



MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR

IGC Document 155/09/E
Traduit par l'AFGC en 2015

EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION AISBL



AVENUE DES ARTS 3-5 • B-1210 BRUSSELS
Tel : +32 2 217 70 98 • Fax: +32 2 219 85 14
E-mail : info@eiga.eu • Internet : <http://www.eiga.eu>



MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR

PREPARE PAR :

Amro FARID	AIR LIQUIDE
Jean GALLARDA	AIR LIQUIDE
Bernard MINEUR	AIR LIQUIDE
Stephen BRADLEY	AIR PRODUCTS
Wolfgang OTT	LINDE
Manfred IBLER	LINDE

Déclaration

Toutes les publications techniques éditées par EIGA ou sous son égide, et notamment ses codes de bonne pratique, les guides de procédures en matière de sécurité et toutes autres informations techniques contenues dans ces publications ont été élaborées avec le plus grand soin et établies avec les connaissances acquises des membres de EIGA ou de tiers à la date de leur publication. Elles n'ont la valeur juridique que de simples recommandations que les membres de EIGA ou les tiers ne sont pas tenus contractuellement de respecter: Elles ne peuvent faire l'objet vis-à-vis de quiconque, d'aucune garantie de la part d'EIGA.

EIGA n'a ni le pouvoir, ni les moyens de vérifier que les codes de bonne pratique et les guides de procédures sont effectivement et correctement interprétés et appliqués par l'utilisateur qui engage seul sa responsabilité à cet égard.

En conséquence, EIGA ne saurait en aucun cas être tenu pour responsable vis-à-vis de quiconque, de l'application par ses membres ou par toute autre personne, de ses codes de bonne pratique et guides de procédure.

Les publications d'EIGA font l'objet de révisions périodiques et il appartient aux utilisateurs de se procurer la dernière édition.

Table des matières

1. Introduction	1
2. Domaine d'application et objectifs	1
3. Définitions	1
4. Production d'hydrogène avec reformeur de méthane à la vapeur.....	1
4.1. Le processus de reformage du méthane à la vapeur.....	1
4.2. Processus de reformage du méthane à la vapeur : Avantages et impacts sur l'environnement 2	2
5. Meilleures techniques disponibles existantes.....	4
5.1. Faible excès d'air.....	4
5.2. Techniques du système de management de l'efficacité énergétique	4
6. MTD additionnelles pour traiter des émissions dans l'atmosphère	4
6.1. Brûleur bas NOx	4
6.2. Utilisation de gaz de retour sans soufre	5
6.3. Surveillance de l'O ₂ et/ou du CO	6
6.4. Rationalisation du schéma de surveillance intégrée	6
7. Méthodologie générale de réduction de bruit	7
8. Efficacité énergétique	8
8.1. Ratio minimal Vapeur/Carbone & mesurages associés	8
8.2. Préchauffage de l'air.....	9
9. Rejets dans l'eau	10
9.1. Stratégie de générale de gestion des eaux usées	10
9.2. Purge des chaudières.....	11
9.3. Purge d'eau de refroidissement.....	12
10. Autres rejets	12
10.1. Déchets solides.....	13
11. Système de gestion de l'environnement	14
12. Références.	15



1. Introduction

Cette publication d'EIGA est un guide pour les membres de l'EIGA et spécifiquement pour les directeurs d'usines, les directeurs techniques et les spécialistes environnement des sociétés ; concernant les **meilleures techniques disponibles** (MTD) pour la production d'hydrogène par le reformage de méthane à la vapeur. Elle représente la contribution de l'EIGA aux BREF sur les raffineries [1] (Best available techniques reference document) organisés par un service de la commission européenne : le bureau Européen de l'IPPC [2]

2. Domaine d'application et objectifs

Ce document traite des recommandations pour la conformité avec la Directive 2008/1 CE [2] relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution et des BREF associés. Les principaux objectifs sont :

- De contribuer à tous les aspects du document de référence du Bureau Européen IPPC concernant les raffineries de pétrole et de gaz [1] qui traitent spécifiquement à la production d'hydrogène (>10000Nm³/h).
- De proposer des techniques considérées comme « les meilleures disponibles » pour la production d'hydrogène en raffineries.
- De documenter les données qui confirment les conclusions sur les « Meilleures Technologies Disponibles »
- De favoriser la cohérence avec les BREF associés concernant la production d'hydrogène.

3. Définitions

Reformage du méthane à la vapeur : le reformage du méthane à la vapeur fait référence au processus complet illustré dans la Figure 1. Ce nom est couramment utilisé même lorsque d'autres matières premières sont utilisées (p.ex. le naphta). En même temps le terme reformeur de méthane à la vapeur fait référence seulement au réacteur chauffé dans lequel la réaction 1-3 se produit.

4. Production d'hydrogène avec reformeur de méthane à la vapeur

Dans le contexte d'une raffinerie, la production d'hydrogène est disponible par plusieurs processus [3] :

- Récupération d'hydrogène dans le gaz combustible de raffinerie, ou dans les gaz résiduels issus du raffinage par Adsorption Modulée en Pression AMP (PSA Pressure Switch Adsorption) ou par membrane.
- Reformage à la vapeur du méthane ou d'autres hydrocarbures utilisés en matières premières.
- Gazéification/oxydation partielle d'hydrocarbures lourds.

Bien que chacun d'eux offre des avantages relatifs de coûts, de capacité et des avantages pour l'environnement, ce document traite seulement du processus de reformage du méthane à la vapeur. Il discute spécifiquement ses impacts relatifs à l'environnement et ses avantages comme choix de processus et décrit ensuite quelques unes des meilleures techniques disponibles pour améliorer sa performance environnementale.

4.1. Le processus de reformage du méthane à la vapeur

Le processus de reformage du méthane à la vapeur peut être utilisé industriellement pour produire du méthane, du monoxyde de carbone et de leurs mélanges. Les éléments du processus peuvent être adaptés en fonction des quantités des produits désirés. Dans sa forme la plus simple, le processus de reformage du méthane à la vapeur comprend quatre étapes comme indiqué sur la Figure 1 : une unité de désulfurisation, un reformeur de méthane à la vapeur, un ou des réacteur(s) de conversion et finalement l'AMP Adsorption Modulée en Pression (PSA) [4]

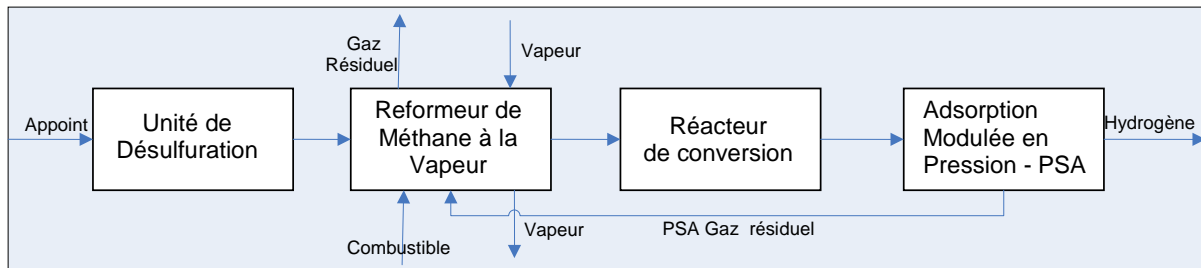
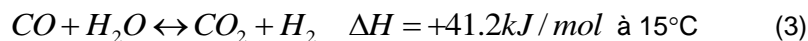
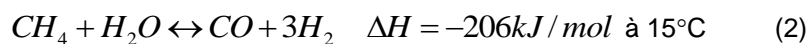
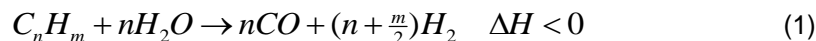


