site.

This variant is suitable for offshore underground storage.

Treatment of non-condensable purge 24 is identical to what is in the case of food CO₂ production described in Figure 1.

Figure 3 shows schematically part of a combined system of hydrogen and carbon dioxide which food treats the residual PSA for production of liquid CO₂ purity of food by implementation of a variant of the method of The invention as described above.

The upper part of the installation, not shown is supplied by natural gas, a PSA unit separates a flow of hydrogen at a purity greater than 98%, the residual PSA. This waste contains all CO₂ coproduced by the steam reforming and the reverse conversion.

The part of the installation shown diagrammatically in Figure 3 is the one intended to produce food purity liquid CO₂.

For this, the waste 100 of the PSA is compressed in a compressor 101 load multistage to a pressure of about 60 bar.

And the compressed gas is separated from the condensed water in a separator 102, then dried and freed of its heavy impurities by a series of adsorptions regenerable in 103.

The fluid 104 thus obtained is then in the form of a gas at a pressure of about 59 bar, dried, freed from the heavy impurities and a temperature of approximately 30 °C. Then it is cooled against the current of fluids from this temperature of the cryogenic purification in the exchanger 105 and through heat exchange with an external refrigeration cycle 106 associated to a temperature of about 0 °C, C about.

Then, it is cooled by transferring heat during its partial liquefaction in the reboiler 107 of the column 108 of the distillation CO₂.

It is then cooled against the current of fluids from this temperature of the cryogenic purification in the exchanger 109 and through heat exchange with an external refrigeration cycle 110 associated to a temperature in the range -29 to 0 °C. Then it has a fluid 111 - 29 °C and about 58 bar.

At this temperature, most of the CO₂ is liquefied.

The fluid 111 then passes through a first separator 112 where the condensate 113 is separated from the non-condensed phase 114.

The condensate 113 is expanded through an expansion valve to a pressure of 23 bar for supplying the distillation column 108.

The purified liquid CO₂ 115 is recovered at the bottom of column 108 to be, after cooling in a sub 116 for limiting its evaporation, stored in a reservoir 117 of liquid CO₂ and then routed to the client.

Uncondensed stage 114, after the separator 112 at a temperature of about -29 °C, cooled again to -51 °C, against the current flowing from this temperature the second separator 118, the heat exchange contributes to the exchange line 119.

The liquid phase from the separator 118 is rich in CO₂, it is relaxed, and is the fluid 120 to a pressure of 12 bar and a temperature of -55 °C; revaporized when warmed to -33 °C by passing it through the exchange line 119, it is mixed with the gas phase 121 from the head of the distillation column 108 at a pressure of about 23 bar and a temperature of about -30 °C, as well as evaporation 122 of the gas (gas to said "flash") to form a gas stream 123.

Warmed to room temperature by successive passages in the exchange lines 109 and 105, the CO₂ rich gas stream is then essentially recycled to the inlet of the liquefaction unit, more precisely at an intermediate stage of the load compressor 101; a fraction 123b being subtracted from the main flow to feed the buffer capacity 129 into a gaseous CO₂-rich phase.

The gas phase 124 after the separator 118 which contains the light impurities from the load 100 is warmed to ambient temperature in the exchange lines 119, 109, and 105 is the non-condensable purge, available under a pressure of about 57 bar.

Heat exchangers (exchange lines 119, 109, and 105) and the separators 112 and 118 and the connecting lines between them are preferably placed in a cold box to reduce the loss of frigories.

It may also be incorporated into the cold box or all of the following devices and their associated connecting lines:

- (S) cycle (s) Cooling (s) 106, 110; - Reboiler 107;
- The distillation column 108;
- The sub cooler 116;
- The reservoir 117.

Purging condensable 124 is treated in the permeation unit 125 which supplies the waste purge 126 for supplying the reforming as a filler, and 126a as fuel, 126b.

The permeate 127 from the permeation unit 125 is mainly recycled to the inlet of the PSA, a fraction 127b being subtracted from the main flow to supply the buffer storage 128 in the low-CO₂ gas phase.

The buffer capacity 128 and 129 shall, as needed, a more or less CO₂-rich stream at the compressor 101 to stabilize the treated fluid composition.

If necessary, we can subtract 130 via a partial flow 113 before relaxation, relax by the pressure of the flow 123, the cold thus generated bringing extra cold the exchange line 119.

The table below shows the compositions, pressures and temperatures of the different fluids listed in Figure 3 for an example of implementation of the invention according to Figure 3.

School Board

The advantages of the process according to the invention are thus to: Power increase the hydrogen recovery rate generated by the reforming or partial oxidation and the conversion.

Thus, the overall recovery rate of the hydrogen with a PSA unit is typically up to 90%, is raised to about 95% or more, by the method of the invention (hydrogen recovery, means produced hydrogen / hydrogen generated). - Be able to recover up to 80% CO₂ coproduced in H₂ production unit without having to invest in a washing unit dedicated to this purpose with a large steam consumption.

- Can be recycled as all or part of the purge and reduce the amount of fuel gas to return to the step of generating synthesis gas, allowing the use of reforming techniques more efficient and consume less fuel.

Among the advantages of the invention, it will be noted also that a single compression stage which carries the residual PSA a pressure of the order of 1, 3 bar at a total pressure of the order of 40 to 80 bar enough for the whole purification / cryogenic separation process.

Is compressed into the residual effect and the PSA to a pressure at least equal to that of step (a), and such that the partial CO₂ pressure is higher than 15 bar.

Accordingly, this pressure allows the recycling and to the generation of synthesis gas and the cryogenic separation of carbon dioxide.

Variants of the process of the invention can be used to treat different types of gas stream having a content of carbon dioxide sufficient, typically of the order of 15% or more on a dry basis (mention may be made of waste gases, smoke), whether high or low pressure, dry or wet.

Compression steps (until a partial pressure of CO₂ between 15 and 40 bar), drying and condensation / separation front in this case be adapted to the gas to be treated.



Patent Translate

Powered by EPO and Google

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

CLAIMS WO2006054008

Claims

1.

Process for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: - a step (a) generating a synthesis gas containing at least carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor from said hydrocarbon mixture;

- A step (b) cooling the syngas from (a) with recovery of waste heat available; - A step (c) of the steam to inverse conversion of all or part of the cooled synthesis gas from (b) to oxidise most of the carbon monoxide therein to carbon dioxide, with corresponding production of hydrogen ;

- A step (d) cooling the mixture from step (c), with the condensation, by heat exchange with various boiler water systems and / or deionized water;

- A step (e) purifying the cooled mixture from (d) in a pressure swing adsorption unit (PSA) for obtaining a hydrogen-enriched stream having a purity of at least 98% and an offgas called "residual PSA" containing carbon dioxide at a pressure in the range from January to March bar abs and the processing steps of said residual PSA for obtaining an enriched fluid carbon dioxide, comprising at least:

- A step (f) of the residual compression of the PSA to a pressure higher than the pressure of the reforming and such that the partial pressure of

CO₂ content is between 15 and 40 bar;

- A step (g) drying the residual compressed PSA by removal of the water contained to obtain a dry gas;

- One step or several steps (hn) of successive condensation / separation, as (s)

- Each stage (HN) itself comprises: - a step of condensing all or part of CO₂ contenu in the gases from the previous step, followed by

- A step of separating the rich condensate CO₂ from separation from the gas containing condensable compounds,

- And

- Or the steps (hn) are implemented to in temperatures between room temperature and -56 <0> C, with, for all n less than in In-1, - the gas phase from step (hn-1) feeds step (hn), the gaseous phase from the last step (hn) constituting the non-condensable purge, - a step of using the non-condensable purge.

2.

A method according to claim 1 characterized in that step (a) is a catalytic partial oxidation step or non-catalytic or a step of steam reforming or autothermal.

3.

Method according to one of claims 1 or 2 characterized in that all or part of the condensates from steps (hn) are vaporized after expansion, with cold recovery, to produce CO₂ in gaseous form at a pressure of between 5 and 40 bar.

4.

A method according to claim 3 characterized in that the CO₂ produced is then compressed to be transported by pipeline to a site of use and / or sequestration.

5.

Method according to one of claims 1 or 2 characterized in that all or part of the condensates from steps (hn) are produced as liquid to be transported in this form to a site of use and / or sequestration.

6.

Method according to one of claims 1 or 2 for the production of food purity carbon dioxide, characterized in that it further comprises at least:

- A step of removing heavy impurities prior to the first step (hn) and:
- For at least part of steps (hn), a step (i) removing light impurities contained in the corresponding condensate for obtaining food-grade CO₂, this step comprising at least:
- A step (M) of relaxation of the capacitors to a pressure of the order of 5 to 40 bar, preferably 10 to 30 bar, and
- A step (i2) of distillation of the expanded condensed to obtain a liquid phase consisting of CO₂ purified food grade, and a gas phase containing said light impurities.

7.

A method according to claim 6, characterized in that all or part of the gas phase from step (i2) is reincorporated in the compression step (f).

8.

A method according to claim 7 characterized in that said reintroduction is made via an ejector in order to contribute further to the compression step (f).

9.

Method according to one of claims 1 to 8 characterized in that the last step (hn) comprises at least the following intermediate steps:

- A condensation step at a temperature lower than - 40 <0> C for all or part of the CO₂ contained in the gas phase from step (hn-1),
- A step of separating the CO₂ rich condensate obtained from the gas phase containing the incondensable compounds and constitutes the purge of non-condensable,
- A heating step of purging non-condensable and the liquid condensate expanded to a pressure of between 5 and 35 bar against the current of the condensation and cooling recovery to cool process fluids, - a re-incorporation step at the compression step (f), the vaporized CO₂-rich phase.

10.

Method according to one of claims 1 to 9 characterized in that all or part of the non-condensable purge is used, without further treatment, to the outside of the process.

11.

Method according to one of claims 1 to 9 characterized in that all or part of the purge is expanded to produce refrigeration prior to use outside the process.

12.

Method according to one of claims 1 to 9 characterized in that all or part of the non-condensable purge is reincorporated without further treatment in the process.

13.

A method according to claim 12 characterized in that all or part of the non-condensable purge is reincorporated in the step of generating synthesis gas for use as fuel.

14.

Method according to one of claims 12 or 13 characterized in that the non-condensable purge being at a sufficient pressure, it is reincorporated in whole or in part, without further treatment at the step of generating the synthesis gas, to be used as fuel and / or as a feed gas.

15.

Method according to one of claims 1 to 9 characterized in that the non-condensable purge is treated in a permeation unit for producing a residual rich purge methane and carbon monoxide, provided at a pressure greater than the pressure step (a), and a permeate enriched in hydrogen, and optionally carbon dioxide to a pressure greater than the operating pressure of the PSA unit in step (e).

16.

A method according to claim 15 characterized in that all or part of said permeate is recycled to the inlet of the PSA purification unit of step (e).

17.

A method according to claim 16 characterized in that the permeate recycled to the PSA purification unit is separated into two fractions, and in that one of the fractions is used for the regeneration of the drying of step (g) and then the fractions are combined, and all of said permeate recycled is sent to the inlet of the PSA purification unit of step (e).

18.

Method according to one of claims 15 to 17 characterized in that the purge waste is recycled at step (a), in partial substitution of the hydrocarbon mixture and / or is used as fuel, either in the combustion chamber of a non-adiabatic reformer or in a preheating furnace for the load in the case of autothermal reforming or partial oxidation.

19.

Method according to one of claims 1 to 18 characterized in that it comprises a step of incorporating at the step (f) a gas phase richer in CO₂ than the PSA offgas, originating from a buffer capacity supplied in whole or in part by the condensed phase -then vaporisée- after the separation of the last stage (HN), and / or for example in the gas phase from step (i2), and / or gaseous CO₂ from the fatal evaporation of a liquid CO₂ storage.

20.

Method according to one of claims 15 to 18 characterized in that it further comprises a step of incorporating at the step (f) to a poorer gas-phase CO₂ than the PSA offgas, from a buffer capacity supplied for all or part from the permeate sent to the PSA unit.

21.

Process according to claims 19 and 20 characterized in that it comprises a step of incorporating at the step (f), as required, either a gas phase from a buffer storage according to claim 19, either a gas phase from a buffer storage according to claim 20.

22.

Process for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: a step (a) generating a synthesis gas containing at least carbon dioxide, in the hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor, from said hydrocarbon mixture;

- A step (b) cooling the syngas from (a) with recovery of waste heat available;
- A step (c) of the steam to inverse conversion of all or part of the cooled synthesis gas from (b) to oxidise most of the carbon monoxide therein to carbon dioxide, with corresponding production of hydrogen ;
- A step (d) cooling the mixture from step (c), with the condensation, by heat exchange with various boiler water systems and / or deionized water; - A step (g ') drying the cooled mixture from (d) by elimination of the water to obtain a dry gas mixture;
- A step (e ') purifying the dry mixture from (g') in a pressure swing adsorption unit (PSA) for obtaining a hydrogen-enriched stream having a purity of at least 98% and an offgas called "dry waste PSA" containing carbon dioxide at a pressure of from January to March bar abs; and the steps of treating said dry residual PSA for obtaining a fluid enriched in carbon dioxide, comprising at least:
- A step (f) of the dry residual compression of the PSA to a pressure greater than the pressure of reforming and such that the partial pressure of CO₂ content is between 15 and 40 bar;
- One step or several steps (hn) of successive condensation / separation, as (s)
- Each of the steps (hn) itself comprises:
 - A condensation step of part or all of the CO₂ contained in the gas coming from the previous step, followed by
 - A step of separating the rich condensate CO₂ from separation from the gas containing condensable compounds,
- And, - or the steps (hn) are implemented to t_n temperatures between room temperature and $-56 < 0 > ^\circ\text{C}$, with, for all n t_n t_{n-1} below,
- The gas phase from step (hn-1) feeds step (hn), the gaseous phase from the last step (hn) constituting purging noncondensable
- A step of using the purge of non-condensable.

23.

Installation for the combined production of hydrogen and carbon dioxide from a hydrocarbon mixture, comprising at least: - a module for generating a synthesis gas containing at least carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, methane, and water vapor;

- A first cooling module synthesis gas with means for recovering waste heat available; - A conversion module opposite to the vapor of all or part of the synthesis gas; - A second conversion of the mixture after cooling module, with the condensation, by heat exchange with the different circuits of the boiler water and / or deionized water;
- A pressure swing adsorption purification unit (PSA) of the cooled mixture leaving the second cooling unit for producing purified hydrogen at a purity of at least 98% and a residual gas called "residual of PSA "containing carbon dioxide;
- A compression module adapted to compress the residual PSA to a pressure higher than the pressure of the reforming and such that the partial pressure of the CO₂ content is between 15 and 40 bar;
- A drying module of the waste of the compressed PSA by removal of the water to obtain a dry gas;
- Means for implementing steps (hn) of successive condensation / separation according to claim 1, comprising - for each stage (HN), with the exception of the latter:

- A module condensation / separation gas supplied from the preceding stage, with means for recovering the condensed rich in CO₂ and recovering the gaseous phase containing the condensable compounds, - means for transporting the gaseous phase derived from Step

(Hn-1) to the supply module of the condensation / separation of the next step, - and, for the last step of condensation / separation

- A module condensation / separation gas supplied from the preceding stage, with means for recovering the condensed rich in CO₂ and for the recovery of the gaseous phase containing the condensable compounds,

- Means for recycling the gas phase exiting the condensation module / separation of the final step to the process, or send it to the outside.

24.

Installation according to claim 23 for obtaining carbon dioxide purity of food, characterized in that it further comprises at least:

- A heavy impurities removal unit situated upstream of the first condensing unit as well as:

- For at least part of steps (hn):

- A means of relaxation of the condensate, and

- Distillation means of the expanded condensate for obtaining the distillation column bottom a liquid phase consisting of CO₂ purified food grade, and the column top a gaseous phase containing small impurities.

25.

Installation according to one of claims 23 or 24, characterized in that it comprises for implementing the last step (hn): - means for condensing at a temperature lower than - 40 °C or any part CO₂ contained in the gas phase from step (hn-1),

- Means for separating the CO₂ rich condensate obtained from the gas phase which contains condensable compounds and constitutes the non-condensable purge, - a heat exchanger for transferring heat between the purging of the liquid condensate and noncondensable relaxed a pressure of between 5 and 35 bar by passing against the grain condensation and cooling recovery by exchange with the expanded condensate and purging of non-condensable - recycling means of vaporized CO₂-rich phase at the compressor .

26.

Installation according to one of claims 23 to 25 further comprising for the treatment of non-condensable purge, at least: - a permeation unit supplied with the non-condensable purge to produce a purge waste rich in methane and monoxide carbon and a hydrogen-enriched permeate, - means for recycling at least a portion of the permeate to the inlet of the PSA unit,

- Means for recycling the purge waste at the generating module syngas partial substitution of the hydrocarbon mixture and / or fuel.

(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
26 mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/054008 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 3/50 (2006.01) *F25J 3/02* (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01) *F25J 3/06* (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01) *F25J 3/08* (2006.01)

(74) Mandataire : **DUCREUX, Marie**; L'AIR LIQUIDE S.A.,
Direction de la Propriété Intellectuelle, 75 quai d'Orsay,
F-75321 PARIS CEDEX 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050907

(22) Date de dépôt international :
27 octobre 2005 (27.10.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0452645 16 novembre 2004 (16.11.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **L'AIR LIQUIDE Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude** [FR/FR]; 75 quai d'Orsay, F-75007 CEDEX PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **GAUTHIER, Pierr-Robert** [FR/FR]; 95 bis boulevard Jean Jaurès, F-94260 FRESNES (FR). **POLSTER, Bernd** [DE/FR]; 60 quai Fernand Saguët, F-94700 MAISONS-ALFORT (FR). **MARTY, Pascal** [FR/FR]; 2 passage du Grand Cerf, F-75002 PARIS (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

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

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR COMBINED PRODUCTION OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION POUR LA PRODUCTION COMBINEE D'HYDROGENE ET DE DIOXYDE DE CARBONE

(57) Abstract: The invention concerns a method for combined production of hydrogen and carbon dioxide from a mixture of hydrocarbons wherein the residual PSA is treated to produce a carbon dioxide-enriched fluid, and wherein: the residual PSA is compressed to a pressure such that the partial pressure of the CO₂ contained ranges between about 15 and 40 bar; the residue is subjected to one or more condensation/separation steps with production of CO₂-rich condensate(s) and a purge of noncondensable gas; the purge of noncondensable gas is preferably treated to produce a H₂-rich permeate which is recycled to the PSA, and a residue which is recycled to syngas generation. Preferably, the condensate(s) are purified by cryogenic distillation to produce food grade CO₂. The invention also concerns an installation for implementing the method.

(57) Abrégé : Procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures dans lequel le résiduaire du PSA est traité pour produire un fluide enrichi en dioxyde de carbone, et dans lequel : - le résiduaire du PSA est comprimé jusqu'à une pression telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ; - le résiduaire subit une ou plusieurs étapes de condensation/séparation avec production de condensat(s) riche(s) en CO₂ et d'une purge des incondensables; - la purge des incondensables est de préférence traitée pour produire un perméat riche en H₂ qui est renvoyé vers le PSA, et un résiduaire qui est renvoyé vers la génération du gaz de synthèse. De préférence, le(s) condensat(s) sont purifiés par distillation cryogénique pour produire du CO₂ de qualité alimentaire. L'invention se rapporte aussi à une installation pour la mise en œuvre du procédé.

WO 2006/054008 A1

Procédé et installation pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

La présente invention concerne un procédé de production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'une source d'hydrocarbures.

5 Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un gaz de synthèse obtenu à partir d'hydrocarbures et notamment de gaz naturel, de propane, butane, naphtha, gaz de pétrole liquéfié, seuls ou en mélange.

10 A l'heure actuelle, le dioxyde de carbone (ou CO_2) utilisé à des fins alimentaires, est généralement issu de sources riches, il s'agit notamment de CO_2 naturel prélevé par forage dans des couches géologiques profondes ou de CO_2 coproduit dans des unités de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures à la vapeur.

15 Une source très largement utilisée est l'effluent riche en CO_2 (environ 98% en volume sur base sèche), disponible en basse pression, issu de l'unité de décarbonatation intégrée dans la préparation de la charge $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ des unités de synthèse d'ammoniac.

20 Ce CO_2 impur, saturé en eau, est alors comprimé à 35 bar environ, puis purifié par adsorption et/ou destruction catalytique des constituants plus lourds que le CO_2 , avant d'être partiellement condensé par voie cryogénique et purifié par distillation des constituants plus légers que le CO_2 , pour être stocké sous forme liquide, et enfin transporté sous forme liquide ou gazeuse.

25 Typiquement, l'unité de décarbonatation met en œuvre des procédés de lavage, sous une pression comprise entre 15 à 40 bar, à température ambiante ou plus froide, et avec un solvant (de type solution aqueuse d'amines, de carbonate de potassium, méthanol, ...) régénérable en basse pression et à plus haute température.

30 Cependant, la délocalisation des unités d'ammoniac vers des pays en voie de développement ou dans des zones où les sources d'hydrocarbures sont bon marché conduit à la disparition de ces sources de CO_2 traditionnelles dans certains pays fortement demandeurs d'Europe ou d'Amérique.

Simultanément, dans ces derniers pays, l'industrie du raffinage a un besoin croissant en hydrogène (H_2) pour la désulfuration des carburants. Ceci conduit à la réalisation de grosses unités d'hydrogène, généré par reformage d'hydrocarbures à la vapeur et purifié notamment par adsorption avec un procédé régénératif par modulation de pression (ou PSA).

Le rendement de récupération en hydrogène des unités de purification PSA est voisin de 90%, le gaz résiduaire du PSA (ou gaz de purge du PSA) est, typiquement disponible à une pression inférieure à 2 bar, et contient les 10% d'hydrogène résiduel et toutes les impuretés contenues dans le gaz de synthèse (CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , en fonction de la composition de la charge d'hydrocarbures initiale). Afin de le valoriser, ce gaz résiduaire est pour cela envoyé en tant que combustible aux brûleurs du four du reformage à la vapeur.

Pour permettre le contrôle desdits brûleurs il est cependant nécessaire d'importer une certaine quantité de combustible correspondant typiquement à 10 à 15% du besoin global en combustible.

Simultanément, les améliorations apportées au procédé de reformage à la vapeur ont diminué le besoin en combustible des brûleurs en même temps qu'elles augmentaient le pouvoir calorifique du gaz résiduaire issu du PSA. On citera notamment la diminution du ratio Vapeur/Carbone ou V/C (steam/carbon ou S/C en langue anglaise) qui à la fois diminue le besoin en combustible du procédé et augmente la quantité de CH_4 et de CO produits et donc le pouvoir calorifique du gaz résiduaire du PSA. La nécessité de valoriser le gaz résiduaire du PSA à basse pression, devient ainsi un facteur limitant pour l'optimisation du reformage à la vapeur.

Si le reformage à la vapeur est la technique la plus largement utilisée dans le cadre de la production d'hydrogène, on fait cependant aussi appel à d'autres techniques de génération de gaz de synthèse, parmi lesquelles le reformage auto-thermique, l'oxydation partielle catalytique ou non catalytique, cette dernière étant notamment utilisée dans le cadre de l'oxydation de résidus.

Ainsi, on observe simultanément :

- un manque, dans les pays utilisateurs, de sources de dioxyde de carbone conforme à la demande de l'industrie. Ce CO_2 doit pouvoir se présenter

sous une forme adaptée à l'usage auquel il est destiné, notamment du CO₂ purifié pour l'industrie alimentaire.

