

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.02.10.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.08.11 Bulletin 11/31.

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) : COTAVÉR — FR.

72 Inventeur(s) : GUYOMARCH'H RAYMOND FRAN-
COIS.

73 Titulaire(s) : COTAVÉR.

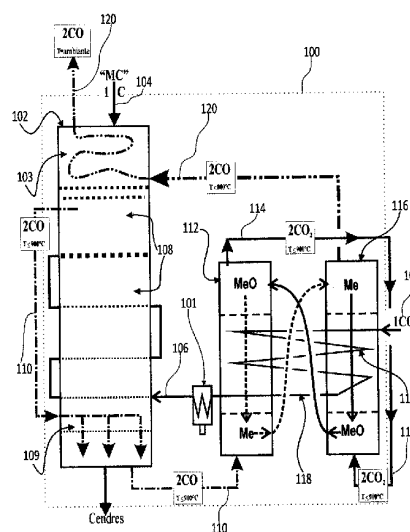
74 Mandataire(s) : COTAVÉR.

54 PROCÉDE DE RECYCLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE (CO₂).

57 L'invention concerne un procédé de recyclage d'un
flux gazeux (106), dit initial, de CO₂, comprenant essentiel-
lement des molécules de CO₂, ledit procédé comprenant les
étapes suivantes :

- chauffage dudit flux gazeux de CO₂ à une température
de pyrolyse de matière carbonée (104),
- pyrolyse d'une charge de matière carbonée (104) com-
prenant des éléments de carbone par ledit flux gazeux, ladite
pyrolyse réalisant une réduction des molécules de CO₂
par lesdits éléments de carbone et produisant un premier
flux gazeux (110) comprenant essentiellement des molécu-
les de monoxyde de carbone (CO) à haute température,
- oxydation desdites molécules de monoxyde de carbo-
ne (CO) par des éléments d'oxygène (O), ladite oxydation
produisant un deuxième flux gazeux (114) comprenant es-
sentiellement des molécules de CO₂;
- réduction desdites molécules de CO₂ dudit deuxième
flux gazeux (114), ladite réduction fournissant un troisième
flux (120) gazeux comprenant essentiellement des molécu-
les de monoxyde de carbone (CO).

Elle concerne également un système mettant en oeuvre
un tel procédé.



« Procédé de recyclage de dioxyde de carbone (CO₂) »

La présente invention concerne un procédé de recyclage de dioxyde de carbone. Elle concerne également un système mettant en œuvre un tel procédé.

5

Le domaine de l'invention est le domaine du recyclage du dioxyde de carbone (CO₂), et plus particulièrement la réduction du dioxyde par des éléments de carbone (C).

Le CO est la forme basique du "carbone gazeux" et la base chimique de toute construction carbonée. C'est aussi un gaz combustible à fort pouvoir calorifique, convertible en toute énergie "traditionnelle" utilisée actuellement.

La réduction du CO₂ par des molécules de carbone C en deux CO est parfaitement connue et définie par les travaux de BOUDOUARD. Pourtant, au regard de l'intérêt du transfert énergétique aux 2 CO, l'enthalpie de cette réaction endergonique est trop importante, pour que cette opération soit économiquement exploitable. En effet, la réduction du CO₂ en CO est endothermique et, comme nous le verrons dans l'exposé qui suit, nécessite des températures élevées. Il faut donc fournir de l'énergie pour que la réaction puisse avoir lieu.

Depuis quelques décennies, des recherches ont été menées pour définir des techniques améliorant les rendements de ces réactions, seules les incidences éco-environnementales justifient que certains procédés de "gazéifications" arrivent à susciter un certain intérêt.

Du fait de l'enthalpie importante de la réaction de réduction du CO₂, ce sont des techniques de concentration/captation et stockage du CO₂ qui sont privilégiées, plutôt que des procédés de recyclage du CO₂, procédés qui sont aussi très coûteux et nécessitent la mise en œuvre de moyens techniques considérables.

Un but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé et un système de recyclage du dioxyde de carbone économiquement exploitable.