Figure 1. Production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur

Le processus utilise un hydrocarbure léger comme matière première, tel que le gaz naturel ou les naphthas. En première étape la matière première est désulfurée parce les catalyseurs utilisés dans le reformeur de méthane à la vapeur et dans le réacteur de conversion sont extrêmement vulnérables à la contamination par le soufre. Ensuite le reformeur de méthane à la vapeur constitue l'étape principale du processus :



Ces équations s'appliquent respectivement au méthane aussi bien qu'aux matières premières plus lourdes [5]. Ces réactions sont effectuées en faisant passer le mélange matière première/vapeur à travers les tubes du reformeur qui sont remplis d'un catalyseur (habituellement à base de nickel). Comme ces deux premières réactions sont dominantes, la réaction totale est hautement endothermique et des températures du gaz de synthèse de 750 à 1000 °C sont préférées en sortie. La chaleur nécessaire pour compenser la réaction endothermique totale est émise vers les tubes par des brûleurs qui peuvent être installés sur les parois supérieures, latérales ou inférieures de la boîte de reformeur. Les brûleurs peuvent utiliser comme combustible une combinaison de la matière première, du gaz résiduel de raffinage et du gaz résiduel du PSA. A l'étape suivante la production d'hydrogène est augmentée en convertissant le mélange H₂/CO conformément à la Réaction 3. Cette fois la réaction se produit à une température plus basse dans une échelle de 200 à 450°C en présence d'un catalyseur (p.ex. fer-chrome, alliages de cuivre) [4] La dernière étape sépare l'hydrogène du débit de produit par Adsorption Modulée en Pression AMP/PSA. Le gaz résiduel du PSA contient principalement du CO, du CO₂, de l'H₂ et du CH₄ et est normalement alimenté aux brûleurs du reformeur [4]

4.2. Processus de reformage du méthane à la vapeur : Avantages et impacts sur l'environnement

Lorsqu'il est exclusivement ou principalement un processus de production d'hydrogène, le choix du reformage de méthane à la vapeur présente un certain nombre d'avantages et d'impacts pour l'environnement comparé aux autres processus. Un traitement plus complet de l'impact du processus de reformage du méthane à la vapeur et des autres techniques de production d'hydrogène est présenté dans le document EIGA 122[6]. Premièrement le processus génère peu de rejets, de stockage de produits chimiques ou d'effluents liquides. Aucun d'entre eux n'est particulièrement dangereux [7]. La présence dans les raffineries d'unités centralisées de traitement des eaux limite encore plus l'impact sur l'environnement aquatique. Les paragraphes 9 et 10 décrivent les bonnes pratiques pour limiter ces aspects environnementaux pendant que le paragraphe 11 introduit les éléments pour un système approprié de management environnemental.

Le reformage de méthane à la vapeur est aussi avantageux du point de vue du rendement de produit et de l'énergie consommée. La figure 2 montre les rendements de produit de quatre processus industriels en termes de ratio d'hydrogène par rapport au monoxyde carbone.

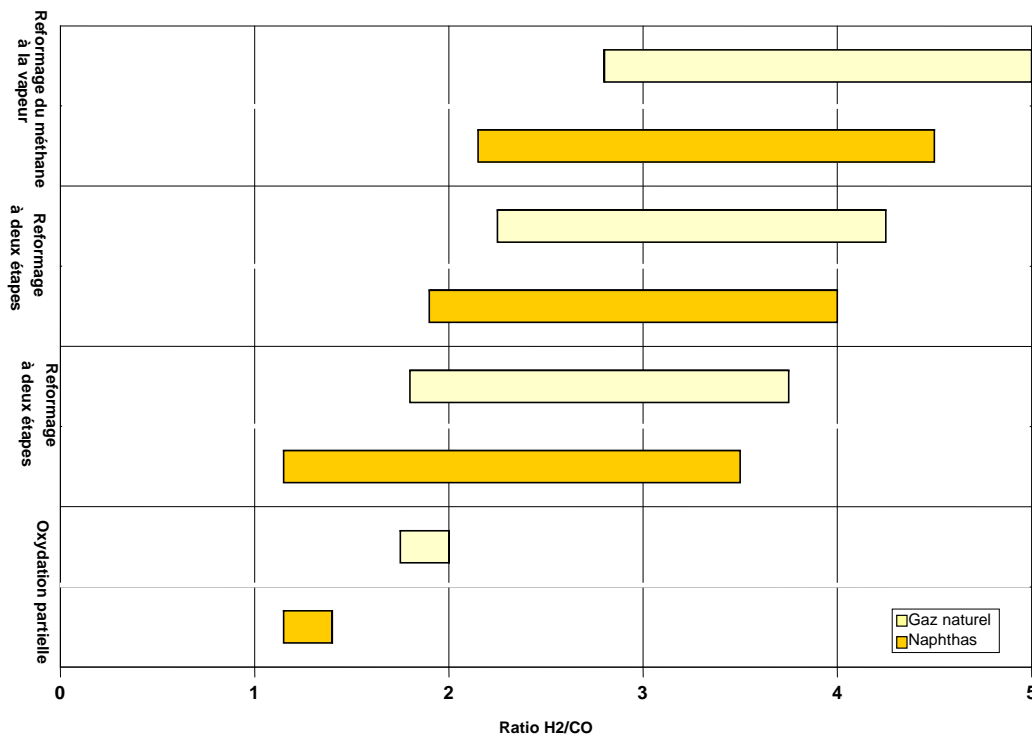


Figure 2. Ratio H2/CO pour quatre processus industriels [8]

En fonction de la matière première choisie (et des conditions opérationnelles), le reformage du méthane à la vapeur a un rendement de 3 à 4 moles d'hydrogène pour chaque mole de matière première [4] il est donc avantageux lorsque la production d'hydrogène doit être maximisée.

Cependant, ces valeurs ne prennent pas en compte la réduction potentielle des émissions atmosphériques qui peuvent être obtenues par les synergies de coproduction [9]. Tous les processus représentés sur la Figure 2 peuvent être utilisés dans une raffinerie pour exporter la vapeur comme produit valorisable en éliminant de cette manière le besoin de produire de la vapeur ailleurs. Ceci se traduit directement par des économies d'énergie et des réductions d'émissions de CO₂. De plus, s'il y a d'autres installations chimiques à proximité, il peut y avoir aussi des besoins en monoxyde de carbone qui peut être utilisé productivement au lieu d'être rejeté en CO₂. Le reformage du méthane à la vapeur peut bénéficier de ces opportunités et il réduit aussi le potentiel d'émission de CO₂ avec son exigence pour des matières premières plus légères. Le reformage du méthane à la vapeur du gaz naturel a la plus petite empreinte carbone de tous les processus de production d'hydrogène [6]. Néanmoins, en l'absence de synergie de coproduction, les réactions 2 et 3 montrent que, par la balance des masses, le processus est limité en émission à au moins une mole de CO₂ pour chaque quatre mole d'hydrogène produites. La quantité de CO₂ émis peut aisément être calculée par la quantité d'appoint et de combustible consommés.