- une limitation du rendement des unités de purification d'hydrogène, liée au rendement du PSA, qui conduit par ailleurs à une limitation de l'optimisation de la génération du gaz de synthèse, notamment du reformage.

5 L'homme du métier sait produire conjointement de l'hydrogène purifié par PSA, et un flux concentré en dioxyde de carbone en sortie d'unité de décarbonatation (par lavage aux amines par exemple). Le flux concentré en CO₂ est alors comprimé pour pouvoir être purifié. Le résiduaire du PSA est
10 quant à lui valorisé, soit comme combustible sans compression, soit par recyclage vers le procédé amont, avec une compression. La mise en œuvre de cette solution nécessite de faire appel à deux compresseurs, l'un pour produire le CO₂, l'autre pour comprimer le résiduaire avant de le recycler vers le reformage. Le coût de ces compresseurs, de la décarbonatation et de l'unité
15 PSA, rend cette solution non acceptable économiquement.

Il existe donc un besoin pour un procédé économiquement viable de production d'hydrogène, purifié par PSA, et de production de dioxyde de carbone tout en assurant la valorisation des gaz combustibles inclus dans le gaz résiduaire issu du PSA.

20 La solution selon l'invention consiste à utiliser un seul compresseur pour à la fois comprimer le CO₂ à purifier et pour comprimer les autres constituants du résiduaire à recycler. Cette solution économique de valorisation du résiduaire du PSA est intégrée au procédé et présente en outre dans ses différentes variantes les avantages suivants :

- 25 - production de CO₂, notamment de qualité alimentaire, mais pouvant être selon les cas du CO₂ de pureté moindre, à utiliser ou stocker localement ou à transporter pour stockage ou utilisation éloignés.
- production d'un gaz de purge, lequel fournira en combustible le reformage, mais pourra aussi être valorisé partiellement comme :
30 . gaz de charge pour le reformage, et/ou
. gaz de charge du PSA.

C'est pourquoi, l'invention a pour objet un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins:

- 5 - une étape (a) de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau à partir du dit mélange d'hydrocarbures ;
 - une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse issu de (a) avec récupération de la chaleur résiduelle disponible ;
 - 10 - une étape (c) de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi issu de (b) pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène ;
 - une étape (d) de refroidissement du mélange issu de l'étape (c), avec condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits
15 d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
 - une étape (e) de purification du mélange refroidi issu de (d) dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone,
20 à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs
- ainsi que des étapes de traitement dudit résiduaire du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :
- 25 - une étape (f) de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
 - une étape (g) de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;
 - une étape ou plusieurs étapes (hn) successives de condensation/séparation, telle(s) que
30 • chacune des étapes (hn) comprend elle-même :
 - une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par

- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - et,
- 5 - la ou les étapes (hn) sont mises en œuvre à des températures tn comprises entre la température ambiante et -56°C, avec, pour tout n tn inférieure à tn-1,
- la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) alimente l'étape (hn), la phase gazeuse issue de la dernière étape (hn) constituant la purge
- 10 des incondensables,
- une étape d'utilisation de la purge des incondensables.

Sans étape de décarbonatation, mais avec étape de conversion inverse, le résidu du PSA contient une quantité de CO₂ de l'ordre de 45% provenant du reformage et de la conversion inverse (la teneur exacte en CO₂ étant

15 naturellement fonction de la composition du mélange d'hydrocarbures initial). Le procédé permet alors, partant du gaz résiduaire du PSA, dont la pression est typiquement inférieure à 2 bar, de disposer grâce à la compression de l'étape (f), d'un gaz à une pression totale comprise entre 40 et 80 bar, correspondant à une pression partielle en CO₂ comprise entre 15 et 40 bar, compatible avec la

20 purification cryogénique. Ces pressions permettront d'utiliser les fluides dans la suite du procédé sans être obligé de recourir à des compressions supplémentaires.

Compte tenu de la teneur moyenne en CO₂ du gaz alimentant la première étape de condensation/séparation, celle-ci peut être réalisée à une

25 température comprise entre -10°C et la température ambiante. La phase gazeuse issue de la séparation étant appauvrie en CO₂, la séparation suivante nécessite une température plus basse ; ainsi, les séparations successives sont réalisées à des températures décroissantes pouvant aller jusqu'à une température de l'ordre de -56°C c'est-à-dire proche de la température du point

30 triple du CO₂. Le procédé peut mettre en œuvre de une à cinq étapes (hn) de condensation/séparation successives ; de préférence, il mettra en œuvre deux ou trois étapes (hn) successives.

La purge des incondensables pourra, avant d'être recyclée vers le procédé, ou exportée vers un autre procédé, faire l'objet de traitements complémentaires. Obtenue à l'issue des étapes (hn), elle se présente sous forme d'un gaz qui contient essentiellement de l'hydrogène, du méthane, du monoxyde de carbone, une fraction du dioxyde de carbone provenant du résiduaire PSA, non récupéré dans les condensats, ainsi que de l'azote. Ces incondensables pourront être valorisés en tant que combustible pour le four de reformage ou lors d'une préchauffe, mais aussi, voir plus haut, comme gaz de charge pour générer le gaz de synthèse, et/ou le gaz de charge du PSA, et ceci dans le procédé de l'invention ou dans un procédé extérieur. Ils pourront pour cela subir un traitement complémentaire selon différents modes de réalisation avantageux de l'invention décrits plus loin.

Riche en CO₂, chaque condensat pourra, grâce à des traitements complémentaires appropriés, être utilisé ou séquestré sur site ou à proximité sous forme gazeuse ; il pourra être exporté pour être utilisé ou séquestré sous forme gazeuse ou liquide. Il pourra notamment et de façon particulièrement avantageuse être utilisé dans l'industrie alimentaire, grâce à une purification adaptée.

De préférence, l'étape (a) est une étape d'oxydation partielle catalytique ou non catalytique ou une étape de reformage auto-thermique ou à la vapeur.

En l'absence d'utilisation sur site ou à proximité du CO₂ produit, et selon un premier mode de réalisation particulier, tout ou partie des condensats issus des étapes (hn) sont vaporisés après détente, avec récupération de froid, pour produire du CO₂ sous forme gazeuse sous une pression comprise entre 5 et 40 bar. Le froid récupéré est avantageusement utilisé pour le refroidissement de fluides du procédé en complément des appareils réfrigérants. Le CO₂ pourra ensuite être comprimé pour être transporté par gazoduc sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.

Selon un autre mode de réalisation, mais toujours en l'absence d'utilisation sur site ou à proximité du CO₂ produit, tout ou partie des condensats issus des étapes (hn) sont produits sous forme liquide pour être transportés sous cette forme sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.

Lorsque l'homme du métier n'a pas besoin de produire du dioxyde de carbone pur, Il prévoit ainsi d'éliminer l'eau contenue, puis récupère une partie plus ou moins importante du CO₂ par séparations successives, mais aussi les impuretés lourdes en C²⁺ (c'est-à-dire les molécules organiques contenant 2
5 carbones ou plus) et une partie du méthane contenue dans le résiduaire du PSA.

Cependant, le procédé est tout particulièrement avantageux lorsqu'il est mis en œuvre pour optimiser la production d'hydrogène et produire conjointement du dioxyde de carbone de pureté alimentaire.

- 10 Il comprend alors, outre les étapes décrites précédemment, au moins:
- une étape d'élimination d'impuretés lourdes préalable à la première étape (hn), ainsi que :
 - pour au moins une partie des étapes (hn), une étape (i) d'élimination des impuretés légères contenues dans les condensats correspondants pour
15 l'obtention de CO₂ de qualité alimentaire, cette étape comprenant au moins :
 - une étape (i1) de détente du condensat jusqu'à une pression de l'ordre de 5 à 40 bar, de préférence de 10 à 30 bar, et
 - une étape (i2) de distillation du condensat détendu pour l'obtention d'une phase liquide constituée de CO₂ purifié de qualité alimentaire,
20 et d'une phase gazeuse contenant lesdites impuretés légères.

Par impuretés lourdes, on entend les hydrocarbures et autres impuretés ayant une tension de vapeur inférieure à celle du CO₂. L'élimination des impuretés lourdes est classiquement réalisée par passage du fluide à purifier sur lit d'adsorbants et/ou sur lit de catalyseurs.

- 25 Lors de cette étape d'élimination des impuretés légères (i), obtenues par une purification dite cryogénique, le condensat est débarrassé des impuretés légères qu'il contient, et notamment des impuretés légères entraînées lors de l'étape (hn).

- 30 Cette variante du procédé est ainsi apte à assurer conjointement une production d'hydrogène et de dioxyde de carbone de pureté alimentaire, avec récupération des constituants légers du résiduaire du PSA dans la purge des incondensables.

De préférence, tout ou partie de la phase gazeuse issue de l'étape (i2) est réincorporée au niveau de l'étape de compression (f).

De façon avantageuse, ladite réincorporation est réalisée via un éjecteur de sorte à contribuer en outre à la compression de l'étape (f). En effet, le principe de l'éjecteur est d'utiliser la force motrice d'un gaz à pression élevée pour augmenter la pression d'un gaz de pression plus faible. Dans le cadre de la présente invention, le gaz de plus faible pression sera le plus souvent le résiduaire du PSA, tandis que le gaz à pression élevée sera la phase gazeuse issue de l'étape (i2). On peut cependant concevoir aussi le cas où le résiduaire du PSA soit à une pression supérieure à celle de la phase gazeuse issue de l'étape (i2) (après avoir subi une première compression par exemple), dans ce cas, c'est lui qui apportera la force motrice au système. On pourra aussi utiliser un autre gaz du procédé présentant une pression suffisante.

Avec ou sans la contribution d'un éjecteur, une partie de la compression pourra provenir de tout type de compresseur : à vis, à piston ou de préférence centrifuge.

De préférence, la dernière des étapes (hn) comprend au moins les étapes intermédiaires suivantes :

- une étape de condensation à une température inférieure à - 40°C de tout ou partie du CO₂ contenu dans la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1),
- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ obtenu d'avec la phase gazeuse qui contient les composés incondensables et constitue la purge des incondensables,
- une étape de réchauffage de la purge des incondensables et du condensat liquide détendu à une pression comprise entre 5 et 35 bar à contre-courant de la condensation, et récupération de froid pour refroidir les fluides du procédé.
- une étape de réincorporation au niveau de l'étape de compression (f), de la phase riche en CO₂ vaporisée.

Un autre intérêt majeur de l'invention réside dans la valorisation optimisée de la purge des incondensables.

La purge des incondensables peut être utilisée, totalement ou en partie, sans traitement complémentaire, à l'extérieur du procédé, notamment en tant que combustible, ou charge dans un procédé extérieur à celui de l'invention..

5 La purge des incondensables peut aussi être, totalement ou en partie, détendue dans le procédé pour produire du froid préalablement à une utilisation à basse pression à l'extérieur ou au sein du procédé.

Tout ou partie de la purge des incondensables peut être réincorporée sans traitement complémentaire dans le procédé.

10 Elle sera avantageusement réincorporée au niveau de l'étape de génération de gaz de synthèse pour être utilisée comme combustible.

Lorsque la pression de la purge des incondensables est suffisante, c'est-à-dire lorsqu'elle est supérieure à celle de l'étape (a), elle peut-être réincorporée, en totalité ou en partie, sans traitement complémentaire au niveau de l'étape de génération du gaz de synthèse, pour être utilisée comme
15 combustible et/ou comme gaz de charge; l'hydrogène présent traverse alors le reformeur sans transformation.

On pourra aussi utiliser cette purge en complément du gaz de charge du PSA.

20 De manière générale cependant, la purge des incondensables subira de préférence des étapes de traitement complémentaires destinées à en optimiser l'utilisation. En particulier, la purge des incondensables est traitée dans une unité de perméation pour la production d'un résiduaire de purge riche en méthane et monoxyde de carbone, disponible à une pression supérieure à la pression de l'étape (a), et d'un perméat enrichi en hydrogène et éventuellement
25 en dioxyde de carbone, à une pression supérieure à la pression de fonctionnement de l'unité PSA de l'étape (e).

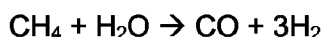
Selon un mode de réalisation particulier, tout ou partie dudit perméat est recyclé à l'entrée de l'unité de purification PSA de l'étape (e). Il pourra également être envoyé, en totalité ou en partie vers une unité PSA extérieure
30 au procédé, notamment si la pression du perméat est inférieure à celle de l'unité PSA de l'étape (e).

De manière avantageuse, ledit perméat recyclé vers l'unité de purification PSA est séparé en deux fractions dont l'une est utilisée pour la régénération des sécheurs de l'étape (g), les fractions sont ensuite rassemblées, et la totalité dudit perméat recyclé est envoyée à l'entrée de l'unité de purification PSA de l'étape (e).

Le recyclage du perméat à l'entrée de l'unité PSA permet d'améliorer le taux global de récupération d'hydrogène. Ainsi, ce taux de récupération H₂ qui est au maximum de l'ordre de 90% dans le cas d'un fonctionnement d'unité PSA classique peut dans le cadre de l'invention passer à 95%, voire plus. De plus, recycler cette fraction riche en hydrogène récupérée dans le résiduaire de l'unité PSA, vers l'entrée de celle-ci diminue d'autant la quantité de gaz résiduaire à recycler ailleurs dans le procédé ou à éliminer.

De préférence, le résiduaire de purge est recyclé au niveau de l'étape (a), en substitution partielle du mélange d'hydrocarbures, et/ou est utilisé comme combustible, soit dans la chambre de combustion d'un reformeur non adiabatique, soit dans un four de préchauffage de la charge dans le cas d'un reformeur auto-thermique ou d'une oxydation partielle.

Contenant essentiellement du méthane et du monoxyde de carbone, le résiduaire de purge utilisé en substitution partielle du mélange d'hydrocarbures de l'étape (a) se substitue partiellement au réactif (méthane), et partiellement au produit (syngas), améliorant ainsi le rendement de la réaction de reformage :



Par ailleurs, dans le cas d'un reformage non adiabatique, ce recyclage partiel du résiduaire comme charge à reformer permet de réduire la quantité de résiduaire à envoyer aux brûleurs de la chambre de combustion.

Le procédé pourra comporter en outre une étape de pré-reformage du mélange d'hydrocarbures, préalable à l'étape (a) de reformage, il pourra aussi comporter préalablement à l'étape de reformage –ou de pré-reformage–, une étape de désulfuration du mélange d'hydrocarbures à reformer ou pré-reformer.

Selon une variante particulièrement avantageuse, le procédé prévoit de stabiliser la composition du résiduaire du PSA en amont des étapes de traitement de celui-ci de telle sorte qu'il présente une teneur en CO₂ stabilisée

dans le temps, moins dépendante notamment des variations de composition bien connues liées au fonctionnement normal d'une unité PSA.

C'est ainsi que pour stabiliser à une valeur haute la composition du résiduaire du PSA- correspondant par exemple à la teneur maximale en CO₂ dudit résiduaire du PSA- le procédé comprend avantageusement une étape d'incorporation au niveau de l'étape de compression (f) d'une phase gazeuse plus riche en CO₂ que le gaz résiduaire du PSA, provenant d'une capacité tampon alimentée en particulier en la phase condensée -puis vaporisée- issue de la séparation de la dernière des étapes (hn), et/ou en la phase gazeuse provenant de l'étape (i2), et/ ou en CO₂ gazeux provenant de l'évaporation fatale d'un stockage de CO₂ liquide (ou de toute autre source adaptée à cet usage et disponible sur le site). Ces différentes phases gazeuses sont disponibles à des pressions de l'ordre de 5 bar ou plus.

De la même manière, la teneur en CO₂ pourra être stabilisée à une valeur basse, correspondant par exemple à la teneur minimale en CO₂ du résiduaire du PSA. Le procédé comprend alors avantageusement une étape d'incorporation au niveau de l'étape de compression d'une phase gazeuse plus pauvre en CO₂ que le gaz résiduaire du PSA, provenant d'une capacité tampon alimentée en particulier à partir du perméat envoyé à l'unité PSA. Ledit perméat se présente sous la forme d'un gaz sous une pression de l'ordre de 15 à 35 bar, préférentiellement à 25 bar environ.

Afin de stabiliser la composition du résiduaire de PSA à une valeur moyenne, le procédé pourra comprendre une étape d'incorporation au niveau de l'étape (f), et selon les besoins, soit d'une phase gazeuse riche en CO₂ provenant d'une capacité tampon alimentée en ladite phase gazeuse riche en CO₂ comme décrit ci-dessus, soit d'une phase gazeuse pauvre en CO₂ provenant d'une capacité tampon alimentée en ladite phase pauvre en CO₂ comme décrit ci-dessus.

Ces capacités tampon, alimentées en fluides gazeux à des pressions supérieures à la pression d'entrée du gaz résiduaire du PSA dans l'étape de compression (f) permettent de stabiliser la composition de la charge au niveau

de ladite étape par réinjections appropriées à l'un des inter-étages du compresseur de charge.

Selon une variante de l'invention, celle-ci concerne un procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins:

- 5
 - une étape (a) de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau, à partir du dit mélange d'hydrocarbures;
 - une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse issu de (a) avec
- 10
 - recupération de la chaleur résiduelle disponible ;
 - une étape (c) de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi issu de (b) pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène ;
- 15
 - une étape (d) de refroidissement du mélange issu de l'étape (c), avec condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
 - une étape (g') de séchage du mélange refroidi issu de (d) par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un mélange gazeux sec ;
- 20
 - une étape (e') de purification du mélange sec issu de (g') dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire sec du PSA » contenant du dioxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs;
- 25
 - ainsi que des étapes de traitement dudit résiduaire sec du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :
 - une étape (f') de compression du résiduaire sec du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
- 30
 - une étape ou plusieurs étapes (hn) successives de condensation/séparation, telle(s) que
 - chacune des étapes (hn) comprend elle-même :

- une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par
 - une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
- 5
- et,
 - la ou les étapes (hn) sont mises en œuvre à des températures tn comprises entre la température ambiante et -56°C, avec, pour tout n tn inférieure à tn-1,
- 10
- la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) alimente l'étape (hn), la phase gazeuse issue de la dernière étape (hn) constituant la purge des incondensables,
 - une étape d'utilisation de la purge des incondensables.

15 L'étape de séchage du gaz (g') pourra également être située à un inter-étape des étapes de compression de l'étape (f').

20 Il est clair que les modes de réalisation préférentiels décrits précédemment dans le cas où on élimine l'eau du résiduaire du PSA, après l'étape de compression, s'appliquent de la même manière, ou de manière équivalente évidente pour l'homme du métier, à ces variantes de procédé. La description de ces modes préférentiels ne sera donc pas reprise ici afin de ne pas alourdir la description. Ces modes préférentiels, appliqués à cette seconde variante doivent cependant être considérés comme faisant partie intégrante de l'invention.

25 Selon un deuxième aspect de l'invention, celle-ci se rapporte à une installation pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comprenant au moins :

- un module de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau, à partir d'un mélange d'hydrocarbures;
- 30 - un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur résiduelle disponible ;

- un module de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse ;
- un second module de refroidissement du mélange après conversion, avec condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
- une unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du mélange refroidi quittant le second module de refroidissement pour la production d'hydrogène purifié à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone ;
- un module de compression apte à comprimer le résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
- un module de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;
- des moyens pour la mise en œuvre des étapes (hn) successives de condensation/séparation selon la revendication 1, comprenant
 - pour chacune des étapes (hn), à l'exception de la dernière :
 - un module de condensation/séparation alimenté en gaz provenant de l'étape précédente, équipé de moyens pour la récupération du condensat riche en CO₂ et la récupération de la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - des moyens pour transporter la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) vers l'alimentation du module de condensation/séparation de l'étape suivante,
 - et, pour la dernière étape de condensation/séparation :
 - un module de condensation/séparation alimenté en gaz provenant de l'étape précédente, équipé de moyens pour la récupération du condensat riche en CO₂ et pour la récupération de la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - des moyens pour recycler la phase gazeuse sortant du module de condensation/séparation de la dernière étape vers le procédé, ou l'envoyer vers l'extérieur.

En particulier, l'installation étant destinée à produire du dioxyde de carbone de pureté alimentaire, elle comprend en outre au moins :

- un module d'élimination des impuretés lourdes situé en amont du premier module de condensation ainsi que,
- 5 - pour au moins une partie des étapes (hn) :
 - un moyen de détente du condensat, et
 - des moyens de distillation du condensat détendu pour l'obtention en fond de colonne de distillation d'une phase liquide constituée de CO₂ purifié de qualité alimentaire, et en tête de colonne d'une phase
- 10 gazeuse contenant les impuretés légères.

Selon un mode de réalisation particulier, l'installation comprend pour la mise en œuvre de la dernière étape (hn) :

- des moyens pour condenser à une température inférieure à - 40°C tout ou partie du CO₂ contenu dans la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1),
- 15 - des moyens de séparation du condensat riche en CO₂ obtenu d'avec la phase gazeuse qui contient les composés incondensables et constitue la purge des incondensables,
- un échangeur de chaleur permettant le transfert de chaleur entre la purge des incondensables et le condensat liquide détendu à une pression
- 20 comprise entre 5 et 35 bar par passage à contre-courant de la condensation, et récupération de froid par échange avec le condensat détendu et la purge des incondensables,
- des moyens de recyclage, de la phase riche en CO₂ vaporisée, au niveau du compresseur.
- 25 Selon un mode de réalisation préféré, elle comprend pour le traitement de la purge des incondensables, au moins :
 - une unité de perméation alimentée en la purge des incondensables pour la production d'un résiduaire de purge riche en méthane et monoxyde de carbone et d'un perméat enrichi en hydrogène,
 - 30 - des moyens pour le recyclage d'au moins une partie du perméat à l'entrée de l'unité PSA,

- des moyens pour le recyclage du résiduaire de purge au niveau du module de génération du gaz de synthèse, en substitution partielle du mélange d'hydrocarbures l'alimentant, et/ou comme combustible.

5 L'invention va maintenant être décrite en se référant aux dessins et exemples ci-après.

Les dessins illustrent des modes de réalisation particuliers du procédé de l'invention.

10 Il doit être entendu que l'invention ne se limite pas à ces modes de réalisation. L'homme du métier pourra notamment envisager ;

- la combinaison des techniques de traitement et recyclage illustrés dans ces modes de réalisation,
- d'autres techniques de production de gaz de synthèse, tels ceux cités précédemment,
- 15 - d'autres utilisations de la purge telles celles citées précédemment.

Les Figures 1 et 2 représentent des diagrammes fonctionnels illustrant des modes de réalisation préférés de l'invention pour la production d'hydrogène et, respectivement, de dioxyde de carbone alimentaire ou de dioxyde de carbone à séquestrer.

20 La Figure 3 représente schématiquement une installation selon l'invention pour la liquéfaction et la purification du CO₂ contenu dans un résiduaire de PSA d'une installation de production d'hydrogène afin d'obtenir du CO₂ de qualité alimentaire.

25 La Figure 1 décrit le schéma fonctionnel d'une installation de production de dioxyde de carbone alimentaire (et d'hydrogène) selon l'invention. La partie de l'installation assurant la production d'hydrogène n'est pas représentée quand elle est distincte de la partie de l'installation conduisant à la production de CO₂.

30 La charge alimentant le procédé est constituée par un mélange d'hydrocarbures - ici du gaz naturel (GN) - le flux **1** d'hydrocarbures alimente un module de désulfuration **2**.