Enfin, il est un but de la présente invention de proposer un procédé et un système de recyclage du dioxyde de carbone avec un meilleur rendement que les systèmes de l'état de la technique.

35

La présente invention permet d'atteindre ces buts par un procédé de recyclage d'un flux gazeux, dit initial, de CO_2 , comprenant essentiellement des molécules de CO_2 , ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- chauffage dudit flux gazeux de CO_2 à une température de pyrolyse de matière carbonée,
- pyrolyse d'une charge de matière carbonée comprenant des éléments de carbone par ledit flux gazeux, ladite pyrolyse réalisant une réduction des molécules de CO_2 par lesdits éléments de carbone pour produire un premier flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone à haute température,
- oxydation desdites molécules de monoxyde de carbone par des éléments d'oxygène, ladite oxydation produisant un deuxième flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de CO_2 ;
- réduction desdites molécules de CO_2 dudit deuxième flux gazeux, ladite réduction fournissant un troisième flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO).

La présente invention réalise une désoxydation du CO_2 pour obtenir du CO, une oxydation du CO pour obtenir du CO_2 et une deuxième désoxydation du CO_2 pour obtenir à nouveau du CO.

Ces trois réactions permettent de transférer sensiblement l'intégralité de l'énergie potentielle des matières carbonées du début du recyclage jusqu'à la fin du recyclage permettant ainsi de l'utiliser lors des différentes étapes sans faire appel à de l'énergie extérieure. Ainsi :

- la première réaction est d'abord une action de pyrolyse des matières carbonées qui a pour objet de porter les dites matières carbonées à 800/1000 °C. C'est la température de la réaction "oxydoréductrice" du CO_2 par le carbone (C), lequel s'oxyde en CO (monoxyde de carbone) par l'échange d'un atome d'oxygène (O) provenant du CO_2 . Cette réaction est endothermique, l'énergie utile est fournie, au départ du procédé selon l'invention, par des moyens connus de chauffage qui porte le flux gazeux de CO_2 à la température de pyrolyse des matières carbonées. Ensuite cette énergie est fournie par le recyclage des énergies produites par les réactions suivantes et par un appoint de chauffage, pour compenser les déperditions du système. À l'issue de cette première réaction, le carbone des matières carbonées initiales est "gazéifié" en CO (monoxyde de

carbone) et le CO_2 est réduit en CO. L'effluent gazeux résultant est donc composé essentiellement de CO (gaz combustible à haut pouvoir calorifique) à la température de 1000°C , le maintien de cette température est contrôlée par un éventuel appoint de chauffage fourni au CO_2 initial.

- 5 – la seconde réaction d'oxydation du CO par des éléments porteurs d'oxygène a pour objet d'homogénéiser les capacités thermiques et les températures des flux gazeux en permettant de fournir suffisamment d'énergie à la fois pour porter et maintenir les éléments porteurs d'oxygène à leur température de réaction 800 à 1000°C , réaliser la
10 deuxième désoxydation du CO_2 et pour élever la température du flux gazeux initial à la température de pyrolyse. Ce qui évite, un apport d'énergie extérieure excessif, soit pour réaliser la deuxième désoxydation, soit pour monter en température le flux gazeux initial.
- la troisième réaction consiste à désoxyder (réduire) le CO_2 sur les
15 éléments oxydables (lesquels ont été réduits dans la seconde réaction) pour obtenir un flux gazeux final composé essentiellement de CO à la température de 1000°C lui assurant la stabilité utile à son transfert vers la zone d'introduction des matières organiques, où il échangera sa capacité thermique avec les dites matières, sans le risque d'inversion de la réaction
20 (2CO , en cours d'abaissement de leur température de 1000°C à 500°C , se réalisent en $1\text{CO}_2 + 1\text{C}$, réaction inhibée en présence d'éléments de carbone en passe d'être "oxyréducteurs") qui serait probable en abaissant sa température par un autre mode d'échange thermique.

La présente invention permet, à partir d'une mole de CO_2 d'obtenir deux
25 moles de monoxyde de carbone CO, qui est un gaz combustible à fort potentiel énergétique et une molécule utile à de nombreux assemblages carbonés.