Les émissions atmosphériques peuvent être traitées individuellement. L'utilisation de matières premières en hydrocarbures légers, et du gaz naturel en particulier, réduit le potentiel d'émissions en monoxyde de carbone, en particules et en émission de SO_x. Les émissions de SO_x sont particulièrement réduites à cause de la présence nécessaire de désulfuriseurs [7]. Finalement, le besoin du processus pour des températures extrêmement élevées augmente les émissions potentielles de NO_x [10]. Cet aspect est particulièrement affecté par les mesures d'amélioration d'efficacité énergétique qui souvent mènent à encore augmenter la température du reformeur. Cependant cet effet est partiellement diminué par la recirculation de gaz riche en CO₂ de retour du PSA qui réduit la température de flamme du reformeur. Des mesures additionnelles sont décrites au paragraphe suivant.

5. Meilleures techniques disponibles existantes

5.1. Faible excès d'air

Une meilleure technique disponible existante pour réduire les émissions de NOx consiste à utiliser une quantité relativement faible d'air en excès. Le reformage du méthane à la vapeur exige un excès d'air de 5 à 10%, la valeur minimale étant limitée pour des raisons de sécurité. Plus de détails concernant cette technique peuvent être trouvés dans le BREF Grandes installations de combustion (Large Combustion Plant BREF) [11]

5.2. Techniques du système de management de l'efficacité énergétique

Description

Les installations d'hydrogène devraient profiter des synergies de coproduction partout où c'est techniquement et économiquement faisable. Cela conduirait à l'intégration dans des systèmes de gestion des sites voisins. Les sources d'énergie disponibles (gaz de raffineries, vapeur, chaleur, électricité, etc.) des sites voisins peuvent être utilisées et exportées afin d'être intégrées dans les opérations des installations.

Une évaluation de l'efficacité devrait être effectuée pendant la phase d'ingénierie de l'installation pour identifier ces questions et les entrer dans la conception du processus pour la valeur d'efficacité énergétique en référence à l'échelle d'efficacité énergétique décrite dans le BREF Raffinerie (Paragraphe 4.10.1.3 Intégration/Récupération de la chaleur et paragraphe 4.10.1.4 Gestion de la vapeur) [1] ; Les techniques principales sont l'optimisation de la récupération de pertes de chaleur pour minimiser la consommation de combustible et l'intégration dans le système énergétique de la raffinerie ou du site voisin. En plus l'efficacité énergétique peut être améliorée par l'optimisation de la conversion de l'alimentation et/ou l'efficacité de la combustion.

Le système de contrôle et de maintenance de l'installation devraient être conçus pour assurer que l'énergie est utilisée avec autant d'efficacité que possible, avec comme contraintes la sécurité et la fiabilité du fonctionnement de l'installation et des importations et exportations d'énergie calculées. Des directives complémentaires sur le système de gestion de l'énergie peuvent être trouvées dans le BREF Efficacité Énergétique [12]

Avantages atteints sur l'environnement

Ces mesures optimisent l'efficacité énergétique de l'ensemble de l'établissement et de son installation d'hydrogène associée et par conséquent minimisent les effets externes tels que les émissions de CO₂.

6. MTD additionnelles pour traiter des émissions dans l'atmosphère

6.1. Brûleur bas NOx

Description

Les brûleurs bas NOx sont utilisés pour brûler le gaz de purge des PSA et les autres combustibles gazeux. Cette technologie est considérée comme une MTD dans la production d'hydrogène par les reformeurs de méthane à la vapeur (RMV). Les collecteurs d'air et de combustible et la recirculation des gaz de rejets décrits dans le BREF Grandes Installations de Combustion [11] ne sont pas applicables tels quels pour la conception des fours des RMV mais s'appliquent pour la conception des brûleurs bas NOx. Pour plus d'informations sur les brûleurs bas NOx voir le paragraphe 4.10.4.1 du BREF Raffineries [1]. Les autres aspects spécifiques du RMV à prendre en compte pour le choix des brûleurs sont décrits dans le paragraphe de données opérationnelles ci-après.

Bénéfices environnementaux réalisés

L'utilisation de brûleurs bas NOx comme mesure intégrée au processus amène une réduction significative des émissions de NOx comparés aux brûleurs de conception conventionnelle basés sur le même combustible.

Effets croisés

Pas d'effet négatif. L'application de combustible gazeux minimise aussi les émissions de SO₂

Données d'exploitation

De manière à obtenir une opération stable du RMV, la conception des brûleurs bas NO_x doit être choisie avec soin en ce qui concerne les conditions de service requises dans les cas spécifiques. Les types de brûleurs à bas de NO_x et les niveaux de NO_x réalisables dépendent de la situation spécifique. Les contraintes suivantes doivent être prises en compte :

- La réaction du RMV exige de très hautes températures (environ 750 à 1000°C)
- La géométrie spécifique de la boîte (tubes chauffage longs, boîte rectangulaire etc.)
- Taux d'arrêt
- Flexibilité de la composition d'alimentation
- Etendue du préchauffage de l'air
- mélange air/combustible uniforme pour empêcher les émissions de CO et d'hydrocarbure imbrûlés
- Fourchette de composition des combustibles gazeux supplémentaires.

A cause de ces contraintes, les émissions réalisables dans un RMV sont plus élevées que celles des chaudières et autres réchauffeurs à feu direct.

Les valeurs typiques d'émission de NO_x (calculées comme NO₂ dans le gaz de combustion sec avec 3% Vol O₂) lorsque le combustible n'a pas de quantité de N₂ significatif.

i) sans préchauffage d'air : 100 à 140 mg/Nm³ (50-70ppmv).

ii) avec préchauffage d'air : jusqu'à 200 mg/Nm³ (100ppmv).

L'application de brûleur bas NO_x ne cause pas de consommation additionnelle d'énergie ou autres d'utilités.

Applicabilité

Les brûleurs à faible NO_x sont plus appropriés pour les RMV basée sur la combustion du gaz. L'application est facile pour les nouvelles installations. L'applicabilité de brûleurs bas NO_x pour l'équipement à posteriori d'installations existantes requiert une étude détaillée concernant la géométrie de la boîte à brûleurs existante et les exigences des conditions d'exploitation. Référence au paragraphe 4.10.4.1 du BREF Raffineries [1]

Aspect économique

Le coût d'investissement pour des brûleurs à faible taux NO_x est environ 105 à 150% de celui de brûleurs à gaz conventionnels.

Moteur de la mise en œuvre

Réduction des émissions de NO_x

Exemple d'installations

Il y a beaucoup d'exemples de RMV utilisant les gaz de purge d'un PSA en combinaison avec des brûleurs à bas NO_x.

Littérature de référence

BREF Grandes Installations de Combustion [11]

6.2. Utilisation de gaz de retour sans soufreDescription

Le reformage du méthane à la vapeur requiert la désulfuration du gaz d'appoint de manière à prévenir la contamination du catalyseur. Par conséquent le gaz de retour du PSA ne contient pas de soufre. Comme il représente 90% du combustible, les émissions de SO_x sont, par conséquent, réduites. Elles dépendent du contenu en soufre du combustible complémentaire.