La charge désulfurée **3** passe alors dans un pré-reformeur **4** ; le mélange pré-reformé **5**, mélange essentiellement constitué de méthane, d'hydrogène, de

monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau alimente le module de reformage **6** qui, via l'étape (a) du procédé, produit le gaz de synthèse **7** contenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau.

5 Le gaz de synthèse est refroidi par échange de chaleur, selon l'étape (b) du procédé, avec de l'eau de chaudière en **8**, puis le gaz refroidi **9** est traité conformément à l'étape (c) du procédé dans un module **10** de conversion inverse, où le CO est converti en H₂ et en CO₂. Le mélange gazeux **11** sortant du module **10** est refroidi dans le module **12**, selon l'étape (d) du procédé, avec
10 condensation de la vapeur contenue dans le mélange par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée.

 Le mélange refroidi **13** est alors traité dans une unité de purification d'hydrogène **14** de type PSA, selon l'étape (e) du procédé, pour l'obtention d'un flux gazeux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un
15 gaz résiduaire **15** -dit résiduaire du PSA- contenant le dioxyde de carbone. Ce résiduaire du PSA **15** est disponible à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs, il contient sensiblement tout le CO₂ coproduit lors des étapes de reformage et de conversion inverse. Typiquement, dans le cas de la Figure 1 où le mélange d'hydrocarbures **1** alimentant le procédé est du gaz naturel, la composition
20 moyenne du résiduaire du PSA est proche de : CO₂ : 45% - CO : 12% - H₂ : 23% - CH₄ : 17% - H₂O : 1% - N₂ : 2%. En tenant compte des variations de composition liées au cycle de l'unité PSA, la teneur en CO₂ est comprise entre 42 et 48%, la teneur en H₂ varie quant à elle entre 20 et 26% , les teneurs des autres constituants restant à peu près constantes.

25 Le résiduaire du PSA **15** est ensuite comprimé dans le module de compression **16**, selon l'étape (f) du procédé, pour l'obtention d'un résiduaire du PSA comprimé **17**. Il est comprimé à 60 bar environ, ce qui assure une pression partielle de CO₂ de l'ordre de 27 bar.

 Le résiduaire de PSA comprimé **17** est d'abord débarrassé de ses impuretés lourdes dans un module **18**, par une succession d'adsorptions régénérables par exemple, on obtient ainsi un résiduaire comprimé purifié **19**
30 qui est ensuite séché, selon l'étape (g) de l'invention, dans un module de

séchage **20** pour l'obtention d'un résiduaire **21**, comprimé, débarrassé des impuretés lourdes et séché.

Le résiduaire **21** est ensuite refroidi pour être séparé par liquéfaction dans un module de séparation **22**, qui permet d'obtenir un condensat **23**
5 contenant essentiellement du CO₂ liquide et un mélange gazeux **24** contenant une fraction de CO₂ non condensée ainsi que les composés plus légers dits incondensables, selon les étapes (**hn**) de l'invention. Cette séparation est dans le cas de la Figure 1 réalisée en deux étapes.

Le refroidissement du résiduaire **21** est réalisé par circulation à contre-courant des fluides froids issus de la purification cryogénique et par échange de
10 chaleur avec un groupe frigorifique extérieur associé. Le condensat **23** contient essentiellement du CO₂, cependant afin d'obtenir du CO₂ de qualité alimentaire, le condensat **23** est purifié par distillation dans le but de le débarrasser des impuretés légères entraînées dans la phase liquide. Pour cela, le condensat **23**
15 est détendu à 23 bar avant d'alimenter la colonne de distillation **25**. On récupère en bas de colonne une phase liquide **26** constituée de CO₂ de pureté alimentaire, et en tête de colonne une phase gazeuse **27**. Cette phase gazeuse **27** contenant du CO₂ en proportion importante, est recyclée vers le module de compression **16**.

20 Ainsi qu'il a été rappelé précédemment, la séparation réalisée dans le module **22** s'effectue en 2 étapes. La première séparation est obtenue pour une température de -28°C environ (fonction de la pression partielle de CO₂, elle-même fonction de la pression totale et de la proportion de CO₂ dans le flux **21**). Le mélange gazeux issu de la première séparation est refroidi dans un
25 échangeur de chaleur non représenté, à une température de l'ordre de -50°C à contre-courant des fluides issus à cette température de la deuxième étape de séparation. On sépare ainsi en sortie du second (et dernier) séparateur un autre condensat et le mélange gazeux **24**. Le condensat issu du second séparateur à une température de l'ordre de - 50°C est vaporisé dans l'échangeur de chaleur
30 pour former un courant gazeux **28**. Il est alors incorporé au flux gazeux **27** pour être recyclé vers le module de compression **16**.

Le mélange gazeux **24** obtenu à l'issue de la séparation contient les impuretés légères de la charge **1**; réchauffé à température ambiante dans les échangeurs de chaleur, il constitue la purge des incondensables, disponible sous une pression de 58 bar. La composition de la purge est de l'ordre de :

5 CO₂ : 21% - CO : 18% - H₂ : 36% - CH₄ : 24% - N₂ : 1%.

La purge des incondensables **24** est alors traitée dans le module de perméation **29** qui produit un résiduaire de purge **30** enrichi en méthane et en CO disponible à haute pression (56 bar environ), et un perméat **31** enrichi en H₂ à une pression de l'ordre de 25 bar environ.

10 Le perméat **31** riche en hydrogène est recyclé à l'entrée de l'unité de purification d'hydrogène **14**. Une partie **31a** du perméat est préalablement détournée vers l'unité de séchage **20** pour assurer la régénération des sécheurs, puis réincorporée à la fraction non détournée pour être recyclée vers l'alimentation de l'unité PSA **14**.

15 Le résiduaire de purge **30** est quant à lui recyclé vers le reformage pour être pour sa partie **30a** ajouté au mélange préreformé **5** alimentant le reformeur **6**, et pour sa partie **30b** utilisé comme combustible dans les brûleurs du reformage.

Les recyclages des mélanges **30a** et **31** permettent de diminuer la

20 quantité de gaz résiduaire **30b** envoyée comme combustible vers le reformage, mais aussi de mieux valoriser les constituants qui les composent. Ainsi, le perméat **31** enrichi en hydrogène est recyclé vers l'entrée de l'unité de purification d'hydrogène **14**, ceci permet d'augmenter, pour une charge initiale **1** donnée, la production en hydrogène, et donc le taux de récupération global H₂

25 de l'installation. Le mélange **30a** apporte à la charge à reformer **5** une certaine quantité de gaz déjà reformée.

La Figure 2 décrit le schéma fonctionnel d'une installation de production de dioxyde de carbone à séquestrer (et d'hydrogène) selon l'invention. La partie de l'installation correspondant à la production d'hydrogène n'est pas

30 représentée dès lors qu'elle devient distincte de la partie de l'installation correspondant à la production de CO₂.

L'installation représentée ne diffère de celle de la Figure 1 qu'au niveau de la séparation des constituants du résiduaire du PSA.

Les étapes conduisant à l'obtention du résiduaire du PSA comprimé **17** sont identiques à celles de la Figure 1.

5 Puis, le résiduaire de PSA comprimé **17** est ensuite séché, selon l'étape (g) de l'invention dans un module de séchage **20** pour l'obtention d'un résiduaire comprimé et séché **21**. Compte tenu du fait que le dioxyde de carbone n'a pas dans ce cas vocation à être utilisé pur, il est donc inutile de le purifier.

10 Comme dans le cas de l'obtention de CO₂ alimentaire, le résiduaire **21** est ensuite refroidi pour être séparé par liquéfaction dans un module de séparation **22**, qui permet d'obtenir un condensat **23** contenant essentiellement du CO₂ liquide et un mélange gazeux **24** contenant une fraction de CO₂ non condensée ainsi que les composés plus légers dits incondensables, selon
15 l'étape (h) de l'invention.

Le refroidissement du résiduaire **21** est réalisé par circulation à contre-courant des fluides froids et par échange de chaleur avec un groupe frigorifique extérieur associé. Le condensat **23** contient essentiellement du CO₂, il n'y aura pas lieu de le purifier.

20 La séparation telle que présentée dans la Figure 2 est une séparation en une étape (comme en témoigne l'absence de fluide **28**). Le procédé a pour objet de produire du CO₂, sous forme de CO₂ gazeux sous pression, destiné à être transporté sur un site de stockage par canalisations. Deux alternatives, non représentées sont maintenant décrites pour le traitement du condensat.

25 Selon la première alternative, le condensat **23** est détendu à une pression de 10 bar environ, revaporisé et surchauffé dans des lignes d'échange jusqu'à la température ambiante. Grâce au froid apporté par cette vaporisation au procédé, l'unité peut fonctionner avec un apport frigorifique extérieur limité, le CO₂ gazeux est disponible sous 10 bar environ en limite d'installation.

30 Selon une deuxième alternative, le condensat **23** est vaporisé, et réchauffé jusqu'à la température ambiante sous une pression de 58 bar environ. Pour tenir en froid, l'unité doit faire appel à un groupe frigorifique

important, le CO₂ gazeux est disponible sous 58 bar environ en limite d'installation.

Une variante du procédé consisterait à produire du CO₂ liquide destiné lui aussi à la séquestration. Dans ce cas, le CO₂ peut être transporté vers le site
5 de stockage par bateau. Cette variante est appropriée pour le stockage souterrain offshore.

Le traitement de la purge des incondensables **24** est identique à ce qu'il est dans le cas de la production de CO₂ alimentaire décrit dans la Figure 1.

La Figure 3 représente schématiquement la partie d'une installation de
10 production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone alimentaire qui traite le résiduaire du PSA pour la production de CO₂ liquide de pureté alimentaire par mise en œuvre d'une variante du procédé de l'invention tel que décrit ci-dessus.

La partie amont de l'installation, non représentée est alimentée en gaz
15 naturel, une unité PSA sépare un flux d'hydrogène, à une pureté supérieure à 98%, du résiduaire de PSA. Ce résiduaire contient l'ensemble du CO₂ coproduit par le reformage à la vapeur et la conversion inverse.

La partie de l'installation schématisée sur la Figure 3 est celle destinée à produire du CO₂ liquide de pureté alimentaire. Pour cela, le résiduaire **100** du
20 PSA est comprimé dans un compresseur de charge **101** multi-étages jusqu'à une pression de l'ordre de 60 bar. Le gaz ainsi comprimé est séparé de l'eau condensée dans un séparateur **102**, puis séché et débarrassé de ses impuretés lourdes par une succession d'adsorptions régénérables en **103**. Le fluide **104** ainsi obtenu se présente alors sous la forme d'un gaz à une pression de l'ordre
25 de 59 bar, sec, débarrassé de ces impuretés lourdes et à une température de l'ordre de 30°C. Il est alors refroidi à contre-courant de fluides issus à cette température de la purification cryogénique dans l'échangeur **105** et par échange de chaleur avec un cycle frigorifique extérieur associé **106** jusqu'à une température de l'ordre de 0°C environ. Puis, il est refroidi en cédant de la
30 chaleur lors de sa liquéfaction partielle dans le rebouilleur **107** de la colonne **108** de distillation du CO₂. Il est ensuite refroidi à contre-courant de fluides issus à cette température de la purification cryogénique dans l'échangeur **109** et par

échange de chaleur avec un cycle frigorifique extérieur associé **110** jusqu'à une température de l'ordre de -29°C . On dispose alors d'un fluide **111** à -29°C et 58 bar environ. A cette température, l'essentiel du CO_2 est liquéfié. Le fluide **111** passe alors dans un premier séparateur **112** où le condensat **113** est
5 séparé de la phase non condensée **114**. Le condensat **113** est détendu via une vanne de détente à une pression de 23 bar pour alimenter la colonne de distillation **108**.

Le CO_2 purifié liquide **115** est récupéré en bas de colonne **108** pour être, après un sous refroidissement en **116** destiné à limiter son évaporation, stocké
10 dans un réservoir **117** de CO_2 liquide puis acheminé vers le client.

La phase non condensée **114**, issue du séparateur **112** à une température de l'ordre de -29°C , est refroidie à nouveau, jusqu'à -51°C , à contre-courant des fluides issus à cette température du deuxième séparateur **118**, ces échanges de chaleur contribuant à la ligne d'échange **119**. La phase
15 liquide du séparateur **118** est riche en CO_2 , elle est détendue et constitue le fluide **120** à une pression de 12 bar et une température de -55°C ; revaporisée lors de son réchauffement à -33°C par passage dans la ligne d'échange **119**, elle est mélangée avec la phase gazeuse **121** provenant de la tête de la colonne à distiller **108** à une pression de l'ordre de 23 bar et une température
20 de l'ordre de -30°C , ainsi qu'avec le gaz d'évaporation **122** (dit gaz de « flash ») pour constituer un flux gazeux **123**. Réchauffé à la température ambiante par passages successifs dans les lignes d'échange **109**, puis **105**, ce flux gazeux riche en CO_2 est alors essentiellement recyclé à l'entrée de l'unité de liquéfaction, plus précisément à un étage intermédiaire du compresseur de
25 charge **101** ; une fraction **123b** étant soustraite du flux principal pour alimenter la capacité tampon **129** en une phase gazeuse riche en CO_2 .

La phase gazeuse **124** issue du séparateur **118** qui contient les impuretés légères de la charge **100** est réchauffée à température ambiante dans les lignes d'échange **119**, **109**, **105** et constitue la purge des
30 incondensables, disponible sous une pression de 57 bar environ.

Les échangeurs de chaleur (lignes d'échange **119**, **109**, et **105**) ainsi que les séparateurs **112** et **118** et les lignes de liaison entre eux sont

préférentiellement placés dans une boîte froide afin de réduire les pertes de frigories. On pourra également incorporer dans cette boîte froide tout ou partie des équipements suivants ainsi que leurs lignes de liaison associées :

- le(s) cycle(s) frigorifique(s) **106, 110**;
- 5 - le rebouilleur **107**;
- la colonne à distiller **108**;
- le sous refroidisseur **116**;
- le réservoir **117**.

La purge des incondensables **124** est traitée dans l'unité de perméation
10 **125** qui délivre le résiduaire de purge **126** destiné à alimenter le reformage en tant que charge, **126a** et en tant que carburant, **126b**. Le perméat **127** issu de l'unité de perméation **125** est essentiellement recyclé vers l'entrée du PSA, une fraction **127b** étant soustraite du flux principal pour alimenter la capacité tampon **128** en une phase gazeuse pauvre en CO₂. Les capacités tampon **128**
15 et **129** délivrent, en fonction des besoins, un flux plus ou moins riche en CO₂ au niveau du compresseur **101** afin de stabiliser la composition du fluide traité. Au besoin, on peut soustraire via **130** une partie du flux **113** avant détente, le détendre à la pression du flux **123**, le froid ainsi généré apportant du froid supplémentaire à la ligne d'échange **119**.

20 Le tableau ci-dessous présente les compositions, pressions et températures de différents fluides référencés dans la Figure 3 pour un exemple de mise en œuvre de l'invention selon la Figure 3.

25

Tableau

Caractéristiques	Teneurs (% molaires)						Pression (bar abs)	Température (° C)
Références fluide	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	N ₂	H ₂ O		
100	44,87	23,35	12,00	17,56	1,60	0,61	1,3	35
104	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	59	32
111	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	58	-29
113 (après détente)	92	1	2	5	(-)	(-)	23	-37
114 (après refroidissement)	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	n.R	58	-48
115	>99,99995	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	22,5	-16
120	91	1	2	6	(-)	(-)	12	-56
121	69	4	7	20	(-)	(-)	12	-37
122	100	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	n.R	n.R
124	21	36	18	24	1	(-)	57	-47
126b	18	23	24	33	2	(-)	56	80
127	26	62	7	5	(-)	(-)	26	32
(-) : proche de „zéro“								
n.R : non reporté								

5

Les avantages du procédé selon l'invention sont ainsi notamment de :

- Pouvoir augmenter le taux de récupération de l'hydrogène généré par le reformage ou l'oxydation partielle et la conversion. Ainsi, le taux de récupération global de l'hydrogène qui avec une unité PSA est traditionnellement de 90% maximum, est porté à environ 95%, voire plus, par le procédé de l'invention (par taux de récupération de l'hydrogène, on entend hydrogène produit/ hydrogène généré).

10

- Pouvoir récupérer jusqu'à environ 80% du CO₂ coproduit dans l'unité de production H₂ sans avoir à investir dans une unité de lavage dédiée à cet effet avec une consommation de vapeur importante.
- Pouvoir recycler sous forme de charge tout ou partie de la purge et réduire la quantité de gaz combustible à renvoyer vers l'étape de génération de gaz de synthèse, permettant ainsi d'utiliser des techniques de reformage plus performantes et moins consommatrices de combustible.

Parmi les avantages de l'invention, on notera aussi qu'une seule étape de compression qui porte le résiduaire du PSA d'une pression de l'ordre de 1,3 bar à une pression totale de l'ordre de 40 à 80 bar suffit pour l'ensemble du procédé de purification/séparation cryogénique. On comprime en effet ainsi le résiduaire du PSA à une pression, au moins égale à celle de l'étape (a), et telle que la pression partielle en CO₂ soit supérieure à 15 bar. En conséquence, cette pression permet, et le recyclage vers la génération du gaz de synthèse, et la séparation cryogénique du dioxyde de carbone.

Des variantes du procédé de l'invention peuvent être utilisées pour traiter différents types de flux gazeux présentant une teneur en dioxyde de carbone suffisante, typiquement de l'ordre de 15 % ou plus sur base sèche (on peut notamment citer des gaz résiduaire, des fumées), qu'ils soient à haute ou basse pression, secs ou humides. Les étapes de compression (jusqu'à une pression partielle de CO₂ comprise entre 15 et 40 bar), de séchage et de condensation/séparation devant dans ce cas être adaptées au gaz à traiter.

Revendications

1. Procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins:

- 5 - une étape (a) de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau à partir du dit mélange d'hydrocarbures ;
- une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse issu de (a) avec récupération de la chaleur résiduelle disponible ;
- 10 - une étape (c) de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi issu de (b) pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène ;
- une étape (d) de refroidissement du mélange issu de l'étape (c), avec
- 15 condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
- une étape (e) de purification du mélange refroidi issu de (d) dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un
- 20 gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs
- ainsi que des étapes de traitement dudit résiduaire du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :
- une étape (f) de compression du résiduaire du PSA jusqu'à une pression
- 25 supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
- une étape (g) de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;
- une étape ou plusieurs étapes (hn) successives de
- 30 condensation/séparation, telle(s) que
 - chacune des étapes (hn) comprend elle-même :

- une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par
 - une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
- 5
- et,
 - la ou les étapes (hn) sont mises en œuvre à des températures tn comprises entre la température ambiante et -56°C, avec, pour tout n tn inférieure à tn-1,
- 10
- la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) alimente l'étape (hn), la phase gazeuse issue de la dernière étape (hn) constituant la purge des incondensables,
- une étape d'utilisation de la purge des incondensables.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) est une étape d'oxydation partielle catalytique ou non catalytique ou une étape de reformage à la vapeur ou autothermique.
- 20
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que tout ou partie des condensas issus des étapes (hn) sont vaporisés après détente, avec récupération de froid, pour produire du CO₂ sous forme gazeuse sous une pression comprise entre 5 et 40 bar.
- 25
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le CO₂ produit est ensuite comprimé pour être transporté par gazoduc sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.
- 30
5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que tout ou partie des condensas issus des étapes (hn) sont produits sous forme liquide pour être transportés sous cette forme sur un site d'utilisation et/ou de séquestration.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 pour l'obtention de dioxyde de carbone de pureté alimentaire, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins :

- 5 - une étape d'élimination d'impuretés lourdes préalable à la première étape (hn) ainsi que :
- pour au moins une partie des étapes (hn), une étape (i) d'élimination des impuretés légères contenues dans les condensats correspondants pour l'obtention de CO₂ de qualité alimentaire, cette étape comprenant au moins :
 - 10 • une étape (i1) de détente du condensat jusqu'à une pression de l'ordre de 5 à 40 bar, de préférence de 10 à 30 bar, et
 - une étape (i2) de distillation du condensat détendu pour l'obtention d'une phase liquide constituée de CO₂ purifié de qualité alimentaire, et d'une phase gazeuse contenant lesdites impuretés légères.

15 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que tout ou partie de la phase gazeuse issue de l'étape (i2) est réincorporée au niveau de l'étape de compression (f).

20 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que ladite réincorporation est réalisée via un éjecteur de sorte à contribuer en outre à la compression de l'étape (f) .

25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la dernière des étapes (hn) comprend au moins les étapes intermédiaires suivantes :

- une étape de condensation à une température inférieure à - 40°C de tout ou partie du CO₂ contenu dans la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1),
- une étape de séparation du condensat riche en CO₂ obtenu d'avec la phase gazeuse qui contient les composés incondensables et constitue la purge des incondensables,
- 30 - une étape de réchauffage de la purge des incondensables et du condensat liquide détendu à une pression comprise entre 5 et 35 bar à contre-courant

de la condensation, et récupération de froid pour refroidir les fluides du procédé,

- une étape de réincorporation au niveau de l'étape de compression (f), de la phase riche en CO₂ vaporisée.

5

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que tout ou partie de la purge des incondensables est utilisée, sans traitement complémentaire, à l'extérieur du procédé.

10

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que tout ou partie de la purge est détendue pour produire du froid préalablement à une utilisation à l'extérieur du procédé.

15

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que tout ou partie de la purge des incondensables est réincorporée sans traitement complémentaire dans le procédé.

20

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que tout ou partie de la purge des incondensables est réincorporée au niveau de l'étape de génération de gaz de synthèse pour être utilisée comme combustible.

25

14. Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 caractérisé en ce que la purge des incondensables étant à une pression suffisante, elle est réincorporée, en totalité ou en partie, sans traitement complémentaire au niveau de l'étape de génération du gaz de synthèse, pour être utilisée comme combustible et/ou comme gaz de charge.

30

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la purge des incondensables est traitée dans une unité de perméation pour la production d'un résiduaire de purge riche en méthane et monoxyde de carbone, disponible à une pression supérieure à la pression de l'étape (a), et d'un perméat enrichi en hydrogène, et éventuellement en dioxyde de carbone à une

pression supérieure à la pression de fonctionnement de l'unité PSA de l'étape (e).

5 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que tout ou partie dudit perméat est recyclé à l'entrée de l'unité de purification PSA de l'étape (e).

10 17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le perméat recyclé vers l'unité de purification PSA est séparé en deux fractions, et en ce que l'une des fractions est utilisée pour la régénération des sécheurs de l'étape (g) puis les fractions sont rassemblées, et la totalité dudit perméat recyclé est envoyée à l'entrée de l'unité de purification PSA de l'étape (e).

15 18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que le résiduaire de purge est recyclé au niveau de l'étape (a), en substitution partielle du mélange d'hydrocarbures, et/ou est utilisé comme combustible, soit dans la chambre de combustion d'un reformeur non adiabatique, soit dans un four de préchauffage de la charge dans le cas d'un reformage auto-thermique ou d'une oxydation partielle.

20 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'incorporation au niveau de l'étape (f) d'une phase gazeuse plus riche en CO₂ que le gaz résiduaire du PSA, provenant d'une capacité tampon alimentée en totalité ou en partie en la phase condensée –puis vaporisée– issue de la séparation de la dernière des étapes (hn), et/ou par
25 exemple en la phase gazeuse provenant de l'étape (i2), et/ou en CO₂ gazeux provenant de l'évaporation fatale d'un stockage de CO₂ liquide.