Le recyclage du CO_2 en CO selon l'invention réalise :

- un transfert thermique d'un combustible solide à un gaz issu de la conversion de ce solide en gaz combustible quasi pur avec les
30 possibilités suivantes :
 - un meilleur rendement et gestion de la combustion du gaz par rapport à un combustible solide,
 - un meilleur rendement global de l'énergie mise en œuvre,
 - une maintenance sensiblement réduite sur les matériels
35 thermiques,

- un recyclage de 3,66 kg de CO₂ par kg de carbone solide consommé : soit en molécules primaires (CO), forme gazeuse élémentaire du carbone permettant son assemblage à d'autres éléments pour réaliser des molécules courantes de l'éco-industrie, soit en gaz de combustion pour tout système thermique. Le CO₂ peut être recyclé plusieurs fois après combustion du flux gazeux de monoxyde de carbone utilisé.

Le procédé selon l'invention est un procédé économiquement réalisable.

De plus, le rendement du procédé selon l'invention est plus élevé comparé

aux procédés de l'état de la technique.

Dans une version avantageuse du procédé selon l'invention, les éléments d'oxygène réalisant l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux peuvent être apportés par des oxydes porteurs d'oxygène, lesdits porteurs d'oxygène étant réduits après ladite oxydation.

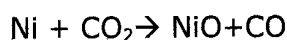
D'une manière similaire, la réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux peut être réalisée par les porteurs d'oxygène réduits obtenus après l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone.

Ainsi, les mêmes porteurs d'oxygène sont utilisés en boucle fermée à chaque itération du procédé selon l'invention, chaque boucle d'utilisation des porteurs d'oxygène comprenant d'abord une réaction pour une oxydation des molécules de monoxyde carbone et ensuite une réaction pour une réduction des molécules de dioxyde de carbone. Les porteurs d'oxygène sont donc d'abord réduits puis oxydés.

Un exemple de porteur d'oxygène peut être un porteur d'oxygène à base de Nickel tel que par exemple le NiO. Lors de l'oxydation des molécules de monoxyde carbone, le porteur d'oxygène est réduit en Ni selon la réaction suivante :



Lors de la réduction des molécules de dioxyde de carbone, le porteur d'oxygène réduit, à savoir Ni, est oxydé selon la réaction suivante :



Le porteur d'oxygène oxydé, à savoir NiO, est ensuite utilisé pour une nouvelle oxydation des molécules de monoxyde carbone et ainsi de suite.

Le procédé selon l'invention comprend une phase de démarrage lors de laquelle le chauffage du flux gazeux initial de CO_2 est réalisé par combustion d'une charge de matière carbonée. Ainsi, l'énergie thermique initialement nécessaire au démarrage des réactions d'oxydation et de réduction est apportée par cette combustion. Cette combustion peut avantageusement être réalisée sous oxygène, ce qui optimise le rendement thermique de ladite combustion et produit un gaz de combustion essentiellement composé de CO_2 . Lequel CO_2 est immédiatement incorporable au flux gazeux initial et réalise ainsi un transfert thermique sans aucune perte énergétique.

Une fois que les réactions sont démarrées, le procédé selon l'invention peut avantageusement comprendre une récupération d'au moins une partie de l'énergie thermique du deuxième flux gazeux, au moins une partie de ladite énergie thermique étant utilisée pour le chauffage du flux gazeux initial.

Par ailleurs, selon une version avantageuse, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une récupération d'au moins une partie de l'énergie thermique du troisième flux gazeux, au moins une partie de ladite énergie thermique étant utilisée pour le chauffage du flux gazeux initial et pour le préchauffage des matières carbonées.