Bénéfices environnementaux obtenus

Les RMV ont des émissions de SO_x minimales.

Minimisation de l'utilisation et l'élimination du catalyseur de désulfuration.

Effets multi milieux

L'utilisation de gaz de retour contenant de l'hydrogène a pour effet d'augmenter la formation de NOx

6.3. Surveillance de l'O₂ et/ou du CO

Description

La surveillance de la teneur en oxygène et/ou en monoxyde de carbone dans les effluents gazeux du reformeur de méthane à la vapeur peut être utilisée pour limiter les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés. Ceci est obtenu lorsque le ratio correct combustible/air est maintenu. La quantité de gaz combustible est fixée par le fonctionnement requis dans le reformeur. La combustion, est typiquement contrôlée pour obtenir 2% d'excès d'O₂ dans l'effluent gazeux ce qui correspond environ à 10% d'excès de débit d'air. Donc en surveillant l'excès d'O₂ dans l'effluent gazeux, c'est la combustion complète qui est maintenue. Comme une combustion incomplète aboutit aussi à un excès de CO contenu dans l'effluent gazeux, surveiller aussi la concentration de CO dans l'effluent peut être utilisée comme contrôle de combustion. Dans le cas où l'installation a un tirage d'air naturel, l'opérateur adapte manuellement la quantité d'excès d'air.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La surveillance de l'oxygène et/ou du monoxyde carbone dans l'effluent gazeux du reformeur de méthane à la vapeur peut être utilisé pour contrôler efficacement la combustion et donc de limiter les émissions de monoxyde carbone et d'hydrocarbures imbrûlés.

Effets multi milieux

Aucun
Aucun.

Données opérationnelles

Pour assurer une bonne efficacité de combustion, environ 10% d'excès d'air est utilisé pour maintenir environ 2% d'excès d'O₂ dans l'effluent gazeux.

Applicabilité

Beaucoup d'installations en Europe utilisent cette technique.

Aspect économique

Non disponible.

Motivation de la mise en place

La surveillance continue de l'oxygène est une pratique industrielle commune pour le contrôle de l'efficacité de la combustion.

6.4. Rationalisation du schéma de surveillance intégrée

Description

L'installation de ports d'échantillonnage adéquats dans le collecteur des effluents gazeux des reformeurs de méthane à la vapeur (RMV), est considérée être une MTD en ce qui concerne le monitoring des émissions.

Comme l'exploitation du RMV est un processus très stable et comme le gaz de combustion contient peu de soufre, seul les NOx et le CO doivent être considérés comme des composants qui comptent pour les émissions. Des mesures occasionnelles de vérification de la conformité sont recommandées pour les RMV qui ne sont pas assujettis à la directive 2001/80/CE [13] relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion.

La norme NF EN 15259 [14] donne les exigences pour l'installation des prises d'échantillonnage et les planning de mesurage. Les aspects principaux sont un nombre suffisant de prises d'échantillon, la localisation adéquate des prises et leur accessibilité. En ce qui concerne l'accessibilité on peut prendre en compte aussi des échafaudages mobiles dans le cas des basses fréquences de mesure requises.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La possibilité d'effectuer des mesurages directs pour la vérification de la conformité avec les valeurs limites d'émission ou pour d'autres raisons p.ex. : les rapports périodiques environnementaux.

Effets multi milieux

Aucun.

Données opérationnelles

Pour les installations à combustibles gazeux, les composants d'émission pertinents à prendre en compte pour le calcul des prises d'échantillonnage sont les NOx et le CO. Il faut aussi considérer la mesure de l'O₂ (pour le calcul des émissions en conditions de référence).

Dans le cas où la surveillance du débit de l'effluent gazeux est exigée, il est préférable de calculer le débit d'effluent gazeux en partant de la mesure du débit de combustible et de sa chaleur de combustion.

Le gaz de retour du PSA, généralement utilisé comme combustible, est sans soufre et les autres combustibles gazeux complémentaires utilisés sont du type à faible soufre, donc la mesure des SOx n'a généralement pas besoin d'être prise en compte. A cause des gaz de combustion propres et le peu d'émissions de poussières, les précautions spécifiques pour les prises d'échantillon concernant la mesure des particules (échantillonnage isocinétique) ne doit normalement pas être prise en compte.

Applicabilité

L'application est possible pour les nouvelles installations.

L'applicabilité aux installations existantes nécessite une analyse spécifique au cas par cas en ce qui concerne la géométrie des conduites existantes.

Le processus de RMV est très stable. C'est pourquoi la méthodologie indiquée dans le MTD/BREF, comme mesurages occasionnels (p.ex. une fois tous les 3 à 5 ans) peut être considérée comme suffisante.

Aspect économique

Coût d'investissement pour les prises d'échantillon :

- environ 1000€ par prise d'échantillon nécessaire
- environ 20000€ pour une plateforme avec échelle d'accès (dépend beaucoup des dimensions et l'arrangement des équipements).

Le coût pour les analyses peut être significatif en fonction de la fréquence exigée par les autorités locales.

Motivation de la mise en place

Assurer la possibilité de mesurages directs pour vérifier la conformité avec les valeurs limites d'émission, ou pour d'autres raisons, p.ex. les rapports périodiques environnementaux.

Exemples d'installations

Il y a beaucoup d'exemples de RMV qui utilisent des mesurages directs occasionnels pour la vérification de conformité.

Littérature de référence

Monitoring MTD/BREF[15]
EN 15259[14]

7. Méthodologie générale de réduction de bruit

Description

Une évaluation du bruit de l'installation devrait être prise en compte pendant la conception. Une méthodologie peut être utilisée (p.ex. IPPC Noise guidance note H3 parts 1[16] et 2[17] Sept 2002-Environment Agency, Attachment of the German TA-Lärm issued August 26th 1998[18]) pour évaluer le potentiel de l'impact du bruit par des récepteurs locaux sur le site et en limite de propriété.

Le MTD/BREF [1] Raffineries se réfère à la notion de « bulle » où la contribution de bruit totale de tout le site est évaluée pour établir les moyens les plus économiques de réduire le bruit pour diminuer les nuisances. Lorsque c'est nécessaire et commode, l'impact sonore du RMV hydrogène devrait être intégré dans cette évaluation, p.ex. en fonction de l'emplacement relatif du RMV par rapport au site principal.

Les sources contribuant en continu au profil de bruit d'une installation d'hydrogène en service comprennent les équipements de processus tels que les compresseurs, les unités de PSA, le reformeur de méthane à la vapeur et les tours de refroidissement. Les sources non continues comprennent les bruits de démarrage et d'arrêt, les essais d'alarmes et les gaz mis à l'air ou à la torchère.

Il y a bon nombre de techniques bien établies qui devraient être évaluées pour réduire le potentiel des nuisances sonores de ces sources. On peut se référer au document EIGA Doc 85 Gestion du bruit [19] pour une liste adaptée de techniques à prendre en compte.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

Minimisation du potentiel de nuisance.