30 20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d'incorporation au niveau de l'étape (f) d'une phase gazeuse plus pauvre en CO₂ que le gaz résiduaire du PSA, provenant

d'une capacité tampon alimentée pour tout ou partie à partir du perméat envoyé à l'unité PSA .

21. Procédé selon les revendications 19 et 20 caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'incorporation au niveau de l'étape (f), selon les besoins, soit d'une phase gazeuse provenant d'une capacité tampon selon la revendication 19, soit d'une phase gazeuse provenant d'une capacité tampon selon la revendication 20.

10

22. Procédé pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comportant au moins:

- une étape (a) de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau, à partir du dit mélange d'hydrocarbures;
- une étape (b) de refroidissement du gaz de synthèse issu de (a) avec récupération de la chaleur résiduelle disponible ;
- une étape (c) de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse refroidi issu de (b) pour oxyder la majeure partie du monoxyde de carbone qu'elle contient en dioxyde de carbone, avec production correspondante d'hydrogène ;
- une étape (d) de refroidissement du mélange issu de l'étape (c), avec condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
- une étape (g') de séchage du mélange refroidi issu de (d) par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un mélange gazeux sec ;
- une étape (e') de purification du mélange sec issu de (g') dans une unité d'adsorption par modulation de pression (ou PSA) permettant l'obtention d'un flux enrichi en hydrogène à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire sec du PSA » contenant du dioxyde de carbone, à une pression de l'ordre de 1 à 3 bar abs;

ainsi que des étapes de traitement dudit résiduaire sec du PSA pour l'obtention d'un fluide enrichi en dioxyde de carbone, comportant au moins :

- 5 - une étape (f') de compression du résiduaire sec du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
- une étape ou plusieurs étapes (hn) successives de condensation/séparation, telle(s) que
 - 10 • chacune des étapes (hn) comprend elle-même :
 - une étape de condensation de tout ou partie du CO₂ contenu dans le gaz provenant de l'étape précédente, suivie par
 - une étape de séparation du condensat riche en CO₂ issu de la séparation d'avec la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - 15 • et,
 - la ou les étapes (hn) sont mises en œuvre à des températures tn comprises entre la température ambiante et -56°C, avec, pour tout n tn inférieure à tn-1,
 - la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) alimente l'étape (hn), la phase gazeuse issue de la dernière étape (hn) constituant la purge
 - 20 des incondensables,
- une étape d'utilisation de la purge des incondensables.

23. Installation pour la production combinée d'hydrogène et de dioxyde de carbone à partir d'un mélange d'hydrocarbures, comprenant au moins :

- 25 - un module de génération d'un gaz de synthèse contenant au moins du dioxyde de carbone, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du méthane, et de la vapeur d'eau ;
- un premier module de refroidissement du gaz de synthèse avec des moyens pour la récupération de la chaleur résiduelle disponible ;
- 30 - un module de conversion inverse à la vapeur de tout ou partie du gaz de synthèse ;

- une second module de refroidissement du mélange après conversion, avec condensation de la vapeur, par échange de chaleur avec différents circuits d'eau de chaudière et/ou d'eau déminéralisée ;
- 5 - une unité de purification par adsorption par modulation de pression (ou PSA) du mélange refroidi quittant le second module de refroidissement pour la production d'hydrogène purifié à une pureté au moins égale à 98% et d'un gaz résiduaire dit « résiduaire du PSA » contenant du dioxyde de carbone ;
- un module de compression apte à comprimer le résiduaire du PSA jusqu'à une pression supérieure à la pression du reformage et telle que la pression
10 partielle du CO₂ contenu soit comprise entre 15 et 40 bar environ ;
- un module de séchage du résiduaire du PSA comprimé par élimination de l'eau contenue pour l'obtention d'un gaz sec ;
- des moyens pour la mise en œuvre des étapes (hn) successives de condensation/séparation selon la revendication 1, comprenant
15
 - pour chacune des étapes (hn), à l'exception de la dernière :
 - un module de condensation/séparation alimenté en gaz provenant de l'étape précédente, équipé de moyens pour la récupération du condensa riche en CO₂ et la récupération de la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - 20 - des moyens pour transporter la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1) vers l'alimentation du module de condensation/séparation de l'étape suivante,
 - et, pour la dernière étape de condensation/séparation
 - un module de condensation/séparation alimenté en gaz
25 provenant de l'étape précédente, équipé de moyens pour la récupération du condensa riche en CO₂ et pour la récupération de la phase gazeuse contenant les composés incondensables,
 - des moyens pour recycler la phase gazeuse sortant du module de condensation/séparation de la dernière étape vers le procédé,
30 ou l'envoyer vers l'extérieur.

24. Installation selon la revendication 23 pour l'obtention de dioxyde de carbone de pureté alimentaire, caractérisé en ce qu'elle comprend en outre au moins :

- 5 - un module d'élimination des impuretés lourdes situé en amont du premier module de condensation ainsi que :
- pour au moins une partie des étapes (hn) :
 - un moyen de détente du condensat, et
 - des moyens de distillation du condensat détendu pour l'obtention en fond de colonne de distillation d'une phase liquide constituée de CO₂ purifié de qualité alimentaire, et en tête de colonne d'une phase gazeuse contenant les impuretés légères.

25. Installation selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle comprend pour la mise en œuvre de la dernière étape (hn) :

- 15 - des moyens pour condenser à une température inférieure à - 40°C tout ou partie du CO₂ contenu dans la phase gazeuse issue de l'étape (hn-1),
- des moyens de séparation du condensat riche en CO₂ obtenu d'avec la phase gazeuse qui contient les composés incondensables et constitue la purge des incondensables,
- 20 - un échangeur de chaleur permettant le transfert de chaleur entre la purge des incondensables et le condensat liquide détendu à une pression comprise entre 5 et 35 bar par passage à contre-courant de la condensation, et récupération de froid par échange avec le condensat détendu et la purge des incondensables,
- 25 - des moyens de recyclage de la phase riche en CO₂ vaporisée au niveau du compresseur.

26. Installation selon l'une des revendications 23 à 25 comprenant en outre pour le traitement de la purge des incondensables, au moins :

- 30 - une unité de perméation alimentée en la purge des incondensables pour la production d'un résiduaire de purge riche en méthane et monoxyde de carbone et d'un perméat enrichi en hydrogène,

- des moyens pour le recyclage d'au moins une partie du perméat à l'entrée de l'unité PSA,
 - des moyens pour le recyclage du résiduaire de purge au niveau du module de génération du gaz de synthèse en substitution partielle du mélange d'hydrocarbures, et/ou comme combustible.
- 5

1/3

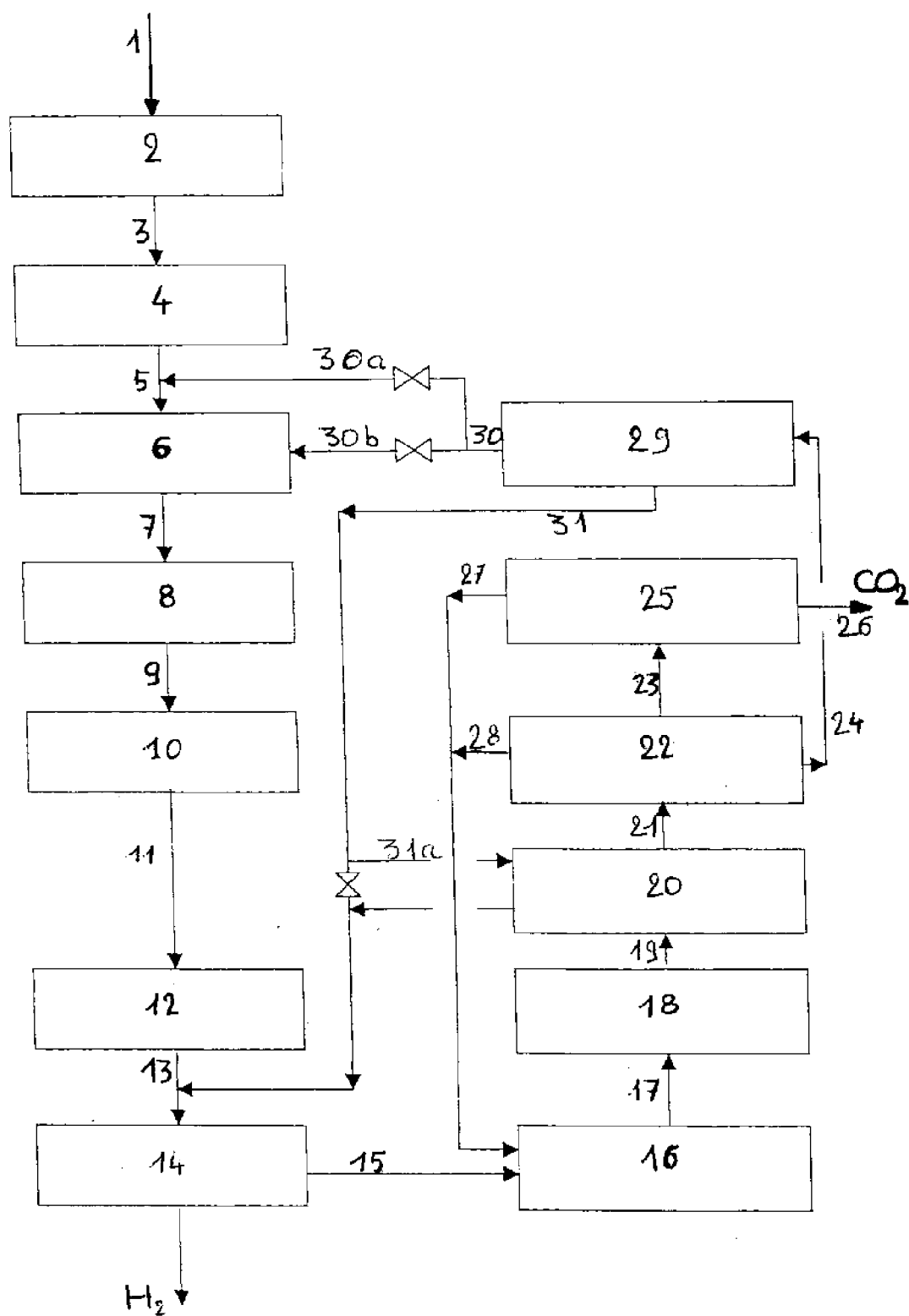


Figure 1

2/3

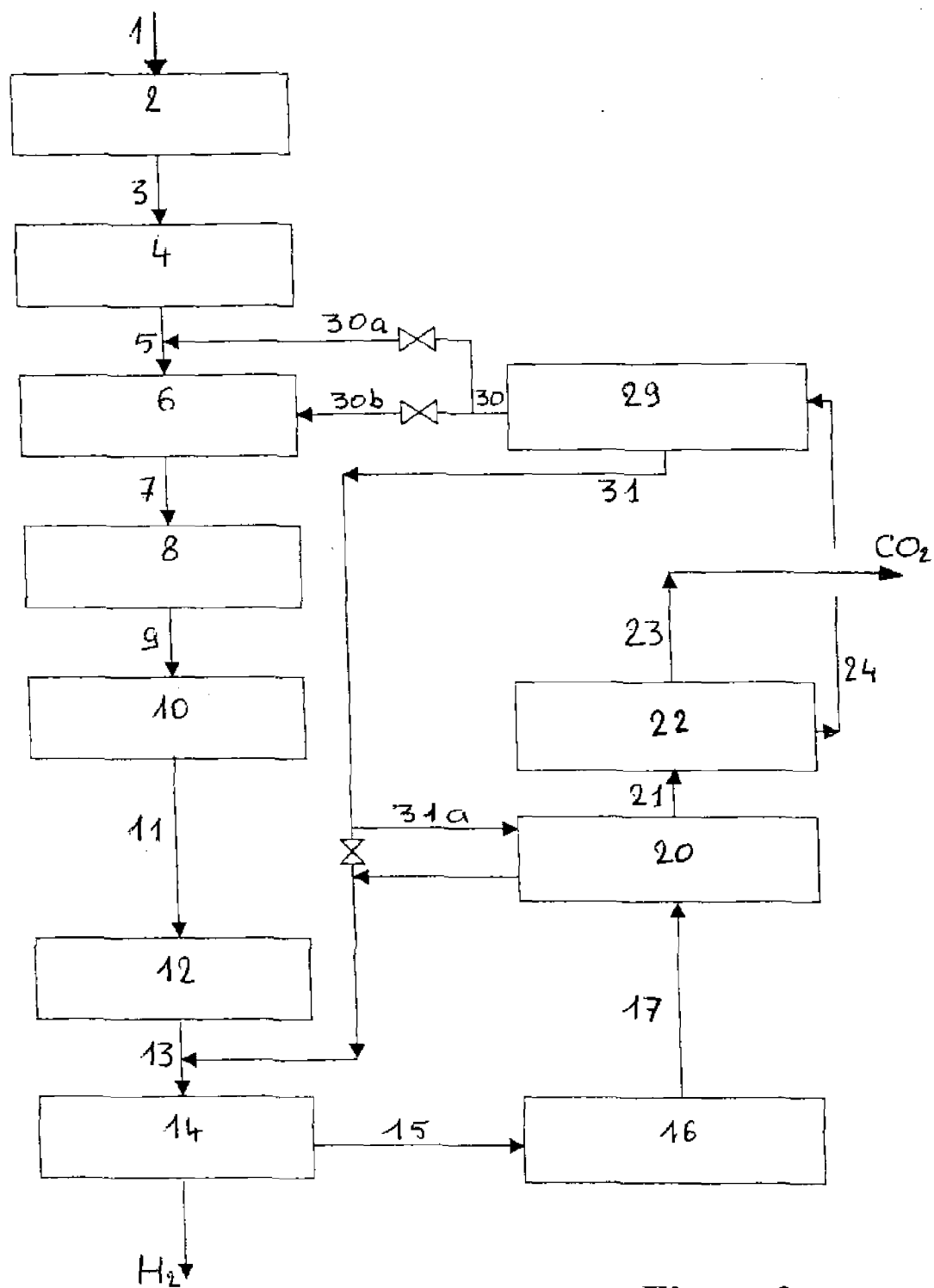


Figure 2

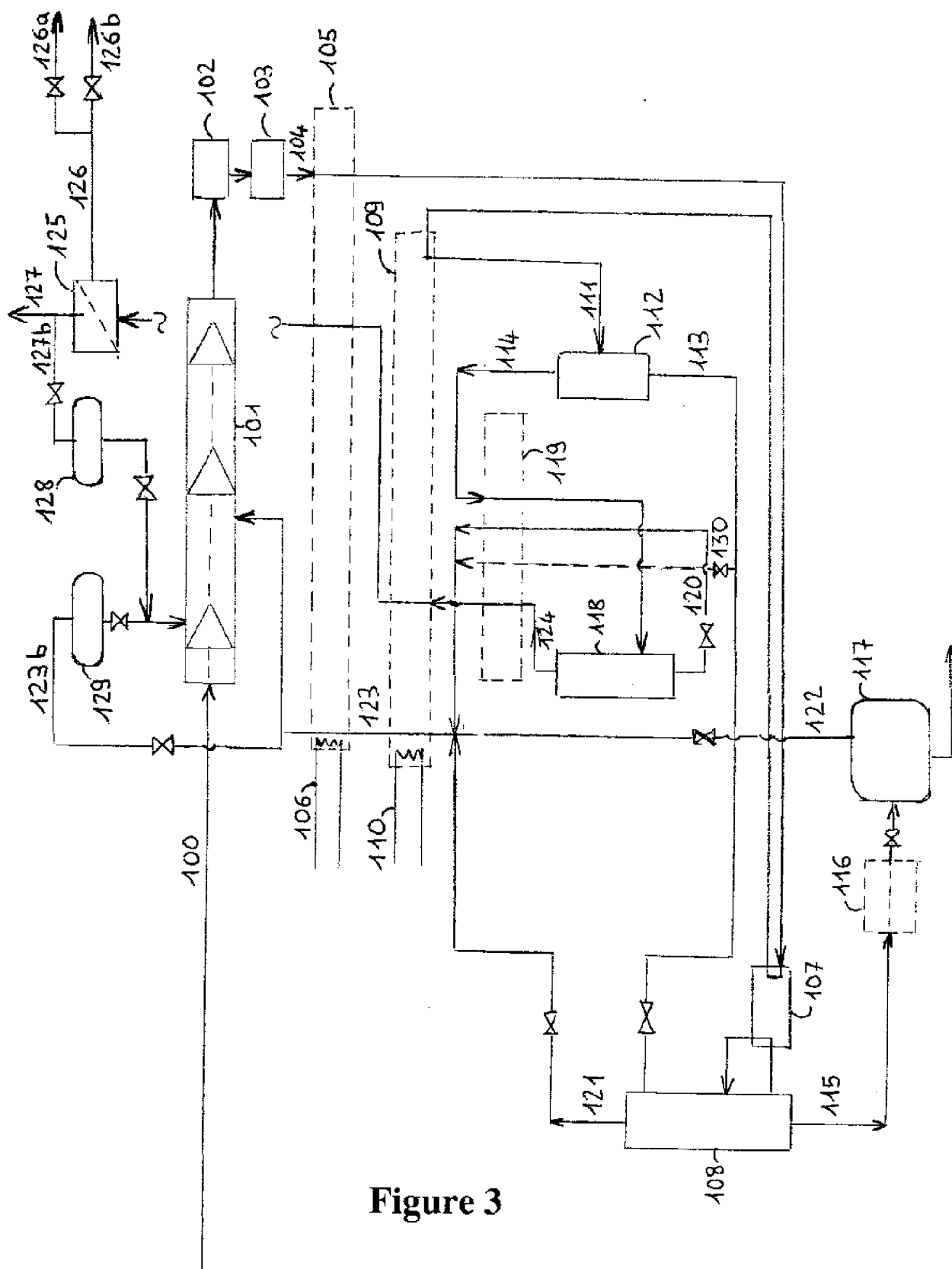


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2005/050907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01B3/50 F25J3/08	C01B3/56	C01B31/20 F25J3/02 F25J3/06
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 F25J		
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 practical, 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.
Y	US 2003/191196 A1 (MADHUBHAI NITIN ET AL) 9 October 2003 (2003-10-09) paragraph [0021] - paragraph [0022]; figure 2	1-26
Y	WO 99/35455 A (REDDY, SATISH) 15 July 1999 (1999-07-15) page 4, line 1 - page 10, line 13; figure 2 page 14, line 3 - line 11; figure 4	1-26
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 document 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 20 March 2006		Date of mailing of the international search report 05/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Engelen, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/050907

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003191196	A1	09-10-2003	NONE	
WO 9935455	A	15-07-1999	AU 745739 B2	28-03-2002
			AU 2211899 A	26-07-1999
			CA 2317539 A1	15-07-1999
			EP 1051587 A1	15-11-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/050907

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> C01B3/50 F25J3/08 C01B3/56 C01B31/20 F25J3/02 F25J3/06 </div>		
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 <i>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)</i> C01B F25J		
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
Y	US 2003/191196 A1 (MADHUBHAI NITIN ET AL) 9 octobre 2003 (2003-10-09) alinéa [0021] – alinéa [0022]; figure 2 -----	1-26
Y	WO 99/35455 A (REDDY, SATISH) 15 juillet 1999 (1999-07-15) page 4, ligne 1 – page 10, ligne 13; figure 2 page 14, ligne 3 – ligne 11; figure 4 -----	1-26
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-start;"> <div style="width: 45%;"> ☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="width: 45%;"> ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20 mars 2006</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">05/04/2006</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Engelen, K</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/050907

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003191196	A1	09-10-2003	AUCUN	
WO 9935455	A	15-07-1999	AU 745739 B2	28-03-2002
			AU 2211899 A	26-07-1999
			CA 2317539 A1	15-07-1999
			EP 1051587 A1	15-11-2000

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT

Destinataires Le Nard, Danielle L'AIR LIQUIDE S.A. 75 Quai d'Orsay F-75007 Paris Cedex FRANCE	NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE ET DE L'OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE OU DE LA DÉCLARATION	(règle 44.1 du PCT)
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> REÇU LE 20 JAN 2014 </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Date d'expédition (jour/mois/année) 20 Janvier 2014 (20-01-2014) </div> </div>		
Références du dossier du déposant ou du mandataire 59400 DLN/JG		
POUR SUITE À DONNER voir les paragraphes 1 et 4 ci-après		
Demande internationale n° PCT/FR2013/052613		
Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 Octobre 2013 (31-10-2013)		
Déposant L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET...		

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :
 Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

Quand? Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale.

Où? Directement auprès du Bureau international de l'OMPI, 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse, n° de télécopieur: +41 22 338 82 70

Pour des instructions plus détaillées, cf. Introduction à la phase internationale, paragraphes 9.004 à 9.011 du *Guide du déposant du PCT*.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et que la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2(a), ainsi que l'opinion écrite de l'administration chargée de la recherche internationale sont transmises par le présent formulaire.

3. ☐ En ce qui concerne la réserve pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que toute requête tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.
☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Rappels**

Le déposant a la possibilité de présenter des observations de manière informelle au Bureau international sur l'opinion écrite de l'administration chargée de la recherche internationale. Le Bureau international enverra aux offices désignés une copie de ces observations, à moins qu'un rapport d'examen préliminaire international ait été établi ou doive être établi. À l'issue du délai de 30 mois à compter de la date de priorité, ces commentaires seront également mis à la disposition des tiers.

Peu après l'expiration d'un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règles 90bis.1 et 90bis.3).

Dans un délai de 18 mois à compter de la date de priorité, mais seulement en ce qui concerne certains offices désignés, le déposant doit présenter une demande d'examen préliminaire international s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices); si tel n'est pas le cas, le déposant doit accomplir, dans un délai de 20 mois à compter de la date de priorité, les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de ces offices désignés.

En ce qui concerne d'autres offices désignés, le délai de 30 mois (ou plus) s'appliquera même si aucune demande d'examen préliminaire international n'est présentée dans le délai de 18 mois.

Pour plus de précisions quant aux délais applicables, office par office, cf. www.wipo.int/pct/fr/texts/time_limits.html et les chapitres nationaux du *Guide du déposant du PCT*.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé BONOMELLI, Luca Tel: +31 (0)70 340-3552
--	---

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S9400 DLN/JG	POUR SUITE À DONNER	
	voir le formulaire PCT/ISA/220 et, le cas échéant, le point 5 ci-après.	
Demande internationale n° PCT/FR2013/052613	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 Octobre 2013 (31-10-2013)	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 13 Décembre 2012 (13-12-2012)
Déposant L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET...		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base

- ☒ de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée
- ☐ d'une traduction de la demande internationale dans la langue suivante _____, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b))

b. ☐ Le présent rapport de recherche internationale a été établi en prenant en considération la **rectification d'une erreur évidente** autorisée par ou notifiée à la présente administration vertu de la règle 91 (Règle 43.6.b/s(a)).

c. ☐ En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, (le cas échéant), voir le cadre n° I.