8. Efficacité énergétique

8.1. Ratio minimal Vapeur/Carbone & mesurages associés

Description

Pour améliorer la balance thermique globale la technique essentielle de conception consiste à minimiser le ratio molaire de la vapeur par l'hydrocarbure matière première (V/C) qui entre dans le reformeur. Comme décrite dans le paragraphe 4.1 ci-avant, la vapeur réagit avec les hydrocarbures pour produire de l'hydrogène. Cependant, toute la vapeur n'est pas épuisée car les réactions 2&3 définissent la composition du gaz humide reformé. Si le débit de vapeur est plus élevé que le débit optimum, tel que défini dans les ratios de produits, la portion en excès ne réagit pas et est effectivement chauffée seulement pour être refroidie ensuite avec le reformeur de méthane à la vapeur. En conséquence un ratio V/C trop élevé réduit l'efficacité thermique de l'installation. Un ratio V/C trop bas augmente la quantité de méthane qui ne réagit pas, ceci réduit la quantité d'hydrogène produit et augmente le risque de dépôts carbonés [20]. Pour compenser, la température de sortie du reformeur est augmentée [21]. En exploitation, le ratio V/C est maintenu par mesurage continu des variables de débit de vapeur et d'hydrocarbure.

La plage optimale d'opération est principalement définie par le ratio H_2/CO du gaz produit et les exigences du client pour la coproduction (p.ex. exportation de vapeur) Par exemple, dans les cas où l'exportation de vapeur est considérée comme un produit de valeur, une réduction du ratio V/C permet au système d'utiliser moins de vapeur et de produire efficacement une plus grande quantité de vapeur à exporter, améliorant ainsi l'efficacité thermique.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La limitation de la plage opérationnelle du ratio V/C a pour effet une amélioration de l'efficacité thermique en réduisant la consommation de combustible (chaleur de combustion), eau de refroidissement (quantité de chaleur basse température) et d'électricité (courant dans les ventilateurs). Quand nombre de références fournissent des indications en valeurs numériques [21], les valeurs relatives et absolues dépendent fortement des paramètres ci-dessus.

Effets multi milieux

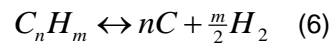
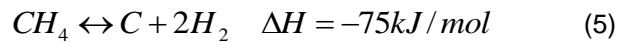
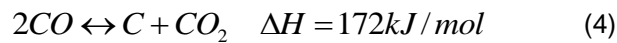
L'ajustement optimum du ratio V/C combiné avec la température de sortie du reformer a un effet sur la formation de NOx. La concentration de certains produits va augmenter (p.ex. méthanol, acide acétique)

Données opérationnelles

Une valeur molaire de ratio V/C de trois est typique pour une installation d'hydrogène avec à la fois un RMV et un réacteur de conversion. Alors que des valeurs plus basses sont faisables elles sont hautement dépendantes du contexte comme décrit dans la section d'applicabilité ci-dessous [22].

Applicabilité

Le ratio V/C ne peut pas être réduit indéfiniment à un niveau stœchiométrique à cause des risques dans le RMV et dans le convertisseur. Dans le convertisseur, il y a un risque de produire différents types de sous-produits, p.ex. des alcanes et des alcools. Cette tendance dépend du catalyseur choisi [23]. Dans le RMV, il ya le risque de dépôts de carbone (cokéfaction) par les trois équations suivantes :



De tels dépôts de carbone mènent à une décomposition du catalyseur, plus de dépôts de carbone à un blocage des tubes et le développement de points chauds [5]. Pour prévenir un tel scénario, le ratio V/C doit être maintenu suffisamment haut. A une température donnée, le risque de dépôts de carbone est plus élevé pour des hydrocarbures plus lourds comme matières premières et le ratio critique de V/C est plus élevé ans ce cas [5]. La température maximale en sortie de reformeur est limitée par les contraintes mécaniques des tubes de reformeur aux températures élevées. Le ratio V/C et la température de sortie doivent être contrôlés pour assurer une exploitation sûre et fiable.

Aspects économiques

Pour une quantité donnée d'hydrogène produit, réduire le ratio V/C réduit et le coût d'exploitation et le montant de l'investissement. Tandis que des cas d'études ont été rapportés, les améliorations de coûts relatives et absolues dépendent de la capacité de production et de la valorisation des produits complémentaires (p.ex. la vapeur) parmi les autres variables [21].

Motivation de la mise en place

Le V/C minimum est un point d'amélioration technologique continue parce qu'il résulte dans certains cas en efficacité de produits et de coûts. Cependant, dans une approche installation par installation, le ratio V/C doit être optimisé en fonction du ratio H₂/CO requis et de la valorisation de la vapeur.

Exemples d'installations

Beaucoup d'installations en Europe utilisent cette technique, bien que le ratio V/C dépende de tous les facteurs mentionnés ci-dessus.

8.2. Préchauffage de l'air

Description

L'application de préchauffage de l'air dans reformeurs de méthane à la vapeur (RMV) à débit d'air forcé, pour la production d'hydrogène, telle que décrite comme option de MTD pour améliorer l'efficacité du four au paragraphe 4.10.3.1 du MTD/BREF [1], doit être évaluée avec attention à cause de l'augmentation de NOx produit qui en résulte.

Habituellement la vapeur est produite dans l'Unité de Récupération de Chaleur Perdue URCP (WHRU Waste Heat Recovery Unit) d'un RMV qui contribue à la production de vapeur totale de la raffinerie ou du site voisin et augmente sensiblement l'efficacité énergétique du four du RMV. Ainsi, le préchauffage de l'air peut être remplacé, en alternative adéquate, par la production de vapeur optimisée dans l'URCP lorsque la production de vapeur est de toute façon nécessaire sur un site spécifique.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

Efficacité énergétique augmentée et donc réduction des émissions de gaz à effet de serre (balance globale)

Effets multi milieux

L'augmentation de la température d'air de combustion, augmente les émissions de NOx de la combustion. La production de vapeur optimisée et l'exportation aux consommateurs de la raffinerie doivent être évaluées attentivement comme alternative adéquate sans augmentation des émissions de NOx. Un référencé est aussi faite pour les grandes installations de combustion dans le MTD/BREF Paragraphe 7.4.2 [11] et dans le MTD/BREF. Efficacité de l'énergie Paragraphe 3.1.1 [12].

Données opérationnelles

L'efficacité énergétique globale réalisable et donc la réduction des émissions de gaz à effet de serre est dépendante de la situation spécifique du projet.

L'effet positif de préchauffage de l'air sur les émissions de CO₂ doit être mis en balance avec les effets sur les émissions de NOx. Référence dans le paragraphe 3.1.1.1 dans le MTD/BREF Efficacité de l'énergie [12]

La récupération de la chaleur perdue par optimisation de la production de vapeur doit être considérée comme une alternative appropriée si la production de vapeur est requise.

Applicabilité

L'application est possible pour les nouvelles installations. L'applicabilité de préchauffage de l'air des installations existantes exige une évaluation détaillée en ce qui concerne la géométrie des conduites d'effluents existantes et des conditions d'exploitation exigées. Voir référence MTD/BREF Efficacité énergétique [12]. Cette technique n'est pas applicable aux reformeurs à tirage naturel d'air.

Aspects économiques

Les coûts d'investissement, les coûts d'exploitation, les économies potentielles de préchauffage de l'air et celles de l'optimisation de la production de vapeur dépendent de la situation spécifique du projet et doivent être évaluées soigneusement.

Motivation de la mise en place

Augmentation de l'efficacité énergétique et donc réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Exemples d'installation

Il y a beaucoup d'exemples de RMV incluant un préchauffage de l'air.

Littérature de référence

MTD Efficacité énergétique (Energy efficiency BREF [12])

MTD Grandes Installations de Combustion (Large combustion plant BREF[11])

9. Rejets dans l'eau

Bien que la production d'hydrogène par reformage de méthane à la vapeur génère un certain nombre d'effluents liquides, ils ne sont pas suffisamment uniques par rapport à beaucoup d'autres processus pour garantir des techniques de réduction spécifiques à ce procédé [6, 7]. A la place une stratégie de gestion des eaux usées peut être utilisée pour prévenir et contrôler les impuretés dans les différents flux d'eau usée. Ce paragraphe décrit cette stratégie avant de souligner les problèmes spécifiques liés à la vidange de la chaudière et des tours de refroidissement.

9.1. Stratégie de générale de gestion des eaux usées

Comme indiqué plus haut, les installations qui produisent de l'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur ne génèrent aucun flux d'eaux usées particulièrement inhabituel. De plus ces installations existent généralement pour alimenter d'autres installations industrielles (p.ex. des raffineries) qui ont des effluents liquides bien plus difficiles à traiter. Pour cette raison une gestion centralisée des eaux usées (CWWT : Centralized Waste Water Treatment) est souvent présente sur de tels sites de manière à être conforme aux règles environnementales applicables. Dans un tel scénario, la solution la plus efficace pour l'environnement et la plus faisable financièrement est de dévier les effluents liquides de l'installation de production d'hydrogène vers l'installation CWWT pour traitement final.

Une telle action ne décharge cependant pas l'installation d'hydrogène, d'actions sur le site. Au contraire, des techniques de prévention devraient être utilisées pour minimiser la charge sur l'unité de CWWT. Une stratégie efficace commence dès l'étape de conception et peut être effectuée en trois parties.

- 1. Identification des flux** - La prévention de la contamination des flux des eaux usées commence avec l'identification de tous les flux d'eau entrant et sortant de l'installation. Ces flux entrent dans l'installation à des niveaux variés de contamination, et ensuite accumulent des quantités différentes de contaminants au travers de l'installation. Faire l'inventaire collectif de tous ces flux requiert la compréhension de la source et du niveau de contamination de chacun de ces flux.

2. **Ségrégation et collecte des flux** - Ces flux doivent être maintenus séparés de manière à éviter des contaminations non nécessaires. de cette manière chaque flux peut être ainsi traité individuellement en termes de collecte technique appropriée.
3. **Minimisation des quantités de flux et de la contamination** - Une fois que chaque flux a été identifié, séparé et acheminé vers la destination appropriée, il faut être attentif à réduire la quantité et la contamination de chaque flux. De tels efforts requièrent habituellement l'évaluation des possibilités de changements dans le processus dans le but d'éviter de recycler des flux d'eau usées ou d'en minimiser leurs quantités ou leurs niveaux de contamination. Il faut prendre en compte également la surveillance du niveau de contamination dans chaque flux et la réduction des causes de son élévation dans les limites des contraintes du processus.

Pour plus d'information voir le document EIGA Doc 122 [6] et le MTD/BREF « Common Waste Water and Gas BREF »[24] qui fournit dans ses paragraphes quelques meilleures techniques disponibles pour la gestion environnementale, le traitement des eaux de rejet, les mesure intégrées au processus et la collecte des eaux usées.

Partant de cette stratégie appliquée à une unité de production d'hydrogène par RMV, les types d'effluents liquides ci-après peuvent devoir être considérés [6] :

- Effluents de l'unité de production d'eau déminéralisée (si elle est dans les limites du système)
- Purges des chaudières et autres condensats du processus
- Purges de l'eau de refroidissement
- Condensats de processus venant du refroidissement du gaz de synthèse.
- Eau de pluie et de ruissellement de surface
- Eau sanitaire
- Eaux huileuses des embases de pompes et machines

Des effluents additionnels peuvent avoir à être pris en compte pour d'autres processus satellites, p.ex. les applications pour les alimentations en liquide ou la cogénération de monoxyde de carbone.

9.2. Purge des chaudières

As in other industrial plants, it presents a significant effluent stream in an SMR facility[25]. La purge des chaudières est généralement la méthode utilisée pour vider les contaminants solubles accumulés dans l'eau de la chaudière afin de d'éviter entartrage et la corrosion. Elle représente, comme dans d'autres processus industriels, un part significative des effluents liquides d'une installation de RMV [25]. La corrosion est une des causes principales qui compromette la fiabilité et la sécurité des chaudières car le tartre empêche le transfert de chaleur de la chaudière ce qui réduit le rendement énergétique. Comme dans d'autres installations industrielles, ces risques sont amenuisés en changeant la chimie de la chaudière par des additifs chimiques. La corrosion est évitée quand des produits chimiques variés (p.ex. phosphate trisodique Na_3PO_4 , ammoniacque) sont utilisés pour augmenter le pH à une valeur alcaline bien définie. Ces additifs empêchent aussi l'entartrage par le calcium. Le pH relativement haut sert aussi à prévenir le tartre par le magnésium parce l'hydroxyde de magnésium précipite aussi. En addition à un tel programme de traitement, des polymères et des agents de chélation peuvent être ajoutés pour améliorer la prévention de la corrosion et de l'entartrage. Des guides industriels renommés pour donner les quantités de ces additifs sont indiqués en [25-28]

Les condensats de processus venant du flux de désaérateur apparaîtront aussi dans les purges de la chaudière. Leur volume est faible et contient des composants similaires au reste des purges de chaudière. En addition, les faibles niveaux d'ammoniacque et de matières organiques biodégradables résultent de la réutilisation des condensats de processus comme appoint d'eau au désaérateur.

Etant donné ces contraintes, l'objectif environnemental de minimiser la contamination des flux conduit à la tâche de surveiller et contrôler de manière appropriée la chimie de la chaudière de telle sorte que ces lignes directrices soient suivies. Des appoints d'eaux de meilleure qualité aideront aussi à réduire le besoin en additifs. De telles opportunités peuvent être évaluées par intégration avec les sites industriels voisins.

9.3. Purge d'eau de refroidissement

La purge de l'eau de refroidissement existe en tant qu'effluent quand l'installation utilise un circuit de refroidissement semi-ouvert. Les émissions sont requises pour empêcher la corrosion, l'entartrage et les salissures organiques. Ces objectifs sont encore compliqués par les efforts pour réduire la consommation d'eau. Beaucoup de meilleures techniques disponibles pour minimiser ces émissions peuvent être trouvées dans les paragraphes 4.4 et 4.6 des MTD/BREF [27, 29] Systèmes de refroidissement industriels (Industrial Cooling Systems)

10. Autres rejets

L'impact des rejets des unités de production d'hydrogène par RMV ne garantit pas des techniques de réduction spécifiques à ce processus [27, 30]. A la place, des pratiques industrielles communes sont décrites ici.