2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre n° II).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre n° III).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte, reproduit dans le cadre n° IV, a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale conformément à la règle 38.2. Le déposant peut présenter des observations à l'administration chargée de la recherche internationale dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

6. En ce qui concerne les **dessins**,

a. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la figure n° 1

- ☒ proposée par le déposant
- ☐ proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que le déposant n'a pas proposé de figure
- ☐ proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que cette figure caractérise mieux l'invention

b. ☐ Aucune des figures n'est publiée avec l'abrégé

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052613

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C01B3/48 C01B3/56
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

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, API Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/230359 A1 (GUVELIOGLU GALIP HAKAN [US] ET AL) 17 septembre 2009 (2009-09-17) alinéa [0043] - alinéa [0059] alinéa [0090]; figure 1	1,11
A	FR 2 961 802 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 30 décembre 2011 (2011-12-30) page 5, ligne 24 - page 7, ligne 31; figures	1,11
A	WO 2006/097703 A1 (WEEDON GEOFFREY GERALD [TT]; TORGERSEN BJARNE [NO]) 21 septembre 2006 (2006-09-21) page 20, ligne 21 - page 40, ligne 15; figures 1-3	1,11
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ 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

13 janvier 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/01/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2011/146991 A1 (PALAMARA JOHN EUGENE [US] ET AL) 23 juin 2011 (2011-06-23) le document en entier -----	1,11
A	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 mai 2006 (2006-05-26) figure 1 -----	1,11
A	US 2010/104499 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 29 avril 2010 (2010-04-29) alinéa [0006] - alinéa [0014] -----	1,11
A	US 2011/085967 A1 (RAYBOLD TROY MICHAEL [US] ET AL) 14 avril 2011 (2011-04-14) figure 1 -----	1,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052613

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009230359	A1	17-09-2009	CA 2657669 A1	17-09-2009
			CN 101538014 A	23-09-2009
			US 2009230359 A1	17-09-2009
FR 2961802	A1	30-12-2011	AUCUN	
WO 2006097703	A1	21-09-2006	EP 1858803 A1	28-11-2007
			US 2009117024 A1	07-05-2009
			WO 2006097703 A1	21-09-2006
US 2011146991	A1	23-06-2011	CA 2725345 A1	18-06-2011
			CA 2798506 A1	18-06-2011
			CN 102128019 A	20-07-2011
			US 2011146991 A1	23-06-2011
			US 2012294783 A1	22-11-2012
WO 2006054008	A1	26-05-2006	CA 2587416 A1	26-05-2006
			CN 101098826 A	02-01-2008
			EP 1814819 A1	08-08-2007
			FR 2877939 A1	19-05-2006
			JP 4927749 B2	09-05-2012
			JP 2008520524 A	19-06-2008
			US 2009298957 A1	03-12-2009
			WO 2006054008 A1	26-05-2006
US 2010104499	A1	29-04-2010	AUCUN	
US 2011085967	A1	14-04-2011	US 2011085967 A1	14-04-2011
			WO 2011046680 A1	21-04-2011

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Destinataire :

voir le formulaire PCT/ISA/220

PCT

OPINION ÉCRITE DE L'ADMINISTRATION
CHARGÉE DE LA RECHERCHE
INTERNATIONALE
(règle 43bis.1 du PCT)

Date d'expédition

(jour/mois/année)

PCT/ISA/210 (deuxième feuille)

voir le formulaire

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
voir le formulaire PCT/ISA/220

POUR SUITE À DONNER

Voir le point 2 ci-dessous

Demande internationale No.

PCT/FR2013/052613

Date du dépôt international (jour/mois/année)

31.10.2013

Date de priorité (jour/mois/année)

13.12.2012

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

INV. C01B3/48 C01B3/56

Déposant

L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET...

1. La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée selon la règle 43bis.1.a)i) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Certaines irrégularités relevées dans la demande internationale
- ☐ Cadre n° VIII Certaines observations relatives à la demande internationale

2. SUITE À DONNER

Si une demande d'examen préliminaire internationale est présentée, la présente opinion sera considérée comme une opinion écrite de l'administration chargée de l'examen préliminaire international, sauf dans le cas où le déposant a choisi une administration différente de la présente administration aux fins de l'examen préliminaire international et que l'administration considérée a notifié au Bureau international, selon la règle 66.1bis.b), qu'elle n'entend pas considérer comme les siennes les opinions écrites de la présente administration chargée de la recherche internationale.

Si, comme cela est indiqué ci-dessus, la présente opinion écrite est considérée comme l'opinion écrite de l'administration chargée de l'examen préliminaire international, le déposant est invité à soumettre à l'administration chargée de l'examen préliminaire international une réponse écrite, avec le cas échéant des modifications, avant l'expiration d'un délai de 3 mois à compter de la date d'envoi du formulaire PCT/ISA/220 ou avant l'expiration d'un délai de 22 mois à compter de la date de priorité, le délai expirant le dernier devant être appliqué.

Pour plus de détails sur les possibilités offertes au déposant, se référer au formulaire PCT/ISA/220.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale



Office européen des brevets
P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tél. +31 70 340 - 2040
Fax: +31 70 340 - 3016

Date à laquelle la
présente opinion a été
établie

voir le formulaire
PCT/ISA/210

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, Wim

N° de téléphone +31 70 340-3760



Cadre n°I Base de l'opinion

1. En ce qui concerne la **langue**, la présente opinion a été établie sur la base
 - ☒ de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée
 - ☐ d'une traduction de la demande internationale dans la langue suivante , qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b)).
2. ☐ La présente opinion a été établie en prenant en considération la **rectification d'une erreur évidente** autorisée par ou notifiée à la présente administration en vertu de la règle 91 (règle 43bis.1.a)).
3. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, la présente opinion a été effectuée sur la base d'un listage des séquences déposé ou remis :
 - a. (support)
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - b. (moment)
 - ☐ dans la demande internationale telle que déposée
 - ☐ avec la demande internationale sous forme électronique
 - ☐ ultérieurement à la présente administration aux fins de la recherche
4. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences a été déposée ou remise, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
5. Commentaires complémentaires :

Cadre n° V Déclaration motivée selon la règle 43bis.1(a)(i) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	<u>1-13</u>
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	<u>1-13</u>
	Non :	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	<u>1-13</u>
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Ad point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant :

D1 US 2009/230359 A1 (GUVELIOGLU GALIP HAKAN [US] ET AL) 17
septembre 2009 (2009-09-17)

- 1 L'objet des revendications 1 à 13 est nouveau et implique une activité inventive.
- 1.1 Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche, divulgue un procédé et un dispositif pour la production d'hydrogène. Un gaz de synthèse est généré par reformage d'hydrocarbures. Ce gaz de synthèse est refroidi. Ce refroidissement est suivi par une étape de conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz. Après plusieurs étapes de refroidissement, l'eau est séparée et utilisée pour la génération de la vapeur pour condenser l'eau. CO₂ est récupéré après une séparation. La méthode n'est pas importante, mais des procédés cryogéniques sont parmi les possibilités. Le gaz de synthèse, pauvre en CO₂, est traité dans une étape PSA pour récupérer l'hydrogène. L'ordre de séparation de CO₂ et le PSA peut être inversé. De la vapeur est générée à partir d'eau séparée du gaz de synthèse et d'eau fraîche. L'eau est désaérée et passe à travers plusieurs échangeurs de chaleur (cf. figure 6; exemple 5; paragraphes [0043] à [0055]).
- Il y a plusieurs différences entre la revendication 1 et le document D1, seulement les plus importantes des différences sont mentionnées ici.
- (i) dans la revendication 1, des condensats (C2) sont récupérés de l'unité CPU de production de CO₂, tandis que dans D1 de tels condensats ne sont pas récupérés. De plus, ces condensats sont utilisés dans la génération de la vapeur.
- (ii) dans la revendication 1, le condensat obtenu après l'étape de conversion à la vapeur d'eau est traité dans un stripeur avant son utilisation dans la génération de vapeur d'eau, tandis que dans D1 ce condensat est utilisé directement dans la génération de vapeur d'eau.
- Ces deux différences mènent à une bonne utilisation de l'eau dans le procédé donnant la possibilité de produire de la vapeur de haute qualité et de la vapeur impure.

Le problème objectif peut alors être défini comme la mise en disposition d'un procédé de production d'hydrogène avec une génération de vapeur flexible.

Il n'y a aucune indication dans le document D1 que ce problème peut être résolu par récupération d'un condensat de l'unité CPU et un stripage du condensat après l'étape de conversion à la vapeur d'eau.

Les autres documents cités dans le rapport de recherche ne donnent également aucune indication pour la solution telle que revendiquée.

L'objet de la revendication 1 est nouveau et implique une activité inventive.

- 1.2 L'objet de la revendication 11 est dirigé vers l'installation de production d'hydrogène. Cette installation montre les mêmes différences qu'évoquées ci-dessus pour la revendication 1.

L'objet de la revendication 11 est nouveau et inventif pour les même raisons que celles présentées ci-dessus pour le procédé.

- 1.3 Les revendications 2 à 10, 12 et 13 sont des revendications dépendantes. L'objet de ces revendications est nouveau et implique une activité inventive à cause de leur dépendance des revendications 1 et 11, respectivement.

Electronic Patent Application Fee Transmittal				
Application Number:				
Filing Date:				
Title of Invention:		METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION		
First Named Inventor/Applicant Name:		Arthur DARDE		
Filer:		Justin K. Murray/Camela Hill		
Attorney Docket Number:		Serie 9400		
Filed as Large Entity				
Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371				
Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Basic Filing:				
National Stage Fee	1631	1	280	280
National Stage Search - all other cases	1632	1	600	600
National Stage Exam - all other cases	1633	1	720	720
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD(\$)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
Total in USD (\$)				1600

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	22593448
Application Number:	14651122
International Application Number:	PCT/FR2013/052613
Confirmation Number:	6725
Title of Invention:	METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY REFORMING HYDROCARBONS USING STEAM, COMBINED WITH CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STEAM PRODUCTION
First Named Inventor/Applicant Name:	Arthur DARDE
Customer Number:	40582
Filer:	Justin K. Murray/Camela Hill
Filer Authorized By:	Justin K. Murray
Attorney Docket Number:	Serie 9400
Receipt Date:	10-JUN-2015
Filing Date:	
Time Stamp:	16:48:57
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	\$ 1600
RAM confirmation Number	3632
Deposit Account	011375
Authorized User	MURRAY, JUSTIN K.

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. 1.492 (National application filing, search, and examination fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.19 (Document supply fees)

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.21 (Miscellaneous fees and charges)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		S9400_US_2015-06-10_Preliminary_Amendment_and_Filing_Papers_as_filed_JKM.pdf	9079255 c33930ab24f75dea892a30e77cbeab80b5fa3ceb	yes	275
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		Start	End	
	Transmittal of New Application		1	3	
	Documents submitted with 371 Applications		4	28	
	Translation of Foreign Priority Documents		29	57	
	Application Data Sheet		58	63	
	Oath or Declaration filed		64	66	
	Preliminary Amendment		67	74	
	Abstract		75	75	
	Specification		76	93	
	Specification		94	111	
	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)		112	114	
	Foreign Reference		115	137	
	Foreign Reference		138	198	
	Foreign Reference		199	259	
	Non Patent Literature		260	269	
	Non Patent Literature		270	275	

Warnings:

Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	35522	no	2
			82becc779bbd9e5cb3d796e73888df0f2e34fce3		
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):				9114777	
<p>This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.</p> <p><u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u> If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.</p> <p><u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u> If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.</p> <p><u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u> If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.</p>					

VIII-4-1	Déclaration : Qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique) Déclaration relative à la qualité d'inventeur (règles 4.17.iv) et 51bis.1.a)iv)) aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique :	<p>Par la présente, je déclare que je crois être l'inventeur original ou l'un des coinventeurs originaux d'une invention revendiquée dans la demande.</p> <p>La présente déclaration a trait à la demande internationale dont elle fait partie.</p> <p>Par la présente, je déclare que la demande internationale ci-dessus a été faite par mes soins ou que j'en ai autorisé l'établissement.</p> <p>Par la présente, je reconnais que toute fausse déclaration volontaire qui serait ci-incluse est passible d'une amende ou d'une incarcération d'une durée maximale de cinq (5) ans, ou des deux, en vertu de la section 1001 du titre 18 du Code des États-Unis (United States Code (U.S.C.)).</p>
VIII-4-1-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	DARDE, Arthur
VIII-4-1-1-2	Domicile : (ville et État (des États-Unis d'Amérique), le cas échéant, ou pays)	PARIS, France
VIII-4-1-1-3	Adresse postale :	32 boulevard Saint-Marcel 75005 PARIS
VIII-4-1-1-4	Signature de l'inventeur : (La signature doit être celle de l'inventeur, il ne peut s'agir de celle du mandataire)	/DARDE; Arthur/
VIII-4-1-1-5	Date :	31 Octobre 2013 (31.10.2013)
VIII-4-1-2-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	LECLERC, Mathieu
VIII-4-1-2-2	Domicile : (ville et État (des États-Unis d'Amérique), le cas échéant, ou pays)	PARIS, France
VIII-4-1-2-3	Adresse postale :	7 rue des Orteaux 75020 PARIS
VIII-4-1-2-4	Signature de l'inventeur : (La signature doit être celle de l'inventeur, il ne peut s'agir de celle du mandataire)	/LECLERC, Mathieu/
VIII-4-1-2-5	Date :	31 Octobre 2013 (31.10.2013)

5/7

VIII-4-1-3-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MOREL, Thomas
VIII-4-1-3-2	Domicile : (ville et État (des États-Unis d'Amérique), le cas échéant, ou pays)	Bry sur Marne, France
VIII-4-1-3-3	Adresse postale :	58 rue Pierre Curie 94360 Bry sur Marne
VIII-4-1-3-4	Signature de l'inventeur : (La signature doit être celle de l'inventeur, il ne peut s'agir de celle du mandataire)	/MOREL, Thomas/
VIII-4-1-3-5	Date :	31 Octobre 2013 (31.10.2013)



Brevet d'invention

Certificat d'utilité

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme
d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Courbevoie, le 07 NOV. 2013

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Directeur des brevets

Philippe CADRE



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES 13/12/2012 DATE 1262002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI Vos références pour ce dossier S9400 DLN/SC		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE LE NARD Danielle L'AIR LIQUIDE S.A. 75, Quai d'Orsay 75007 PARIS FR
2 NATURE DE LA DEMANDE		
Nature	Brevet d'invention	
3 TITRE DE L'INVENTION		
Titre	Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur	
4 PRIORITÉ		
5-1 DEMANDEUR		
Personne morale		
Nom	L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE	
Affaire suivie par	LE NARD Danielle	
Rue	75, Quai d'Orsay	
Code postal et ville	75007 PARIS	
Pays	FR	
Nationalité	FR	
Forme juridique	Société anonyme	
N° SIREN	552 096 281	
Code APE-NAF	20.11Z	
N° de téléphone	+ (0)1 40 62 58 77	
N° de télécopie	+ (0)1 40 62 56 95	
Courrier électronique	danielle.le_nard@airliquide.com	
6 MANDATAIRE		
Nom	LE NARD	

Prénom	Danielle		
Cabinet/Société	L'AIR LIQUIDE S.A.		
Qualité	Liste spéciale L.422.5, pouvoir général : PG 19076		
Rue	75, Quai d'Orsay		
Code postal et ville	75007 PARIS		
Pays	FR		
N° de téléphone	+(0)1 40 62 58 77		
N° de télécopie	+(0)1 40 62 56 95		
Courrier électronique	danielle.LE_NARD@airliquide.com		
7 RAPPORT DE RECHERCHE			
Type d'établissement	Établissement immédiat		
8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE			
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS			
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Détails	
Inventeur	Design.PDF		
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf	page(s) 23, D 17, R 5, AB 1	
Drawings	dessins.pdf	page(s) 1, Abrégé : page 1, Fig. 1	
12 MODE DE PAIEMENT			
Mode de paiement	Prélèvement du compte client		
Numéro du compte	516		
13 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt d'une demande électronique	EURO	26	1
063 Rapport de recherche	EURO	500	1
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	40	3
Total	EURO		646
14 ANNOTATION			
15 DATE ET SIGNATURE			
Signé numériquement par	Subject: FR, L AIR LIQUIDE, Danielle LE NARD; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1		



Date	13 December 2012
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1262002	
Numéro de soumission	1000174283	
Date de réception	13 décembre 2012	
Vos références	S9400 DLN/SC	
Demandeur	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE	
Pays	FR	
Titre de l'invention	Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (3 p.) comment.pdf (1 p.) design.pdf (2 p.) dessins.pdf (1 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml textebrevet.pdf (23 p.)
Déposé par	EMAIL=danielle.le_nard@airliquide.com,CN=Danielle LE NARD,O=L AIR LIQUIDE,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	13 décembre 2012, 14:12:14 (CET)	

Empreinte officielle du
dépôt

30:8F:98:D8:0C:7B:3B:CA:E6:D5:50:99:32:C1:01:1E:46:9C:AC:B0

/INPI, section dépôt/

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI Direct 0820 210 211

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	S9400 DLN/SC
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur
LE(S) DEMANDEUR(S)	L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	DARDE
Prénom	Arthur
Rue	32 boulevard Saint-Marcel
Code postal et ville	75005 PARIS
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	LECLERC
Prénom	Mathieu
Rue	7 rue des Orteaux
Code postal et ville	75020 PARIS
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	MOREL
Prénom	Thomas
Rue	58 rue Pierre Curie
Code postal et ville	94360 Bry sur Mame
Pays	FR
DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, L AIR LIQUIDE, Danielle LE NARD; Issuer: FR, INPI,



INPI-EN-LIGNE 1.1	
Date	13 December 2012
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

La présente invention est relative à une production d'hydrogène avec capture de CO₂.

5 Plus précisément, elle concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, en particulier reformage à la vapeur ainsi que reformage autothermique, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on
10 génère un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, ainsi que de la vapeur en excès, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés; le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H₂ et CO₂ par conversion du CO à la vapeur (réaction de « shift »); le gaz de synthèse enrichi est refroidi par échange de chaleur indirect avec des fluides du procédé de sorte
15 à produire un gaz de synthèse saturé en eau et des condensats de procédé qui sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO₂ qui est capturé dans une unité de purification de CO₂.

20 Les condensats de procédé - c'est-à-dire les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift – peuvent être utilisés dans le procédé lui-même selon deux modes.

- Le premier mode d'utilisation met en œuvre un stripeur de condensats; les condensats de procédé sont traités par entraînement à la vapeur dans une colonne
25 appelée stripeur, la vapeur chargée en impuretés en résultant étant recyclée avec un complément de vapeur de haute pureté au point de mélange (en langue anglaise « mixing point ») des hydrocarbures avec la vapeur tandis que les condensats purifiés sont utilisés pour produire de la vapeur de haute pureté via la chaudière de récupération de chaleur (en langue anglaise « waste heat boiler ») du procédé à la
30 fois pour fournir le complément de vapeur pour le point de mélange et pour fournir de la vapeur d'export pure.
- Le second mode d'utilisation des condensats ne fait pas appel à l'entraînement à la vapeur des condensats; les condensats de procédé sont mélangés avec de l'eau déminéralisée en appoint puis sont vaporisés puis surchauffés dans la chaudière de

récupération de chaleur générant ainsi de la vapeur impure pour alimenter le point de mélange en vapeur de procédé ;

- 5 - selon une première variante dans laquelle on souhaite produire de la vapeur d'exportation de haute pureté, celle-ci est traitée dans un circuit – distinct du circuit de production de la vapeur impure - où de l'eau déminéralisée est vaporisée, puis la vapeur est chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé). Elle est envoyée pour partie en complément de vapeur au point de mélange et pour partie exportée ;
- 10 - selon une deuxième variante, mise en œuvre dans le cas où la vapeur d'exportation peut être de la vapeur impure, les condensats de procédé sont mélangés avec la totalité de l'eau déminéralisée, vaporisés conjointement dans la chaudière de récupération de chaleur, la vapeur étant chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou
- 15 associés au procédé) ; une partie de la vapeur impure générée est envoyée au point de mélange, la vapeur en excès est exportée.

Le terme « vapeur de haute pureté » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie de la vapeur contenant moins de 50 ppmv d'oxygène, 50 ppmv de dioxyde de carbone, 50 ppmv de méthanol, 50 ppmv d'amines et 50 ppmv d'ammoniac.

Le terme « condensats de procédés » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie les condensats constitués par la phase aqueuse obtenue à partir du gaz de synthèse, lors de son refroidissement final à l'issue de l'étape de conversion (shift), et récupérée par séparation.

L'invention s'applique dans le cadre de procédés de reformage à la vapeur, notamment de reformage de méthane à la vapeur grâce à un catalyseur de reformage (en langue anglaise « steam methane reforming » ou SMR) ainsi que dans le cas de procédés couplant le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle des hydrocarbures (procédé de reformage autothermique ou ATR). Dans ce cas, les hydrocarbures sont mélangés à de la vapeur, puis ils sont partiellement oxydés dans un brûleur produisant ainsi la chaleur nécessaire à la réaction de reformage en même temps qu'un gaz pauvre en hydrogène, ce premier gaz produit est ensuite reformé à la vapeur pour fournir

davantage d'hydrogène et du monoxyde de carbone. Dans ces deux cas, le reformage à la vapeur est réalisé grâce à un catalyseur de reformage.

Les procédés de reformage à la vapeur ci-dessus sont utilisés pour produire des gaz de synthèse à partir des charges hydrocarbonées gazeuses, la réaction principale étant la réaction de reformage de méthane à la vapeur ; dans le cas de charges comprenant des hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone, le reformage est précédé d'un pré-reformage, lui aussi à la vapeur dont la fonction essentielle est de transformer les hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone en monoxyde de carbone, hydrogène et méthane. L'obtention de gaz de synthèse (appelé aussi syngas) représente généralement une première étape dans une production finale qui peut être une production d'hydrogène, de CO ou d'un mélange H_2/CO . En fonction de la charge à reformer, de la production finale recherchée et des conditions opératoires appliquées à cet effet, les gaz de synthèse peuvent présenter des compositions différentes, mais se présentent toujours sous la forme d'un mélange contenant principalement de l'hydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO) et en proportions moindres du dioxyde de carbone (CO_2), mais aussi du méthane (CH_4) n'ayant pas réagi, de la vapeur d'eau en excès et des traces de composés divers, impuretés initialement présentes mais aussi générées lors du reformage, et dues essentiellement à la présence du catalyseur.

Pour une production finale d'hydrogène essentiellement, le gaz de synthèse produit est ensuite traité dans au moins un réacteur où a lieu la réaction de conversion du CO, dit « réacteur de shift » dans lequel le monoxyde de carbone produit lors du reformage est, sous l'action de vapeur d'eau présente dans le gaz de synthèse et en présence d'un catalyseur approprié, essentiellement transformé en hydrogène supplémentaire et en dioxyde de carbone.

Un aspect essentiel des unités de production d'hydrogène est qu'elles présentent une intégration énergétique poussée permettant l'utilisation de la chaleur disponible dans les fluides chauds de l'unité, en particulier pour la production de vapeur, la préchauffe de réactifs ou la préchauffe d'air.

En effet, sortant du reformeur à très haute température comprise entre 800 et 950°C le gaz de synthèse doit être refroidi pour être ensuite transformé. C'est ainsi qu'il subit un premier refroidissement jusqu'à une température inférieure à 400°C avant de pouvoir entrer dans un réacteur de shift ; le gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift (ou du dernier réacteur de shift) subit de nouveau un refroidissement jusqu'à une

température comprise entre 20 et 60°C, adaptée au traitement aval par adsorption et la vapeur d'eau présente est partiellement condensée. Le gaz de synthèse saturé est séparé de la phase liquide résultant de la condensation qui constitue les « condensats de procédé ».