Description

A cause de leur processus et leur conception les RMV ont un faible potentiel de génération de déchets. Pour être conforme aux obligations et exigences, il est nécessaire de définir la catégorie et le type des déchets avec les exigences pour le stockage, la manutention et le transfert et l'élimination de ces déchets (Code Européen des Déchets CED et étiquetage [31])

Une gestion appropriée des déchets doit être mise en place, c.à.d. la sélection de la meilleure option applicable à partir la hiérarchie de déchets ci-après :

- Prévention et minimisation des déchets à la source
- Recyclage et réutilisation maximum des matériaux et de l'énergie
- Elimination sûre des déchets qui ne peuvent être réutilisés ou recyclés dans l'ordre des options suivantes :
 - Traitement physique, chimique ou biologique
 - Incinération
 - Mise en décharge

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La gestion des déchets réduit la quantité des déchets et le rejet de polluants dans l'environnement.

Effets inter-médias

Aucun

Données opérationnelles

Pour se conformer aux obligations et exigences, il est nécessaire de :

- describe the waste in sufficient detail to provide enough information to enable any subsequent handlers of the waste to manage it correctly and safely
- décrire les déchets de manière suffisamment détaillée pour donner une information suffisante à tout manipulateur sur la façon de gérer les déchets correctement et sans danger
- définir la catégorie et le type de déchet (Code Européen des Déchets CED et étiquetage [31])
- définir les quantités de déchets générés
- définir les exigences de stockage et manutention des déchets
- définir le transfert et l'élimination des déchets

En addition à l'évaluation ci-dessus, les épandages de liquides doivent être gérés

Par l'application de mesures additionnelles.

Les aires des installations où peuvent se produire des épandages de liquides doivent être conçues de manière appropriée pour collecter ces épandages et prévenir toute contamination du sol. Ces conceptions appropriées veulent dire par exemple :

- étanchéité du sol résistante (plaques de béton pavage ou couverture plastique) avec des fosses de rétention accessible pour des contrôles réguliers (inspection des fuites)
- rétentions appropriées pour les unités de stockage pour les huiles, lubrifiants ou autres produits chimiques
- éviter les réservoirs de stockage ou capacités souterraines (parce qu'ils ne peuvent être correctement contrôlés et inspectés)

Dans le cas d'épandage de déchets liquides, des procédures adéquates et des plans d'urgence doivent être disponibles. Ceux-ci devraient définir par exemple :

- les épandages devraient être maîtrisés aussi rapidement que possible (utiliser par exemple des trousseaux d'épandage)
- empêcher que l'épandage entre dans le réseau d'évacuation/égouts (et informer les autorités concernées immédiatement dans une telle situation)
- Les matériaux qui ont servi à adsorber l'épandage sont stockés et éliminés correctement

La minimisation des déchets devrait prendre en compte les aspects suivants :

- appliquer des méthodes de surveillance de la performance du catalyseur
- concevoir et appliquer les allongements de durée de vie de chaque type de catalyseur
- fréquences des maintenances majeures des installations
- volumes de chaque type de catalyseur
- méthode de dépose des déchets de catalyseurs usagés
- méthodes d'élimination/recyclage des catalyseurs usagés

Applicabilité

Tous

Aspects Economiques

En général un système adéquat de gestion des déchets amène une réduction des coûts et une amélioration des conditions économiques.

10.1. Déchets solides

Description

Le RMV génère relativement peu de déchets solides qui peuvent être regroupés comme suit [6, 32] :

- Catalyseurs, absorbants et adsorbants :
 - Catalyseur d'hydrogénation d'alimentation
 - Catalyseur de purification d'alimentation
 - Absorbant de purification d'alimentation
 - Catalyseur de reformeur et pré-reformeur
 - Catalyseur de convertisseur
 - Adsorbant PSA
- Matériaux techniques
 - Isolation (laine de roche, fibres céramiques)
 - Réfractaires (reformeur, URCP)
 - Métaux à éliminer (tuyauteries, etc.)
 - Electricité (moteurs, câbles, éclairage)
 - Instrumentation (transmetteurs, modules, etc.)
 - Equipement usagé (p.ex. tubes de reformage, équipements en fin de vie)
- Boues
 - Boues de séparateurs d'huile
 - Bassin de tours de refroidissement

Typiquement ces déchets sont générés pendant les périodes de maintenance des installations et les contrôles stricts des standards industriels s'appliquent pour désactiver les catalyseurs usagés et pour minimiser tout rejet incontrôlé dans l'environnement.

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La gestion des déchets réduit les quantités de déchets et le rejet de polluants dans l'environnement.

Effets inter-médias

Suivant la méthode d'élimination des déchets appliquée, l'effet inter-médias doit être évalué

Données opérationnelles

Le principe pour la gestion de tout type de déchets est d'éviter autant que possible et au moins de minimiser la génération de déchets. De ce fait les méthodes appropriées de conception de processus et de surveillance de la performance des catalyseurs doivent être mises en œuvre pour prolonger la vie du catalyseur.

Méthodes typiques d'élimination/recyclage des déchets :

- Catalyseur d'hydrogénation d'alimentation : Recyclage comme matière première dans la production des alliages ferreux de molybdène Mo et cobalt Co. Une attention particulière doit être prise lors de la manipulation de ces catalyseurs car ils peuvent être pyrophoriques.
- Catalyseur de purification d'alimentation : Recyclage comme matière première dans la production d'agrégats ou de ciment pour les routes.
- Catalyseur de purification d'alimentation : Recyclage pour la production de Zn métal de Zn produit chimique.
- Catalyseur de reformage : Recyclage comme matière première dans la production de Ni, ferronickel ou d'acier inoxydable.
- Catalyseur de conversion : Recyclage comme matière première dans la production de ferroalliages et de cathode métalliques de Cu et Zn.
- Adsorbant de purification de produit : Elimination par enfouissement.
- Charbon actif de purification de produit : Elimination par enfouissement.
- Catalyseurs et autres : Les catalyseurs/adsorbants (matériaux) usagés devraient être éliminés immédiatement ou stockés de manière à ce qu'ils n'aient pas d'impact sur l'environnement avant que l'élimination puisse être organisée. Il est recommandé que les matériaux usagés soient stockés dans des conteneurs séparés comme des fûts ou des contenues portatifs, pour chaque matériau différent. Si le stockage en conteneurs n'est pas possible les matériaux usagés devraient être stockés sur une surface imperméable comme du béton, de l'asphalte ou des bâches en plastique qui résistent à la chaleur et aux produits chimiques. Il est recommandé que les matériaux usagés soient protégés de la pluie et d'empêcher la contamination des eaux de ruissellement en cas d'orage. Si l'injection d'eau a été utilisée pendant les opérations de dépose, des moyens de prévention et de contrôle additionnels, tels que des digues temporaires, peuvent être nécessaires pour contenir le liquide qui pourrait être généré pendant la dépose du matériau.
- Matériaux d'isolation (Laine de roche, fibres céramiques) : Elimination par enfouissement.
- Vieux métaux (tuyauterie, etc.) Récupération comme matière première dans la production de nouveaux métaux.
- Matériels électriques (Moteurs, câbles, éclairage) : Récupération comme matières premières dans la production de nouveaux métaux.
- Instrumentation (Transmetteurs, modules, etc.) : Récupération comme matière premières pour la production de nouveaux métaux lorsque c'est possible.
- Batteries : Collecte séparée et recyclage.