5 Ces condensats de procédé qui contiennent essentiellement de l'eau sont récupérés et réutilisés pour produire de la vapeur grâce à de la chaleur provenant du procédé. Toute ou partie de la vapeur ainsi produite, dite vapeur procédé, est mélangée avec la charge destinée à produire le gaz de synthèse dans le reformeur. Cependant, les condensats de procédé contiennent aussi des impuretés dissoutes dans l'eau, ces
10 impuretés dissoutes étaient pour certaines présentes dans les flux alimentant le reformeur, d'autres ont été produites lors du reformage, elles proviennent cependant majoritairement de réactions dans le réacteur de shift, et sont imputables à la présence du catalyseur. Parmi les impuretés présentes dans les condensats de procédé, on trouve ainsi du dioxyde de carbone, du méthanol, de l'ammoniaque, des amines.

15 Ainsi qu'indiqué ci avant, en fonction du taux d'impuretés dans les condensats de procédé et des spécifications de qualité que la vapeur destinée à l'exportation doit respecter, plusieurs modes d'utilisation de ces condensats de procédé impurs sont possibles.

L'invention concerne plus particulièrement les procédés selon lesquels les
20 condensats de procédé ne sont pas purifiés avant vaporisation. Ainsi, ils sont uniquement désaérés, pompés, préchauffés, vaporisés puis envoyés au moins en partie au point de mélange.

Un second aspect –essentiel lui-aussi- relatif aux installations de production d'hydrogène concerne la capture du CO₂ produit par ces installations. En effet, si dans
25 les décennies précédentes, le dioxyde de carbone était simplement séparé de l'hydrogène et généralement envoyé à l'atmosphère, la mise en évidence du réchauffement climatique et du rôle qu'il y joue a conduit à assurer la capture du CO₂ produit conjointement avec l'hydrogène.

Une installation de production d'hydrogène à échelle industrielle représente une
30 source importante d'émissions de CO₂, et en améliorer à la fois la conception et le fonctionnement dans le but de réduire les émissions de CO₂ d'origine humaine dans l'atmosphère est donc devenu critique pour les producteurs d'hydrogène. C'est pourquoi des procédés et des technologies ont été développés pour capturer le dioxyde de

carbone afin à la fois de réduire les émissions de CO₂ et d'améliorer les installations de production d'hydrogène, en terme de coût et de performance.

Les émissions de dioxyde de carbone des installations de production d'hydrogène peuvent être réduites en utilisant plusieurs techniques de séparation différentes afin d'extraire le CO₂ contenu dans les fumées, le syngas ou les gaz résiduels issus du procédé. Le CO₂ ainsi capturé peut par la suite être comprimé, transporté et séquestré dans des stockages souterrains, utilisé pour la récupération assistée du pétrole ou à des fins industrielles ou de consommation.

Les techniques mises au point pour la capture du dioxyde de carbone utilisent essentiellement les procédés cryogéniques, membranaires, d'adsorption ou d'absorption physique et/ou chimique ; le choix de la technologie dépend en particulier de la composition du gaz soumis à la capture, mais aussi des coûts de l'électricité, de la vapeur, des coûts d'investissement et des taxes (carbone) appliquées.

L'hydrogène est largement utilisé industriellement et notamment par l'industrie du pétrole et du raffinage pour différents procédés. Lors du reformage à la vapeur, la charge d'hydrocarbures est une charge gazeuse, en général du gaz naturel ou un mélange d'hydrocarbures légers dont le constituant principal est le méthane. Dans la suite de la description, dans un objectif de simplicité, on citera l'exemple du gaz naturel (GN). La charge d'alimentation subit en général un prétraitement destiné à éliminer les sulfures présents pour ne pas empoisonner les catalyseurs qui seront utilisés lors du reformage. La réaction de reformage fortement endothermique se produit à température et pression élevées (800 à 950°C et 13,5 à 55 bara). La chaleur nécessaire à la réaction de reformage du méthane est fournie:

- dans le cas d'un reformage de type reformage de méthane à la vapeur (SMR) par la combustion de gaz combustible - gaz naturel d'alimentation et gaz résiduel du procédé (en général issu d'un gaz résiduel de PSA) essentiellement – avec de l'air dans la zone de combustion produisant ainsi des fumées à température très élevée ;
- dans le cas d'un reformage auto thermique (ATR) par l'oxydation partielle de la charge d'alimentation - dans ce cas le gaz résiduel de PSA est classiquement brûlé pour produire de la vapeur dans une chaudière dédiée.

Le syngas résultant du reformage est lui aussi très chaud, et une partie de la chaleur disponible est utilisée pour chauffer de l'eau de chaudière (appelée en langue anglaise waste heat boiler) afin de produire de la vapeur.

Le syngas refroidi une première fois peut être envoyé à un réacteur pour produire de l'hydrogène additionnel à partir de la conversion en présence d'eau du CO en CO₂. Ce réacteur est dit « réacteur de shift » (aussi identifié en tant que réacteur WGS, abréviation de l'expression anglaise water gas shift). Suite à cette étape du procédé, la teneur en CO₂ du syngas en aval du réacteur WGS augmente, conjointement avec sa teneur en H₂.

Le syngas enrichi en H₂ et CO₂ (et appauvri en CO) est le plus souvent traité par adsorption à pression modulée dans une unité PSA H₂ pour produire un flux gazeux d'hydrogène sensiblement pur.

En même temps que de l'hydrogène presque pur, l'unité PSA H₂ produit un résiduaire de PSA (PSA off gas en langue anglaise) qui contient le CO₂ contenu dans le gaz de synthèse alimentant l'unité PSA, ainsi que le méthane n'ayant pas réagi lors du reformage, du CO n'ayant pas réagi lors de l'étape de conversion et une partie de l'hydrogène alimentant l'unité PSA. En raison de la présence de gaz à forts pouvoirs calorifiques (méthane, monoxyde de carbone et hydrogène), le résiduaire de PSA est habituellement envoyé en tant que combustible vers les brûleurs du SMR ou de la chaudière dédiée dans le cas d'un ATR.

Le résiduaire de PSA est le courant gazeux le plus riche en CO₂ du procédé décrit ci-avant (typiquement 40-55% en l'absence de capture en amont) ; le résiduaire est disponible à une pression inférieure à 2bara. Grace à cette teneur relativement élevée en CO₂, la solution de la capture de CO₂ par voie cryogénique peut être appliquée au résiduaire de PSA.

La capture de CO₂ par voie cryogénique (CPU) fait appel à la condensation partielle et/ou à la distillation du CO₂ contenu dans le flux gazeux riche en CO₂ dans une unité de purification cryogénique (CPU pour « cryogenic purification unit » en langue anglaise). A noter que la condensation partielle s'effectuant sous pression, la littérature fait aussi référence à la dualité purification/compression en remplacement de la dualité purification/cryogénie pour la même abréviation CPU, et la même opération. Le gaz, après séchage et compression jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bara, est refroidi jusqu'à une température proche de celle du point triple du CO₂ (environ -56°C). Dans ces conditions de température et de pression, il va se condenser partiellement, la phase liquide étant particulièrement enrichie en CO₂ et la phase gazeuse en gaz incondensables. Le liquide obtenu peut ensuite être distillé pour atteindre des puretés en CO₂ supérieures à 99%.

Un procédé de capture de CO₂ par CPU - appliqué au résiduaire du PSA - fonctionne selon le schéma suivant : le flux gazeux de résiduaire est comprimé et séché de sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bara environ, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation dans l'unité CPU pour
5 produire un flux liquide enrichi en CO₂ et un flux gazeux (résiduaire de capture) enrichi en hydrogène et en autres constituants plus légers que le CO₂ et donc incondensables dans les conditions opératoires, notamment CH₄, H₂ et CO. Les étapes de condensation/séparation peuvent être complétées par des étapes de séparation membranaires.

10 Lors de l'étape de compression précédant l'étape de séchage, l'eau contenue dans le résiduaire gazeux va partiellement se condenser avec une partie des impuretés contenues dans le gaz solubles dans l'eau. La pression lors de l'étape de séchage est comprise entre 1 et 50 bara, la pression des condensats formés est par conséquent comprise entre 1 et 50 bara environ. Formés dans l'unité CPU, ils sont dans la
15 description et dans les revendications désignés comme « condensats CPU ». Les condensats CPU sont séparés préalablement à la séparation/condensation du CO₂ et sont évacués en tant qu'eaux usées vers une station de traitement qui peut être une station de traitement des eaux usées du site industriel où est installée la CPU, mais sera plus souvent une station de traitement dédiée ; en l'absence de station de traitement
20 des eaux usées disponible pour traiter ces condensats supplémentaires, ou si la station déjà présente n'est pas apte à traiter les condensats de la CPU en raison de leur . En particulier, la présence de méthanol dans les condensats de CPU est très gênante, car c'est un puissant bactéricide qui limite voire rend impossible un traitement par dégradation bactérienne communément utilisé pour le traitement des eaux usées. Une
25 installation de traitement de ce type de condensats est relativement coûteuse car difficile à mettre en œuvre, particulièrement du fait de la présence dans les condensats de méthanol.

Il est donc souhaitable d'employer une technique pour traiter ces condensats plus économique et surtout moins sensible à la teneur en méthanol. La solution selon
30 l'invention consiste à intégrer le traitement des condensats en provenance de la CPU au procédé de production d'hydrogène ; plus précisément, il s'agira selon l'invention d'associer le traitement des condensats de CPU à celui des condensats de procédé issus du refroidissement du gaz de synthèse tel que décrit ci-avant.

Cette solution, intégrée au procédé, présente en outre des adaptations et des variantes avantageuses suivant les situations, c'est ainsi que :

- le nombre total d'équipements de traitement de condensats n'est pas augmenté - pas d'équipement pour le traitement des condensats de CPU avant évacuation- les
5 couts d'investissement sont donc réduits ainsi que l'empreinte au sol de l'installation ;
- les condensats de la CPU étant recyclés vers la zone de reformage, on diminue d'autant l'appoint en eau déminéralisée requise par l'unité de production d'hydrogène ;
- 10 • les composés présents dans les condensats et pouvant être incorporées à la charge sont envoyés avec la vapeur au reformage. Ils sont alors éliminés et participent à la production d'hydrogène.

Pour cela, l'invention a pour objet principal un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une
15 capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

- a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,
- 20 b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),
- c) premier refroidissement du gaz de synthèse,
- 25 d) génération d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c),
- e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure à $60^\circ C$ et de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$, de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,
- 30 f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),
- g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2 ,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé seuls ou en mélange avec de l'eau déminéralisée d'appoint, comprenant au moins les étapes de :

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 détendus dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C,

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de la vapeur restante pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

De la sorte, les impuretés résiduelles présentes dans les condensats C2 de la CPU sont mélangées dans la vapeur avec celles des condensats C1 de procédé, et sont valorisées en tant que charge de reformage.

Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention, celle-ci
5 peut présenter une ou plusieurs des variantes qui sont décrites ci-après.

En fonction de leur pression et de leur température, les condensats C2 issus de la CPU sont ajoutés aux condensats de procédé C1 en amont de la vaporisation des condensats, en différentes localisations, après avoir subi si besoin des étapes de chauffage et/ou de pompage et/ou de désaération, via les moyens de pompage, de
10 chauffage ou de désaération des condensats C1 de procédé ou via des moyens dédiés. En effet, la pression des condensats C2 dépend de la pression du gaz traité par la CPU. C'est ainsi que, avantageusement :

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2
15 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2
25 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la
30

pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;

- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que le désaérateur la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de

préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

5 • les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

10 • les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

15 • les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

20 • les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

25 • les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour

le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2.

Selon une variante avantageuse du procédé, lorsqu'une colonne de lavage à l'eau - fonctionnant à une pression comprise entre 1 et 100 bara - est utilisée pour laver le courant résiduaire gazeux du PSA, on pourra récupérer en bas de cette colonne le liquide chargé en impuretés et le recycler avec les condensats C2 de la CPU dans le circuit de vaporisation des condensats C1. Cette étape de lavage à l'eau du résiduaire gazeux du PSA est ajoutée en particulier lorsqu'un abattement élevé du méthanol et de l'ammoniac est souhaitable dans la CPU.

Si l'on requiert une haute pureté sur la vapeur d'exportation, l'eau déminéralisée n'est pas mélangée en totalité avec les condensats C1 et C2, et la vapeur d'exportation est intégralement produite à partir d'eau déminéralisée dans un circuit dédié, tandis qu'au moins une partie de la vapeur destinée au point de mélange est produite dans un circuit distinct du circuit de vapeur haute pureté, à partir des condensats C1 et C2.

Si une basse pureté sur la vapeur d'exportation est suffisante, la totalité de l'eau déminéralisée est mélangée aux condensats C1 et C2, de sorte que la vapeur d'exportation comme la vapeur destinée au point de mélange soient produites à partir du mélange des condensats C1, des condensats C2 et de l'eau déminéralisée.

Selon au autre aspect de cette invention, celle-ci concerne une installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

(ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

(iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins

inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

5 (vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

10 (viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

15 (ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

(xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

20 (xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

(xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

25 (xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

30 (xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de préférence entre 220 et 280°C de sorte à produire un courant de vapeur,

(xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend en outre des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

Avantageusement, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend aussi des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

Selon une autre variante, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Un mode de réalisation de l'invention y est représenté sur la figure unique, et décrit ci-après à titre d'exemple non limitatif.

La figure présente ainsi un schéma d'un procédé de production d'hydrogène selon l'invention avec productions séparées de vapeurs de qualités distinctes dans deux circuits distincts.

Un flux 1 de gaz naturel (GN) est envoyé vers le point de mélange 2 pour y être mélangé avec deux flux de vapeur d'eau 22 et 27 produits dans le procédé. Le mode de production de ces deux flux de vapeur sera décrit par la suite. Le flux 3 résultant du mélange constitue la charge alimentant un module 4 de reformage de méthane à la vapeur (SMR), le gaz produit 5 est un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène H₂ et du CO, mais aussi du CO₂, du CH₄, de l'eau et des impuretés ; le gaz 5 est refroidi par échange de chaleur avec de l'eau, d'abord dans la chaudière 6 de récupération de chaleur où l'eau est vaporisée puis via un module de refroidissement 6b comprenant deux échangeurs de chaleur en parallèle puis alimente le module 7 de

conversion, produisant ainsi un gaz de synthèse enrichi en H_2 et en CO_2 et appauvri en CO par rapport au gaz 5 produit par reformage, et contenant en outre des impuretés supplémentaires générées lors de la conversion –de l'ordre de 65 à 85% de H_2 , 11 à 22% de CO_2 , 0.5 à 6% de CO non converti et 3 à 10% de CH_4 .

5 Le gaz de synthèse est alors refroidi en 8 par échange de chaleur contre de l'eau en particulier contre de l'eau déminéralisée 18 jusqu'à une température inférieure ou égale à 60°C plus généralement inférieure ou égale à 40°C, permettant la condensation partielle de l'eau présente dans le gaz de synthèse ainsi que de certaines impuretés condensables. Le gaz de synthèse saturé 9 est séparé de la fraction liquide
10 10 constituée des condensats C1 de procédé impurs (c'est-à-dire chargés en impuretés entraînées avec l'eau).

Le gaz de synthèse 9 est ensuite envoyé en 11 dans l'unité PSA H_2 laquelle produit au moins un courant gazeux d'hydrogène à haute pureté (supérieure à 99%), ainsi qu'un gaz résiduaire 12 qui contient quant à lui tout le dioxyde de carbone, la très
15 grande majorité du méthane et du monoxyde de carbone non convertis, une grande partie de l'azote et de l'hydrogène dont la quantité dépend du rendement du PSA H_2 .

Le gaz résiduaire 12 est envoyé en 13 à une unité CPU pour la séparation du CO_2 , l'unité CPU produisant au moins un courant 14 de CO_2 , un courant gazeux 15 riche en hydrogène H_2 qui est recyclé pour alimenter le PSA H_2 afin de valoriser l'hydrogène contenu et d'améliorer ainsi le rendement hydrogène global de l'installation, un courant
20 16 d'incondensables comprenant du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone non condensé, de l'azote et de l'eau, constituant le résiduaire de CPU qui est recyclé en tant que combustible de reformage vers le module de reformage 4, ainsi qu'un courant liquide 17 constitué par les condensats C2 de
25 CPU ; produits dans l'unité CPU, au moins en partie au stade de compression/ séchage qui précède la première étape de condensation du CO_2 , ces condensats de CPU (condensats C2) contiennent majoritairement de l'eau ainsi que des impuretés dissoutes comme du méthanol, de l'ammoniaque, des amines. En application du procédé de l'invention, les condensats C2 sont recyclés pour être traités avec les condensats C1 de
30 procédé.

Plus précisément, le courant 10 des condensats de procédé C1, le courant 17 des condensats C2 de CPU et un courant d'eau supplémentaire 19 prélevé sur l'apport extérieur d'eau déminéralisé 18 et chauffé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse dans l'échangeur de chaleur 8 sont réunis pour former un courant 20

contenant de l'eau et les impuretés contenues dans les deux courants de condensats C1 et C2. Le courant résultant 20 est traité dans le désaérateur 21 puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans un des deux échangeurs de chaleur du module de refroidissement du gaz de synthèse 6b et vaporisé contre les fumées F dans la zone de convection du module de reformage 4 formant ainsi le courant de vapeur impure 22. Cette vapeur impure contenant les impuretés contenues dans les condensats C1 et C2 alimente le point de mélange 2.

A côté de ce circuit de production de vapeur sale, le procédé de la figure met à disposition de la vapeur surchauffée de haute pureté pour les besoins propres du procédé et pour la production de vapeur d'exportation $H_2O(v)$. Ce second circuit de production de vapeur, différencié du circuit de vapeur impure fonctionne de la manière suivante. La deuxième partie 23 d'eau prélevée sur l'apport extérieur d'eau déminéralisée 18, est chauffée contre le gaz de synthèse dans l'échangeur 8, traité dans le désaérateur 24 puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans le deuxième échangeur de chaleur du module 6b, vaporisé dans la chaudière 6 formant ainsi le courant de vapeur 25. Ce courant de vapeur de haute pureté traverse la zone de convection du reformeur où elle récupère un supplément de chaleur à partir des fumées F, elle est séparée en deux parties, l'une d'elles constitue la vapeur de haute pureté surchauffée d'export 26, la seconde forme le flux de vapeur 27 envoyé au point de mélange 2.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

c) premier refroidissement du gaz de synthèse,

d) génération, par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c) d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 ,

e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à $60^\circ C$, de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$ de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),

g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO_2 ,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO_2 purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé comprenant au moins les étapes de

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer, ainsi que des étapes production de vapeur de haute pureté destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération mais avant le pompage des condensats C1,

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération et le pompage mais avant le préchauffage des condensats C1,

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

5 7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

10 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un lavage à l'eau étant réalisé sur le courant résiduaire gazeux du PSA, le courant liquide chargé en impuretés produit est recyclé dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1,

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel seule une partie de l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel toute l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

15 11. Installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

20 (ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

25 (iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à $60^\circ C$, de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$ de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

30 (vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

(vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

5 (viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

10 (ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

(xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

15 (xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

(xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C

20 de sorte à produire un courant de vapeur impure,

(xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

25 (xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de

30 chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

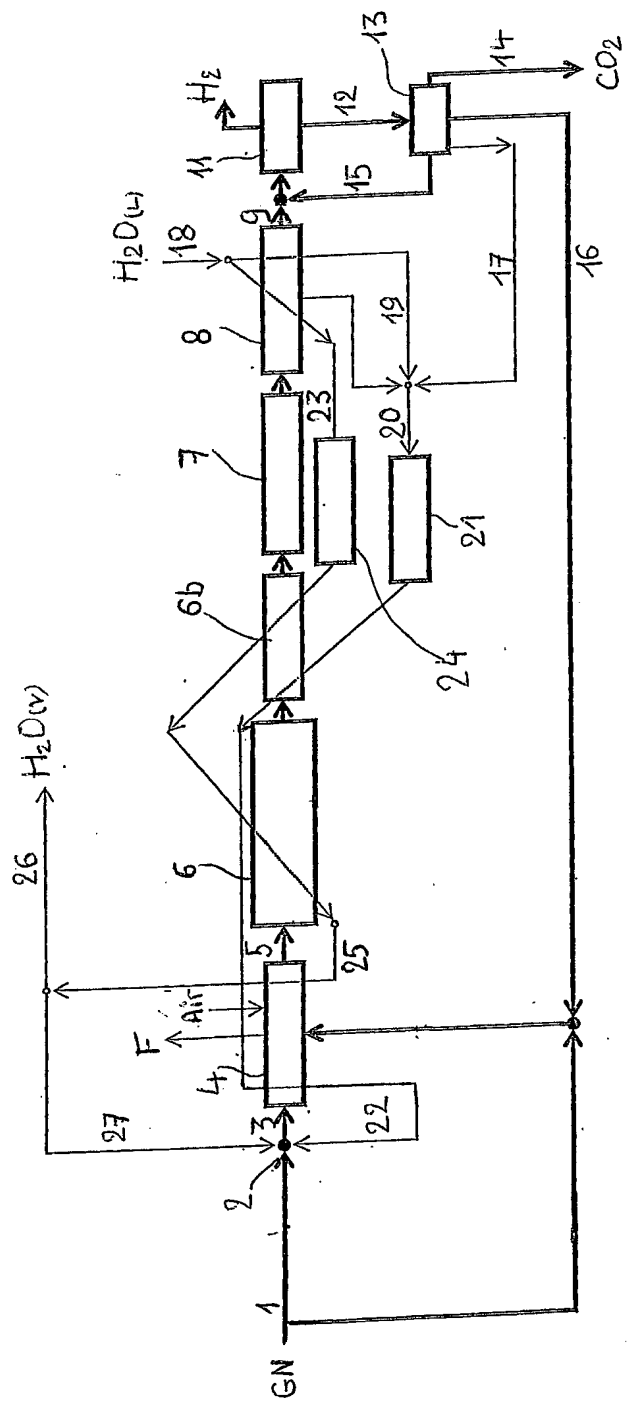
(xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend aussi des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

5 12. Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

10 13. Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le
15 pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.





2010-2011

2010-2011

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/FR2013/052613
International filing date:	31 October 2013 (31.10.2013)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: FR
	Number: 1262002
	Filing date: 13 December 2012 (13.12.2012)
Date of receipt at the International Bureau:	28 November 2013 (28.11.2013)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire :

CONAN, Philippe
L'air Liquide S.A.
75, Quai d'Orsay
F-75007 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 29 janvier 2014 (29.01.2014)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire S9400 DLN/JG	
Demande internationale n° PCT/FR2013/052613	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 octobre 2013 (31.10.2013)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne :

☐ le déposant
 ☐ l'inventeur
 ☒ le mandataire
 ☐ le représentant commun

Nom et adresse LE NARD, Danielle L'air Liquide S.A. 75, Quai d'Orsay F-75007 Paris FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone +(0)1 40 62 58 77	
	n° de télécopieur +(0)1 40 62 56 95	
	Address électronique danielle.le_nard@airliquide.com	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne :

☒ la personne
 ☒ le nom
 ☐ l'adresse
 ☐ la nationalité
 ☐ le domicile

Nom et adresse CONAN, Philippe L'air Liquide S.A. 75, Quai d'Orsay F-75007 Paris FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
	n° de téléphone +(0)1 40 62 58 77	
	n° de télécopieur +(0)1 40 62 56 95	
	Address électronique danielle.le_nard@airliquide.com ☐ Autorisation de recourir au courrier électronique	

3. Observations complémentaires, le cas échéant :

4. Une copie de cette notification a été envoyée

☒ à l'office récepteur ☐ à l'administration chargée de la recherche internationale ☐ [à l'] [aux] administration(s) indiquée(s) pour la recherche supplémentaire	☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international ☐ aux offices désignés concernés ☐ aux offices élus concernés ☐ autre destinataire :
---	---

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télécopieur +41 22 338 71 30	Fonctionnaire autorisé Mazoillier Auguste e-mail pt09.pct@wipo.int n° de téléphone +41 22 338 74 09
--	---

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	PCT/FR2013/052613
0-2	Date du dépôt international	31 Octobre 2013 (31.10.2013)
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	RO/FR
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.235 MT/FOP 20020701/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	S9400 DLN/JG
I	Titre de l'invention	Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE
II-5	Adresse :	75, Quai d'Orsay 75007 PARIS France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
II-8	n° de téléphone :	+ 33 (0)1 40 62 58 77
II-9	n° de télécopieur :	+ 33 (0)1 40 62 56 95
II-10	Courrier électronique :	danielle.LE_NARD@airliquide.com

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-1-3	Inventeur pour :	
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	DARDE, Arthur
III-1-5	Adresse :	32 boulevard Saint-Marcel 75005 PARIS France
III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-2-3	Inventeur pour :	
III-2-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	LECLERC, Mathieu
III-2-5	Adresse :	7 rue des Orteaux 75020 PARIS France
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MOREL, Thomas
III-3-5	Adresse :	58 rue Pierre Curie 94360 Bry sur Marne France
IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance	
	La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	LE NARD, Danielle
IV-1-2	Adresse :	L'AIR LIQUIDE S.A. 75, Quai d'Orsay 75007 PARIS France
IV-1-3	n° de téléphone :	+ (0) 1 40 62 58 77
IV-1-4	n° de télécopieur :	+ (0) 1 40 62 56 95
IV-1-5	Courrier électronique :	danielle.LE NARD@airliquide.com
V	DÉSIGNATIONS	
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.	
VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure	
VI-1-1	Date de dépôt	13 Decembre 2012 (13.12.2012)
VI-1-2	Numéro	1262002
VI-1-3	Pays	FR

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

VI-2	Demande de document de priorité L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures mentionnées ci-dessus sous la/les rubriques :	VI-1	
VI-3	Incorporation par renvoi : lorsqu'un élément de la demande internationale visé à l'article 11.1)iii) d) ou e) ou une partie de la description, des revendications ou des dessins visée à la règle 20.5.a) n'est pas contenu ailleurs dans cette demande internationale mais est intégralement contenu dans une demande antérieure dont la priorité est revendiquée à la date à laquelle un ou plusieurs des éléments visés à l'article 11.1)iii) ont été initialement reçus par l'office récepteur, cet élément ou cette partie est, sous réserve de la confirmation selon la règle 20.6, incorporé par renvoi dans cette demande internationale aux fins de la règle 20.6.		
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; référence à cette recherche		
VII-2-1	Date de dépôt	13 Decembre 2012 (13.12.2012)	
VII-2-2	Numéro de dépôt	1262002	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	FR	
VII-2-5	Les documents suivants sont à la disposition de l'administration chargée de la recherche internationale sous une forme et d'une manière qu'elle accepte et, en conséquence, le déposant n'a pas à les fournir (règle 12bis.1.f)):	Une copie des résultats de la recherche antérieure Une copie de la demande antérieure	
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	–	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	–	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	–	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	1	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	–	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IX	Bordereau	Nombre de feuilles	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	7	✓
IX-2	Description	17	✓
IX-3	Revendications	5	✓
IX-4	Abrégé	1	✓
IX-5	Dessins	1	✓
IX-7	TOTAL	31	
Eléments joints		Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-18	Support matériel PCT-SAFE	-	-
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé	Figure 1	
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	LE NARD, Danielle	
X-1-2	Nom du signataire	FR, L AIR LIQUIDE, Danielle LE NARD	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)	

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	31 Octobre 2013 (31.10.2013)
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--



La présente invention concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse (essentiellement H_2 , CO, mais aussi CO_2 , vapeur en excès, CH_4 résiduel et des impuretés); le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H_2 et CO_2 par conversion du CO à la vapeur; le gaz de synthèse enrichi est refroidi, les condensats de procédé sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO_2 qui est capturé dans une unité CPU de purification de CO_2 . Les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift sont utilisés dans le procédé pour produire de la vapeur impure alimentant le point de mélange; l'unité CPU produit aussi des condensats de CPU qui sont recyclés pour être traités conjointement avec les condensats de procédé.

**Procédé pour une production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures
utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une
production de vapeur**

5 La présente invention est relative à une production d'hydrogène avec capture de CO₂.

Plus précisément, elle concerne un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, en particulier reformage à la vapeur ainsi que
10 reformage autothermique, dans lequel on réalise un mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage, on génère un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, ainsi que de la vapeur en excès, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés; le gaz de synthèse produit est refroidi, enrichi en H₂
15 et CO₂ par conversion du CO à la vapeur (réaction de « shift »); le gaz de synthèse enrichi est refroidi par échange de chaleur indirect avec des fluides du procédé de sorte à produire un gaz de synthèse saturé en eau et des condensats de procédé qui sont séparés du gaz de synthèse pour être utilisés dans le procédé, le gaz de synthèse saturé étant traité par adsorption à modulation de pression pour produire de
20 l'hydrogène et un résiduaire gazeux contenant du CO₂ qui est capturé dans une unité de purification de CO₂.

Les condensats de procédé - c'est-à-dire les condensats issus du refroidissement du gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift – peuvent être utilisés dans le procédé lui-même selon deux modes.

- 25 • Le premier mode d'utilisation met en œuvre un stripeur de condensats; les condensats de procédé sont traités par entraînement à la vapeur dans une colonne appelée stripeur, la vapeur chargée en impuretés en résultant étant recyclée avec un complément de vapeur de haute pureté au point de mélange (en langue anglaise « mixing point ») des hydrocarbures avec la vapeur tandis que les condensats
30 purifiés sont utilisés pour produire de la vapeur de haute pureté via la chaudière de récupération de chaleur (en langue anglaise « waste heat boiler ») du procédé à la fois pour fournir le complément de vapeur pour le point de mélange et pour fournir de la vapeur d'export pure.

- Le second mode d'utilisation des condensats ne fait pas appel à l'entraînement à la vapeur des condensats ; les condensats de procédé sont mélangés avec de l'eau déminéralisée en appoint puis sont vaporisés puis surchauffés dans la chaudière de récupération de chaleur générant ainsi de la vapeur impure pour alimenter le point de mélange en vapeur de procédé ;
5
- selon une première variante dans laquelle on souhaite produire de la vapeur d'exportation de haute pureté, celle-ci est traitée dans un circuit – distinct du circuit de production de la vapeur impure - où de l'eau déminéralisée est vaporisée, puis la vapeur est chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé). Elle est envoyée pour partie en complément de vapeur au point de mélange et pour partie exportée ;
10
- selon une deuxième variante, mise en œuvre dans le cas où la vapeur d'exportation peut être de la vapeur impure, les condensats de procédé sont mélangés avec la totalité de l'eau déminéralisée, vaporisés conjointement dans la chaudière de récupération de chaleur, la vapeur étant chauffée, selon les cas surchauffée, par échange de chaleur avec des fluides chauds du procédé (ou associés au procédé) ; une partie de la vapeur impure générée est envoyée au point de mélange, la vapeur en excès est exportée.
15
20

Le terme « vapeur de haute pureté » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie de la vapeur contenant moins de 50 ppmv d'oxygène, 50 ppmv de dioxyde de carbone, 50 ppmv de méthanol, 50 ppmv d'amines et 50 ppmv d'ammoniac.

25 Le terme « condensats de procédés » tel qu'utilisé dans la description et dans les revendications signifie les condensats constitués par la phase aqueuse obtenue à partir du gaz de synthèse, lors de son refroidissement final à l'issue de l'étape de conversion (shift), et récupérée par séparation.

30 L'invention s'applique dans le cadre de procédés de reformage à la vapeur, notamment de reformage de méthane à la vapeur grâce à un catalyseur de reformage (en langue anglaise « steam methane reforming » ou SMR) ainsi que dans le cas de procédés couplant le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle des hydrocarbures (procédé de reformage autothermique ou ATR). Dans ce cas, les hydrocarbures sont

mélangés à de la vapeur, puis ils sont partiellement oxydés dans un brûleur produisant ainsi la chaleur nécessaire à la réaction de reformage en même temps qu'un gaz pauvre en hydrogène, ce premier gaz produit est ensuite reformé à la vapeur pour fournir davantage d'hydrogène et du monoxyde de carbone. Dans ces deux cas, le reformage à la vapeur est réalisé grâce à un catalyseur de reformage.

Les procédés de reformage à la vapeur ci-dessus sont utilisés pour produire des gaz de synthèse à partir des charges hydrocarbonées gazeuses, la réaction principale étant la réaction de reformage de méthane à la vapeur ; dans le cas de charges comprenant des hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone, le reformage est précédé d'un pré-reformage, lui aussi à la vapeur dont la fonction essentielle est de transformer les hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone en monoxyde de carbone, hydrogène et méthane. L'obtention de gaz de synthèse (appelé aussi syngas) représente généralement une première étape dans une production finale qui peut être une production d'hydrogène, de CO ou d'un mélange H₂/CO. En fonction de la charge à reformer, de la production finale recherchée et des conditions opératoires appliquées à cet effet, les gaz de synthèse peuvent présenter des compositions différentes, mais se présentent toujours sous la forme d'un mélange contenant principalement de l'hydrogène (H₂) et du monoxyde de carbone (CO) et en proportions moindres du dioxyde de carbone (CO₂), mais aussi du méthane (CH₄) n'ayant pas réagi, de la vapeur d'eau en excès et des traces de composés divers, impuretés initialement présentes mais aussi générées lors du reformage, et dues essentiellement à la présence du catalyseur.

Pour une production finale d'hydrogène essentiellement, le gaz de synthèse produit est ensuite traité dans au moins un réacteur où a lieu la réaction de conversion du CO, dit « réacteur de shift » dans lequel le monoxyde de carbone produit lors du reformage est, sous l'action de vapeur d'eau présente dans le gaz de synthèse et en présence d'un catalyseur approprié, essentiellement transformé en hydrogène supplémentaire et en dioxyde de carbone.

Un aspect essentiel des unités de production d'hydrogène est qu'elles présentent une intégration énergétique poussée permettant l'utilisation de la chaleur disponible dans les fluides chauds de l'unité, en particulier pour la production de vapeur, la préchauffe de réactifs ou la préchauffe d'air.

En effet, sortant du reformeur à très haute température comprise entre 800 et 950°C le gaz de synthèse doit être refroidi pour être ensuite transformé. C'est ainsi qu'il

subit un premier refroidissement jusqu'à une température inférieure à 400°C avant de pouvoir entrer dans un réacteur de shift ; le gaz de synthèse en sortie de réacteur de shift (ou du dernier réacteur de shift) subit de nouveau un refroidissement jusqu'à une température comprise entre 20 et 60°C, adaptée au traitement aval par adsorption et la
5 vapeur d'eau présente est partiellement condensée. Le gaz de synthèse saturé est séparé de la phase liquide résultant de la condensation qui constitue les « condensats de procédé ».

Ces condensats de procédé qui contiennent essentiellement de l'eau sont récupérés et réutilisés pour produire de la vapeur grâce à de la chaleur provenant du
10 procédé. Toute ou partie de la vapeur ainsi produite, dite vapeur procédé, est mélangée avec la charge destinée à produire le gaz de synthèse dans le reformeur. Cependant, les condensats de procédé contiennent aussi des impuretés dissoutes dans l'eau, ces impuretés dissoutes étaient pour certaines présentes dans les flux alimentant le reformeur, d'autres ont été produites lors du reformage, elles proviennent cependant
15 majoritairement de réactions dans le réacteur de shift, et sont imputables à la présence du catalyseur. Parmi les impuretés présentes dans les condensats de procédé, on trouve ainsi du dioxyde de carbone, du méthanol, de l'ammoniaque, des amines.

Ainsi qu'indiqué ci avant, en fonction du taux d'impuretés dans les condensats de procédé et des spécifications de qualité que la vapeur destinée à l'exportation doit
20 respecter, plusieurs modes d'utilisation de ces condensats de procédé impurs sont possibles.

L'invention concerne plus particulièrement les procédés selon lesquels les condensats de procédé ne sont pas purifiés avant vaporisation. Ainsi, ils sont uniquement désaérés, pompés, préchauffés, vaporisés puis envoyés au moins en partie
25 au point de mélange.

Un second aspect –essentiel lui-aussi- relatif aux installations de production d'hydrogène concerne la capture du CO₂ produit par ces installations. En effet, si dans les décennies précédentes, le dioxyde de carbone était simplement séparé de l'hydrogène et généralement envoyé à l'atmosphère, la mise en évidence du
30 réchauffement climatique et du rôle qu'il y joue a conduit à assurer la capture du CO₂ produit conjointement avec l'hydrogène.

Une installation de production d'hydrogène à échelle industrielle représente une source importante d'émissions de CO₂, et en améliorer à la fois la conception et le fonctionnement dans le but de réduire les émissions de CO₂ d'origine humaine dans

l'atmosphère est donc devenu critique pour les producteurs d'hydrogène. C'est pourquoi des procédés et des technologies ont été développés pour capturer le dioxyde de carbone afin à la fois de réduire les émissions de CO₂ et d'améliorer les installations de production d'hydrogène, en terme de coût et de performance.

5 Les émissions de dioxyde de carbone des installations de production d'hydrogène peuvent être réduites en utilisant plusieurs techniques de séparation différentes afin d'extraire le CO₂ contenu dans les fumées, le syngas ou les gaz résiduels issus du procédé. Le CO₂ ainsi capturé peut par la suite être comprimé, transporté et séquestré dans des stockages souterrains, utilisé pour la récupération
10 assistée du pétrole ou à des fins industrielles ou de consommation.

Les techniques mises au point pour la capture du dioxyde de carbone utilisent essentiellement les procédés cryogéniques, membranaires, d'adsorption ou d'absorption physique et/ou chimique ; le choix de la technologie dépend en particulier de la composition du gaz soumis à la capture, mais aussi des coûts de l'électricité, de la
15 vapeur, des coûts d'investissement et des taxes (carbone) appliquées.

L'hydrogène est largement utilisé industriellement et notamment par l'industrie du pétrole et du raffinage pour différents procédés. Lors du reformage à la vapeur, la charge d'hydrocarbures est une charge gazeuse, en général du gaz naturel ou un mélange d'hydrocarbures légers dont le constituant principal est le méthane. Dans la
20 suite de la description, dans un objectif de simplicité, on citera l'exemple du gaz naturel (GN). La charge d'alimentation subit en général un prétraitement destiné à éliminer les sulfures présents pour ne pas empoisonner les catalyseurs qui seront utilisés lors du reformage. La réaction de reformage fortement endothermique se produit à température et pression élevées (800 à 950°C et 13,5 à 55 bara). La chaleur nécessaire à la réaction
25 de reformage du méthane est fournie:

- dans le cas d'un reformage de type reformage de méthane à la vapeur (SMR) par la combustion de gaz combustible - gaz naturel d'alimentation et gaz résiduel du procédé (en général issu d'un gaz résiduel de PSA) essentiellement – avec de l'air dans la zone de combustion produisant ainsi des fumées à température très
30 élevée ;
- dans le cas d'un reformage auto thermique (ATR) par l'oxydation partielle de la charge d'alimentation -dans ce cas le gaz résiduel de PSA est classiquement brûlé pour produire de la vapeur dans une chaudière dédiée.

Le syngas résultant du reformage est lui aussi très chaud, et une partie de la chaleur disponible est utilisée pour chauffer de l'eau de chaudière (appelée en langue anglaise waste heat boiler) afin de produire de la vapeur.

5 Le syngas refroidi une première fois peut être envoyé à un réacteur pour produire de l'hydrogène additionnel à partir de la conversion en présence d'eau du CO en CO₂. Ce réacteur est dit « réacteur de shift » (aussi identifié en tant que réacteur WGS, abréviation de l'expression anglaise water gas shift). Suite à cette étape du procédé, la teneur en CO₂ du syngas en aval du réacteur WGS augmente, conjointement avec sa teneur en H₂.

10 Le syngas enrichi en H₂ et CO₂ (et appauvri en CO) est le plus souvent traité par adsorption à pression modulée dans une unité PSA H₂ pour produire un flux gazeux d'hydrogène sensiblement pur.

En même temps que de l'hydrogène presque pur, l'unité PSA H₂ produit un résiduaire de PSA (PSA off gas en langue anglaise) qui contient le CO₂ contenu dans le gaz de synthèse alimentant l'unité PSA, ainsi que le méthane n'ayant pas réagi lors du reformage, du CO n'ayant pas réagi lors de l'étape de conversion et une partie de l'hydrogène alimentant l'unité PSA. En raison de la présence de gaz à forts pouvoirs calorifiques (méthane, monoxyde de carbone et hydrogène), le résiduaire de PSA est habituellement envoyé en tant que combustible vers les brûleurs du SMR ou de la chaudière dédiée dans le cas d'un ATR.

20 Le résiduaire de PSA est le courant gazeux le plus riche en CO₂ du procédé décrit ci-avant (typiquement 40-55% en l'absence de capture en amont) ; le résiduaire est disponible à une pression inférieure à 2bara. Grace à cette teneur relativement élevée en CO₂, la solution de la capture de CO₂ par voie cryogénique peut être appliquée au résiduaire de PSA.

25 La capture de CO₂ par voie cryogénique (CPU) fait appel à la condensation partielle et/ou à la distillation du CO₂ contenu dans le flux gazeux riche en CO₂ dans une unité de purification cryogénique (CPU pour « cryogenic purification unit » en langue anglaise). A noter que la condensation partielle s'effectuant sous pression, la littérature fait aussi référence à la dualité purification/compression en remplacement de la dualité purification/cryogénie pour la même abréviation CPU, et la même opération. Le gaz, après séchage et compression jusqu'à une pression comprise entre 20 et 100 bara, est refroidi jusqu'à une température proche de celle du point triple du CO₂ (environ -56°C). Dans ces conditions de température et de pression, il va se condenser partiellement, la

phase liquide étant particulièrement enrichie en CO_2 et la phase gazeuse en gaz incondensables. Le liquide obtenu peut ensuite être distillé pour atteindre des puretés en CO_2 supérieures à 99%.

Un procédé de capture de CO_2 par CPU - appliqué au résiduaire du PSA -
5 fonctionne selon le schéma suivant : le flux gazeux de résiduaire est comprimé et séché de sorte que sa pression soit comprise entre 20 et 100 bara environ, puis il subit une ou plusieurs étapes successives de condensation/séparation dans l'unité CPU pour produire un flux liquide enrichi en CO_2 et un flux gazeux (résiduaire de capture) enrichi en hydrogène et en autres constituants plus légers que le CO_2 et donc incondensables
10 dans les conditions opératoires, notamment CH_4 , H_2 et CO . Les étapes de condensation/séparation peuvent être complétées par des étapes de séparation membranaires.

Lors de l'étape de compression précédant l'étape de séchage, l'eau contenue dans le résiduaire gazeux va partiellement se condenser avec une partie des impuretés
15 contenues dans le gaz solubles dans l'eau. La pression lors de l'étape de séchage est comprise entre 1 et 50 bara, la pression des condensats formés est par conséquent comprise entre 1 et 50 bara environ. Formés dans l'unité CPU, ils sont dans la description et dans les revendications désignés comme « condensats CPU ». Les condensats CPU sont séparés préalablement à la séparation/condensation du CO_2 et
20 sont évacués en tant qu'eaux usées vers une station de traitement qui peut être une station de traitement des eaux usées du site industriel où est installée la CPU, mais sera plus souvent une station de traitement dédiée ; en l'absence de station de traitement des eaux usées disponible pour traiter ces condensats supplémentaires, ou si la station déjà présente n'est pas apte à traiter les condensats de la CPU en raison de leur . En
25 particulier, la présence de méthanol dans les condensats de CPU est très gênante, car c'est un puissant bactéricide qui limite voire rend impossible un traitement par dégradation bactérienne communément utilisé pour le traitement des eaux usées. Une installation de traitement de ce type de condensats est relativement coûteuse car difficile à mettre en œuvre, particulièrement du fait de la présence dans les condensats de
30 méthanol.

Il est donc souhaitable d'employer une technique pour traiter ces condensats plus économique et surtout moins sensible à la teneur en méthanol. La solution selon l'invention consiste à intégrer le traitement des condensats en provenance de la CPU au procédé de production d'hydrogène ; plus précisément, il s'agira selon l'invention

d'associer le traitement des condensats de CPU à celui des condensats de procédé issus du refroidissement du gaz de synthèse tel que décrit ci-avant.

Cette solution, intégrée au procédé, présente en outre des adaptations et des variantes avantageuses suivant les situations, c'est ainsi que :

- 5 • le nombre total d'équipements de traitement de condensats n'est pas augmenté - pas d'équipement pour le traitement des condensats de CPU avant évacuation- les couts d'investissement sont donc réduits ainsi que l'empreinte au sol de l'installation ;
- les condensats de la CPU étant recyclés vers la zone de reformage, on diminue
10 d'autant l'appoint en eau déminéralisée requise par l'unité de production d'hydrogène ;
- les composés présents dans les condensats et pouvant être incorporées à la charge sont envoyés avec la vapeur au reformage. Ils sont alors éliminés et participent à la production d'hydrogène.

15 Pour cela, l'invention a pour objet principal un procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins les étapes de

- a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge
20 d'alimentation du reformage,
- b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),
- 25 c) premier refroidissement du gaz de synthèse,
- d) génération d'un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c),
- e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H_2 et CO_2 issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température
30 ambiante, au moins inférieure à $60^\circ C$ et de préférence inférieure ou égale à $40^\circ C$, de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,
- f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),
- g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de

sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une unité CPU produisant au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé seuls ou en mélange avec de l'eau déminéralisée d'appoint, comprenant au moins les étapes de :

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 détendus dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C,

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des étapes production de vapeur destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de la vapeur restante pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

De la sorte, les impuretés résiduelles présentes dans les condensats C2 de la CPU sont mélangées dans la vapeur avec celles des condensats C1 de procédé, et sont valorisées en tant que charge de reformage.

Conformément à d'autres caractéristiques avantageuses de l'invention, celle-ci peut présenter une ou plusieurs des variantes qui sont décrites ci-après.

En fonction de leur pression et de leur température, les condensats C2 issus de la CPU sont ajoutés aux condensats de procédé C1 en amont de la vaporisation des condensats, en différentes localisations, après avoir subi si besoin des étapes de chauffage et/ou de pompage et/ou de désaération, via les moyens de pompage, de chauffage ou de désaération des condensats C1 de procédé ou via des moyens dédiés. En effet, la pression des condensats C2 dépend de la pression du gaz traité par la CPU. C'est ainsi que, avantageusement :

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers ; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité ; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2;

- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation; que le désaérateur, la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés à la pression des condensats C1 après détente de ces derniers et mélangés avec les condensats C1 en amont du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que le désaérateur la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 ; qu'il s'avère nécessaire de désaérer les condensats C2 ; mais que la température des condensats C2 est trop faible pour assurer le bon fonctionnement de l'unité;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers mais inférieure à la pression opératoire de l'échangeur de préchauffe ou de vaporisation ; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval du désaérateur ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 avant le pompage de ces derniers; que la pompe de condensats C1 et l'échangeur de préchauffe des condensats C1 sont en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;

- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de la pompe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que l'échangeur de préchauffe des condensats C1 est en mesure de traiter le débit supplémentaire de condensats C2 et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 sont à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression supérieure ou égale à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2;
- les condensats C2 peuvent être pompés, préchauffés et mélangés avec les condensats C1 en aval de l'échangeur de préchauffe des condensats C1 ; cette

variante est utilisée de préférence lorsque les condensats C2 provenant de l'unité CPU sont à une pression inférieure à celle des condensats C1 après le pompage de ces derniers; que les condensats C2 ne sont pas à une température suffisante pour le bon fonctionnement de l'unité et qu'il ne s'avère pas nécessaire de désaérer les condensats C2.