Applicabilité

Tous

Aspects économiques

Les économies associées avec l'élimination où le recyclage des catalyseurs, dépendent des pays.

Motivation pour la mise en place

Pour réduire les dépôts solides pour l'enfouissement – augmentation des coûts et réglementation.

Littérature de référence

Les fabricants qui fournissent/recyclent les catalyseurs donnent l'information générique sur les méthodes appropriées pour les manutentionner et les éliminer.

11. Système de gestion de l'environnement

Description

Les éléments essentiels d'un système de gestion de l'environnement sont décrits dans plusieurs sources de documents. On trouve un sommaire pour l'industrie des gaz dans le document EIGA Doc 107 Environmental Management System [33] qui fournit un guide de mise en place d'un système de gestion de l'environnement conforme à la norme EN ISO 14001 [34] intégré dans un système d'assurance de la qualité conforme à EN ISO 9001[35].

Le document EIGA Doc 122 Environmental Impact of a Hydrogen production plant[6], identifie les impacts environnementaux spécifiques importants devant être identifiés et gérés pendant l'exploitation et les lignes directrices pour ce faire, y compris :

- L'énergie.
- Le bruit.
- Les émissions dans l'air et dans l'eau.
- La consommation d'appoint de gaz.
- L'utilisation et la gestion des matériaux des catalyseurs usagés.
- L'utilisation des consommables, tels que les lubrifiants, l'azote, l'air comprimé, les autres utilités et les matériaux adsorbants.

Des lignes directrices additionnelles sont données dans le document EIGA Doc 88 Best Environmental Management Practices [27].

Bénéfices obtenus pour l'environnement

La gestion globale efficace de l'installation minimise l'impact environnemental et d'autres impacts.

12. Références.

1. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries*. 2003. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/ref_bref_0203.pdf
2. Directive 2008/1/CE du Parlement Européen et du conseil du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:fr:PDF>
3. Dennis Vauk, et al., *Hydrogen Choices*. Hydrocarbon Engineering, 2008(July): p. 83-90.
4. Nazim Z. Muradov, *Production of Hydrogen from Hydrocarbons*, in *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, R.B. Gupta, Editor. 2009, CRC Press: Boca Raton, FL. p. 33-101.
5. J.R. Rostrup-Nielsen, *Production of Synthesis Gas*. Catalysis Today, 1993. **18**: p. 305-324.
6. The European Industrial Gases Association, *Environmental Impacts of Hydrogen Plants*. 2011: Brussels, Belgium. https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_122_11_Environmental_Impacts_of_Hydrogen_Plants.pdf
7. Walter H. Scholz, *Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effects*. Gas Separation and Purification, 1993. **7**(3): p. 131-139.
8. Sandra Winter Madsen, et al. *Advanced Reforming Technologies for Synthesis Gas Production*. in *International Symposium on Large Chemical Plants*. 1998. Antwerp, Belgium.
9. The European Industrial Gases Association, *EIGA proposed amendments to the Greenhouse Gas Emissions Trading Directive*. September 2008: Brussels, Belgium. http://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/PP-21-Sept2008rev1.pdf
10. Charles E. Baukal, *The John Zink Combustion Handbook*. 2001, Boca Raton, FL: CRC Press.
11. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*. 2006. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lcp_bref_0706.pdf
12. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Energy Efficiency*. 2009. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/ENE_Adopted_02-2009.pdf
13. Directive 2001/80/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2001 relative à la limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion.

- <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32001L0080&from=FR>
14. COMMITTE EUROPEEN DE STANDARDISATION, NF EN 15259 : Qualité de l'air – Mesurage des émissions de sources fixes – Exigences relatives aux sections et aux sites de mesurage et relatives à l'objectif, au plan et au rapport de mesurage, *Novembre 2007* 15.
 15. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on the General Principles of Monitoring*. 2003.
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/mon_bref_0703.pdf
 16. Liz Greenland, *Horizontal Guidance for Noise Part 1 - Regulation and Permitting*. 2002, Environment Agency Commercial Policy Unit.
http://www.doeni.gov.uk/niea/txt/pollution/ippc/ippc_h3_pt1.pdf
 17. Liz Greenland,, *Horizontal Guidance for Noise Part 2 - Noise Assessment and Control*. 2002, Environment Agency Commercial Policy Unit.
http://www.doeni.gov.uk/niea/ippc_h3_pt2.pdf
 18. DECISION DE LA COMMISSION DU 3 mai 2000 (2000/532/CE) remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er , point a), de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil, établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1er , paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000D0532&from=FR>
 19. The European Industrial Gases Association, *Noise Management For the Industrial Gases Industry*. 2010: Brussels, Belgium.
https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_85_10_E.pdf
 20. J.R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming, Catalysis, Science and Technology*, J.R. Anderson and M. Boudart, Editors. 1984, Springer: Berlin. p. 1.
 21. Rickard Vannby and Charlotte Stub Nielsen. *Operating Experience in Advanced Steam Reforming*. in *Large Chemical Plants*. 1992. Antwerp, Belgium.
 22. B.M. Tindall and D.L. King, *Designing Steam Reformers for Hydrogen Production*. Hydrocarbon Processing, 1994(July).
 23. N. Schumacher, et al., *Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals*. Journal of Catalysis, 2005. **229**(2): p. 265-275.
 24. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on the application of Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment*. 2003.
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww_bref_0203.pdf
 25. GE Water & Process Technologies, *Handbook of Industrial Water Treatment*. 2009.
 26. VGB Powertech Service GmbH, *Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants Industrial Plants*. 2004
 27. The European Industrial Gases Association, *IGC Doc 88/08/E Good Environmental Practices for the Industrial Gas Industry*. 2014: Brussels, Belgium.
https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_88_14_Good_Environmental_Management_Practices_for_the_Industrial_Gas_Industry.pdf
 28. ASME, *Consensus Operating Practices for Control of Feedwater/ Boiler Water Chemistry in Modern Industrial Boilers*. 1994, New York, NY: ASME.

-
29. EIPPCB Technical Working Group, *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems*. 2001.
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cvs_bref_1201.pdf
 30. The European Industrial Gases Association, *IGC Doc 122/11/E Environmental Impacts of Hydrogen Plants*. January 2004: Brussels, Belgium.
https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_122_11_Environmental_Impacts_of_Hydrogen_Plants.pdf
 31. DECISION DE LA COMMISSION DU 3 mai 2000 (2000/532/CE) remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er , point a), de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil, établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1er , paragraphe 4, de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000D0532&from=FR>
 32. The European Industrial Gases Association, *IGC Doc 88/08/E Good Environmental Practices for the Industrial Gas Industry*. 2014: Brussels, Belgium.
https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_88_14_Good_Environmental_Management_Practices_for_the_Industrial_Gas_Industry.pdf
 33. The European Industrial Gases Association, *IGC Doc 107/03/E Guidelines on Environmental Management Systems*. 2003: Brussels, Belgium.
https://www.eiga.eu/fileadmin/docs_pubs/Doc_107_10_E.pdf
 34. International Organization for Standardization, *ISO 14001 : 2004 Systèmes de management environnemental -- Exigences et lignes directrices pour son utilisation*
 35. International Organization for Standardization, *ISO 9001: Novembre2008 Systèmes de management de la qualité - Exigences*