Selon une variante avantageuse du procédé, lorsqu'une colonne de lavage à l'eau - fonctionnant à une pression comprise entre 1 et 100 bara - est utilisée pour laver le courant résiduaire gazeux du PSA, on pourra récupérer en bas de cette colonne le liquide chargé en impuretés et le recycler avec les condensats C2 de la CPU dans le circuit de vaporisation des condensats C1. Cette étape de lavage à l'eau du résiduaire gazeux du PSA est ajoutée en particulier lorsqu'un abattement élevé du méthanol et de l'ammoniac est souhaitable dans la CPU.

Si l'on requiert une haute pureté sur la vapeur d'exportation, l'eau déminéralisée n'est pas mélangée en totalité avec les condensats C1 et C2, et la vapeur d'exportation est intégralement produite à partir d'eau déminéralisée dans un circuit dédié, tandis qu'au moins une partie de la vapeur destinée au point de mélange est produite dans un circuit distinct du circuit de vapeur haute pureté, à partir des condensats C1 et C2.

Si une basse pureté sur la vapeur d'exportation est suffisante, la totalité de l'eau déminéralisée est mélangée aux condensats C1 et C2, de sorte que la vapeur d'exportation comme la vapeur destinée au point de mélange soient produites à partir du mélange des condensats C1, des condensats C2 et de l'eau déminéralisée.

Selon au autre aspect de cette invention, celle-ci concerne une installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

(ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

(iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂ produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire
5 un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

(vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi)
10 et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

(viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

15 ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

(ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

20 (xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

(xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

25 (xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de vapeur impure,

(xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

30 ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

(xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de préférence entre 220 et 280°C de sorte à produire un courant de vapeur,

5 (xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend en outre des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

10 Avantageusement, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend aussi des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les
15 condensats C1.

 Selon une autre variante, l'installation pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, pour la capture de dioxyde de carbone et pour la production de vapeur comprend des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les
20 condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.

 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Un mode de réalisation de l'invention y est représenté sur la
25 figure unique, et décrit ci-après à titre d'exemple non limitatif.

 La figure présente ainsi un schéma d'un procédé de production d'hydrogène selon l'invention avec productions séparées de vapeurs de qualités distinctes dans deux circuits distincts.

 Un flux **1** de gaz naturel (GN) est envoyé vers le point de mélange **2** pour y être
30 mélangé avec deux flux de vapeur d'eau **22** et **27** produits dans le procédé. Le mode de production de ces deux flux de vapeur sera décrit par la suite. Le flux **3** résultant du mélange constitue la charge alimentant un module **4** de reformage de méthane à la vapeur (SMR), le gaz produit **5** est un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène H₂ et du CO, mais aussi du CO₂, du CH₄, de l'eau et des impuretés ; le gaz

5 est refroidi par échange de chaleur avec de l'eau, d'abord dans la chaudière **6** de récupération de chaleur où l'eau est vaporisée puis via un module de refroidissement **6b** comprenant deux échangeurs de chaleur en parallèle puis alimente le module **7** de conversion, produisant ainsi un gaz de synthèse enrichi en H_2 et en CO_2 et appauvri en **5** CO par rapport au gaz **5** produit par reformage, et contenant en outre des impuretés supplémentaires générées lors de la conversion –de l'ordre de 65 à 85% de H_2 , 11 à 22% de CO_2 , 0.5 à 6% de CO non converti et 3 à 10% de CH_4 .

Le gaz de synthèse est alors refroidi en **8** par échange de chaleur contre de l'eau en particulier contre de l'eau déminéralisée **18** jusqu'à une température inférieure ou égale à 60°C plus généralement inférieure ou égale à 40°C, permettant la condensation partielle de l'eau présente dans le gaz de synthèse ainsi que de certaines impuretés condensables. Le gaz de synthèse saturé **9** est séparé de la fraction liquide **10** constituée des condensats C1 de procédé impurs (c'est-à-dire chargés en impuretés entraînées avec l'eau).

Le gaz de synthèse **9** est ensuite envoyé en **11** dans l'unité PSA H_2 laquelle produit au moins un courant gazeux d'hydrogène à haute pureté (supérieure à 99%), ainsi qu'un gaz résiduaire **12** qui contient quant à lui tout le dioxyde de carbone, la très grande majorité du méthane et du monoxyde de carbone non convertis, une grande partie de l'azote et de l'hydrogène dont la quantité dépend du rendement du PSA H_2 .

Le gaz résiduaire **12** est envoyé en **13** à une unité CPU pour la séparation du CO_2 , l'unité CPU produisant au moins un courant **14** de CO_2 , un courant gazeux **15** riche en hydrogène H_2 qui est recyclé pour alimenter le PSA H_2 afin de valoriser l'hydrogène contenu et d'améliorer ainsi le rendement hydrogène global de l'installation, un courant **16** d'incondensables comprenant du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone non condensé, de l'azote et de l'eau, constituant le résiduaire de CPU qui est recyclé en tant que combustible de reformage vers le module de reformage **4**, ainsi qu'un courant liquide **17** constitué par les condensats C2 de CPU ; produits dans l'unité CPU, au moins en partie au stade de compression/ séchage qui précède la première étape de condensation du CO_2 , ces condensats de CPU (condensats C2) contiennent majoritairement de l'eau ainsi que des impuretés dissoutes comme du méthanol, de l'ammoniaque, des amines. En application du procédé de l'invention, les condensats C2 sont recyclés pour être traités avec les condensats C1 de procédé.

Plus précisément, le courant **10** des condensats de procédé C1, le courant **17** des condensats C2 de CPU et un courant d'eau supplémentaire **19** prélevé sur l'apport extérieur d'eau déminéralisé **18** et chauffé par échange de chaleur avec le gaz de synthèse dans l'échangeur de chaleur **8** sont réunis pour former un courant **20** contenant de l'eau et les impuretés contenues dans les deux courants de condensats C1 et C2. Le courant résultant **20** est traité dans le désaérateur **21** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans un des deux échangeurs de chaleur du module de refroidissement du gaz de synthèse **6b** et vaporisé contre les fumées **F** dans la zone de convection du module de reformage **4** formant ainsi le courant de vapeur impure **22**. Cette vapeur impure contenant les impuretés contenues dans les condensats C1 et C2 alimente le point de mélange **2**.

A côté de ce circuit de production de vapeur sale, le procédé de la figure met à disposition de la vapeur surchauffée de haute pureté pour les besoins propres du procédé et pour la production de vapeur d'exportation $H_2O(v)$. Ce second circuit de production de vapeur, différencié du circuit de vapeur impure fonctionne de la manière suivante. La deuxième partie **23** d'eau prélevée sur l'apport extérieur d'eau déminéralisée **18**, est chauffée contre le gaz de synthèse dans l'échangeur **8**, traité dans le désaérateur **24** puis chauffé par échange de chaleur contre le gaz de synthèse dans le deuxième échangeur de chaleur du module **6b**, vaporisé dans la chaudière **6** formant ainsi le courant de vapeur **25**. Ce courant de vapeur de haute pureté traverse la zone de convection du reformeur où elle récupère un supplément de chaleur à partir des fumées **F**, elle est séparée en deux parties, l'une d'elles constitue la vapeur de haute pureté surchauffée d'export **26**, la seconde forme le flux de vapeur **27** envoyé au point de mélange **2**.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur,
5 comprenant au moins les étapes de

a) mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

b) génération par reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde
10 de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

c) premier refroidissement du gaz de synthèse,

d) génération, par conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'étape c) d'un gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂,

15 e) refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂ issu de l'étape d) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

f) séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de e),

20 g) traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape f) dans une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée, de sorte à produire un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

h) traitement du courant résiduaire gazeux de PSA issu de l'étape g) dans une
25 unité CPU produisant au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des étapes de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du procédé comprenant au moins les étapes de

k1) détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de
30 préférence entre 1 et 2 bara,

k2) passage des condensats C1 dans un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

k3) pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

k4) préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

k5) vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C de sorte à produire un courant de
5 vapeur impure,

k6) recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,
ainsi que des étapes production de vapeur de haute pureté destinée à l'exportation comprenant au moins les étapes de :

10 v1) alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

v2) préchauffage de l'eau,

v3) vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de chaleur de sorte à produire un
15 courant de vapeur,

v4) recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

v5) mise à disposition de vapeur pour l'exportation,
caractérisé en ce que l'étape de traitement h) produit en outre au moins un courant de
20 condensats C2, et les condensats C2 sont récupérés et recyclés dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation des condensats C1.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

25 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 avant la désaération des condensats C1,

4. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la
30 désaération mais avant le pompage des condensats C1,

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après la désaération et le pompage mais avant le préchauffage des condensats C1,

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

5 7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les condensats C2 –ayant été pompés préalablement si besoin- sont préchauffés puis mélangés avec les condensats C1 après le préchauffage des condensats C1,

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un lavage à l'eau étant réalisé sur le courant résiduaire gazeux du PSA, le courant liquide chargé en impuretés produit est recyclé dans le procédé en amont de l'étape k5) de vaporisation
10 des condensats C1,

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel seule une partie de l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel toute l'eau déminéralisée de l'étape v1) est mélangée avec les condensats C1.

15 11. Installation de production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, associé à une capture de dioxyde de carbone et à une production de vapeur, comprenant au moins :

(i) des moyens de mélange des hydrocarbures à reformer avec de la vapeur pour produire la charge d'alimentation du reformage,

20 (ii) un reformeur pour le reformage d'un gaz de synthèse comprenant essentiellement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone ainsi que de la vapeur en excès, du dioxyde de carbone, du méthane résiduel, de l'eau et des impuretés à partir du mélange issu de l'étape a),

(iii) au moins un échangeur de chaleur pour refroidir le gaz de synthèse,

25 (iv) au moins un réacteur de shift pour la conversion à la vapeur du CO contenu dans le gaz de synthèse refroidi issu de l'échangeur (iii),

(v) au moins un échangeur de chaleur pour le refroidissement du gaz de synthèse enrichi en H₂ et CO₂ produit par le réacteur de shift (iv) par échange de chaleur indirect jusqu'à une température de l'ordre de la température ambiante, au moins
30 inférieure ou égale à 60°C, de préférence inférieure ou égale à 40°C de sorte à produire un gaz de synthèse saturé et des condensats C1,

(vi) un séparateur pour la séparation des condensats C1 d'avec le gaz de synthèse saturé issu de l'échangeur (v),

(vii) une unité de purification d'hydrogène par adsorption à pression modulée pour le traitement du gaz de synthèse issu directement ou indirectement de l'étape (vi) et la production d'un courant d'hydrogène d'une pureté d'au moins 99 % et un courant résiduaire gazeux contenant au moins 40% de CO₂,

- 5 (viii) une unité CPU pour le traitement du courant résiduaire gazeux de PSA produit par l'unité PSA (vii) et la production d'au moins un courant de CO₂ purifié et au moins un courant d'incondensables,

ainsi que des moyens de traitement de tout ou partie des condensats C1 issus du séparateur (vi) et comprenant au moins

- 10 (ix) une vanne de détente des condensats C1 à une pression comprise entre 1 et 5 bara, de préférence entre 1 et 2 bara,

(x) un désaérateur afin d'éliminer une part des gaz dissous dans les condensats C1

(xi) une pompe pour le pompage des condensats C1 à une pression comprise entre 15 et 90 bara, de préférence entre 25 et 70 bara,

- 15 (xii) un échangeur de chaleur pour le préchauffage des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 150 et 290°C, de préférence entre 200 et 280°C.

(xiii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation des condensats C1 sous pression à une température comprise entre 200 et 300°C, de préférence entre 220 et 290°C

- 20 de sorte à produire un courant de vapeur impure,

(xiv) des moyens de recyclage de la vapeur impure à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

ainsi que des moyens de production de vapeur destinée à l'exportation comprenant un circuit de production de vapeur, ainsi qu'au moins :

- 25 (xv) des moyens d'alimentation d'un circuit de vapeur associé au procédé par de l'eau déminéralisée seule ou mélangée avec les condensats C1,

(xvi) un échangeur de chaleur pour le préchauffage de l'eau,

(xvii) un échangeur de chaleur pour la vaporisation de l'eau préchauffée contre le gaz de synthèse provenant du reformage dans une chaudière de récupération de

- 30 chaleur de sorte à produire un courant de vapeur,

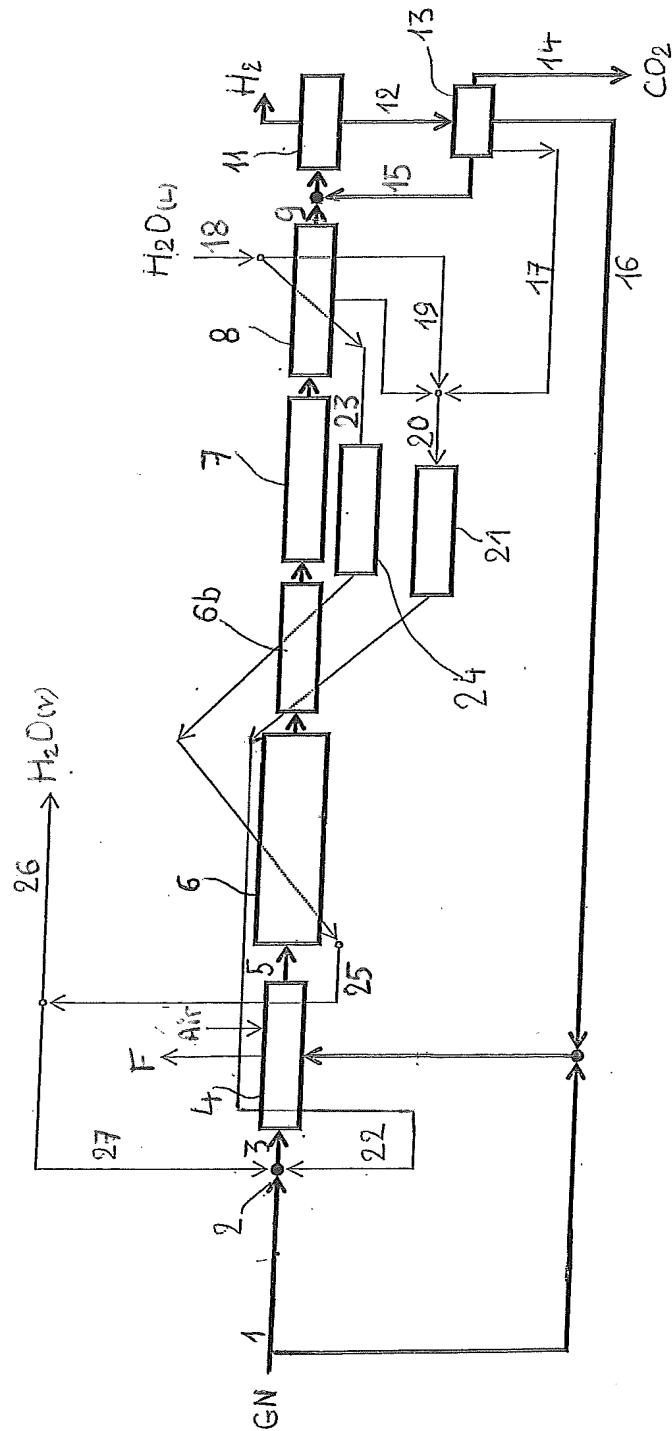
(xviii) des moyens de recyclage d'une partie de la vapeur à l'étape a) pour être mélangée avec les hydrocarbures à reformer,

(xix) des moyens de mise à disposition de vapeur pour l'exportation,

caractérisé en ce que l'unité CPU produisant en outre au moins un courant de condensats C2, l'installation comprend aussi des moyens de récupération et de recyclage des condensats C2 pour être traités conjointement avec les condensats C1.

5 **12.** Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de mélange des condensats C2 avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le pompage des condensats C2 préalablement à leur mélange avec les condensats C1.

10 **13.** Installation selon la revendication 11 pour la production d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures utilisant de la vapeur, la capture de dioxyde de carbone et la production de vapeur comprenant des moyens de préchauffage des condensats C2, des moyens de mélange des condensats C2 préchauffés avec les condensats C1 placés avant le désaérateur des condensats C1, ainsi que si besoin une pompe pour le
15 pompage des condensats C2 préalablement à leur préchauffage et leur mélange avec les condensats C1.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B3/48 C01B3/56
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

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, API Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/230359 A1 (GUVELIOGLU GALIP HAKAN [US] ET AL) 17 September 2009 (2009-09-17) paragraph [0043] - paragraph [0059] paragraph [0090]; figure 1 -----	1,11
A	FR 2 961 802 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 30 December 2011 (2011-12-30) page 5, line 24 - page 7, line 31; figures -----	1,11
A	WO 2006/097703 A1 (WEEDON GEOFFREY GERALD [TT]; TORGERSEN BJARNE [NO]) 21 September 2006 (2006-09-21) page 20, line 21 - page 40, line 15; figures 1-3 -----	1,11
A	US 2011/146991 A1 (PALAMARA JOHN EUGENE [US] ET AL) 23 June 2011 (2011-06-23) the whole document -----	1,11
-/--		



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

13 January 2014

Date of mailing of the international search report

20/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052613

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 May 2006 (2006-05-26) figure 1 -----	1,11
A	US 2010/104499 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 29 April 2010 (2010-04-29) paragraph [0006] - paragraph [0014] -----	1,11
A	US 2011/085967 A1 (RAYBOLD TROY MICHAEL [US] ET AL) 14 April 2011 (2011-04-14) figure 1 -----	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009230359	A1	17-09-2009	CA 2657669 A1 17-09-2009
			CN 101538014 A 23-09-2009
			US 2009230359 A1 17-09-2009

FR 2961802	A1	30-12-2011	NONE

WO 2006097703	A1	21-09-2006	EP 1858803 A1 28-11-2007
			US 2009117024 A1 07-05-2009
			WO 2006097703 A1 21-09-2006

US 2011146991	A1	23-06-2011	CA 2725345 A1 18-06-2011
			CA 2798506 A1 18-06-2011
			CN 102128019 A 20-07-2011
			US 2011146991 A1 23-06-2011
			US 2012294783 A1 22-11-2012

WO 2006054008	A1	26-05-2006	CA 2587416 A1 26-05-2006
			CN 101098826 A 02-01-2008
			EP 1814819 A1 08-08-2007
			FR 2877939 A1 19-05-2006
			JP 4927749 B2 09-05-2012
			JP 2008520524 A 19-06-2008
			US 2009298957 A1 03-12-2009
			WO 2006054008 A1 26-05-2006

US 2010104499	A1	29-04-2010	NONE

US 2011085967	A1	14-04-2011	US 2011085967 A1 14-04-2011
			WO 2011046680 A1 21-04-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052613

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B3/48 C01B3/56
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

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, API Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/230359 A1 (GUVELIOGLU GALIP HAKAN [US] ET AL) 17 septembre 2009 (2009-09-17) alinéa [0043] - alinéa [0059] alinéa [0090]; figure 1 -----	1,11
A	FR 2 961 802 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 30 décembre 2011 (2011-12-30) page 5, ligne 24 - page 7, ligne 31; figures -----	1,11
A	WO 2006/097703 A1 (WEEDON GEOFFREY GERALD [TT]; TORGERSEN BJARNE [NO]) 21 septembre 2006 (2006-09-21) page 20, ligne 21 - page 40, ligne 15; figures 1-3 ----- -/--	1,11



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



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

13 janvier 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/01/2014

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

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, Wim

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2011/146991 A1 (PALAMARA JOHN EUGENE [US] ET AL) 23 juin 2011 (2011-06-23) le document en entier -----	1,11
A	WO 2006/054008 A1 (PROCEDES GEORGES CLAUDE EIL DE [FR]; GAUTHIER PIERR-ROBERT [FR]; POLST) 26 mai 2006 (2006-05-26) figure 1 -----	1,11
A	US 2010/104499 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 29 avril 2010 (2010-04-29) alinéa [0006] - alinéa [0014] -----	1,11
A	US 2011/085967 A1 (RAYBOLD TROY MICHAEL [US] ET AL) 14 avril 2011 (2011-04-14) figure 1 -----	1,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052613

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2009230359	A1	17-09-2009	CA 2657669	A1	17-09-2009
			CN 101538014	A	23-09-2009
			US 2009230359	A1	17-09-2009

FR 2961802	A1	30-12-2011	AUCUN		

WO 2006097703	A1	21-09-2006	EP 1858803	A1	28-11-2007
			US 2009117024	A1	07-05-2009
			WO 2006097703	A1	21-09-2006

US 2011146991	A1	23-06-2011	CA 2725345	A1	18-06-2011
			CA 2798506	A1	18-06-2011
			CN 102128019	A	20-07-2011
			US 2011146991	A1	23-06-2011
			US 2012294783	A1	22-11-2012

WO 2006054008	A1	26-05-2006	CA 2587416	A1	26-05-2006
			CN 101098826	A	02-01-2008
			EP 1814819	A1	08-08-2007
			FR 2877939	A1	19-05-2006
			JP 4927749	B2	09-05-2012
			JP 2008520524	A	19-06-2008
			US 2009298957	A1	03-12-2009
			WO 2006054008	A1	26-05-2006

US 2010104499	A1	29-04-2010	AUCUN		

US 2011085967	A1	14-04-2011	US 2011085967	A1	14-04-2011
			WO 2011046680	A1	21-04-2011

Document code: WFEE

United States Patent and Trademark Office
Sales Receipt for Accounting Date: 08/06/2015

IEVANS	ADJ #00000001	Mailroom Dt: 06/10/2015		
	Seq No: 3632	Sales Acctg Dt: 06/11/2015	011375	14651122
	02 FC : 1632	600.00 CR		

Document code: WFEE

United States Patent and Trademark Office
Sales Receipt for Accounting Date: 08/06/2015

IEVANS	SALE	#00000002	Mailroom Dt:	06/10/2015	011375	14651122
		01	FC : 1642	480.00	DA	

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 14/651,122	Filing Date 06/10/2015	☐ To be Mailed
---	---	----------------------------------	---------------------------------------

ENTITY: ☒ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED – PART I

FOR	NUMBER FILED (Column 1)	NUMBER EXTRA (Column 2)	RATE (\$)	FEE (\$)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (l), or (m))	N/A	N/A	N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X \$ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X \$ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is \$310 (\$155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).			
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))				
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT	(Column 1)	(Column 2)	(Column 3)	HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE (\$)	ADDITIONAL FEE (\$)
	06/10/2015	CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT					
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 13	Minus	** 20	= 0	X \$80 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	***3	= 0	X \$420 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
TOTAL ADD'L FEE							0
AMENDMENT	(Column 1)	(Column 2)	(Column 3)	HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	PRESENT EXTRA	RATE (\$)	ADDITIONAL FEE (\$)
		CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT					
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	X \$ =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	X \$ =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
TOTAL ADD'L FEE							

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

SLIE
/FELICIA R. FARMER/

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.