La température de pyrolyse est comprise entre 800 et 1100°C et est avantageusement de 1000°C

Par ailleurs, le procédé selon l'invention comprend une introduction continue de matières carbonées sèches par l'intermédiaire d'un sas d'introduction mécanisé et configuré pour ne pas permettre l'entrée d'air extérieur. Le troisième flux gazeux obtenu peut transiter par ce sas d'introduction afin d'échanger au moins une partie de son énergie thermique avec les matières carbonées, en passant au travers d'elles en contre courant. En procédant ainsi, l'échange thermique se fait :

- en amont, au profit des matières carbonées qui sont ainsi préchauffées tout en recyclant l'énergie inhérente des réactions thermochimiques dans le procédé selon l'invention,
- en aval, sans dommage pour le troisième flux gazeux final. En effet Boudouard a démontré que : si à 1000°C la réaction est totale en 2CO , inversement, lorsque 2CO à 1000°C échangent leur capacité thermique (chaleur) avec leur milieu, la réaction s'inverse en $1\text{CO}_2 + 1\text{C}$ jusqu'à l'abaissement de la température à niveau de la stabilité d'équilibre du

carbone, environ 450°C, à cette température le transfert est quasiment équilibré 50/50%.

En procédant ainsi, le procédé selon l'invention interdit cette inversion de réaction en échangeant la chaleur du CO (à 1000°C) avec les matières carbonées introduites (qui sont le stock de carbone « réducteur » du procédé et qui réagit
5 comme tel au cours de l'échange thermique) lesquelles inhibent cette inversion en réagissant instantanément avec le milieu et en équilibrant la température au niveau de stabilité d'équilibre du monoxyde de carbone (< 450°C).

De plus, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de
10 broyage de la charge carbonée, avant l'étape de pyrolyse. Le broyage de la matière carbonée permet de favoriser la pyrolyse et donc la réaction de réduction des molécules de CO₂ lors de cette pyrolyse.

Le troisième flux gazeux obtenu, comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone, représente une source d'énergie
15 importante. Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de génération d'énergie électrique ou énergie thermique par combustion d'au moins une partie de ce troisième flux gazeux.

Selon un exemple de réalisation, la charge de matière carbonée sèche peut comprendre :

- 20 - de la biomasse végétale ou animale,
- du charbon,
- de la tourbe,
- du lignite,
- des déchets organiques ou non,
- 25 - des pneumatiques usagés, ou
- une combinaison quelconque de ces matières carbonées.

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un système de recyclage d'un flux gazeux, dit initial, comprenant essentiellement du CO₂, ledit
30 système comprenant

- des moyens de chauffage dudit flux gazeux à une température de pyrolyse de matière carbonée,
- une première zone, dite de pyrolyse, réalisant la pyrolyse d'une charge de matière carbonée par ledit flux gazeux à ladite température de
35 pyrolyse, ladite pyrolyse réalisant une réduction des molécules de CO₂

et produisant un premier flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO),

- une deuxième zone, dite d'oxydation, réalisant une oxydation desdites molécules de monoxyde de carbone, ladite oxydation produisant un deuxième flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de CO₂ ; et
- une troisième zone, dite de réduction, réalisant la réduction desdites molécules de CO₂ dudit deuxième flux gazeux, ladite réduction fournissant un troisième flux gazeux comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO).

Selon une version avantageuse, la deuxième zone peut comprendre des oxydes porteurs d'oxygène réalisant un apport d'éléments d'oxygène pour l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux, lesdits oxydes porteurs d'oxygène étant réduits après ladite oxydation.

Toujours selon une version avantageuse, la troisième zone peut comprendre des oxydes porteurs d'oxygène à l'état réduit réalisant la réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux.

Selon une version préférée, le système selon l'invention peut comprendre des moyens convoyeurs réalisant :

- le transfert, de la deuxième à la troisième zone, des oxydes porteurs d'oxygène à l'état réduit obtenus après l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux, et
- le transfert, de la troisième zone à la deuxième zone, des oxydes porteurs d'oxygène à l'état oxydés obtenus après la réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux.

Ces moyens convoyeurs permettent d'utiliser et de réutiliser les porteurs d'oxygène, lors des réactions d'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux et de réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux, selon un cycle fermé à chaque itération du procédé selon l'invention

Les moyens de chauffage du flux gazeux initial peuvent comprendre au moins un échangeur thermique réalisant :

- un transfert d'énergie thermique du deuxième flux gazeux vers le flux gazeux initial, et/ou
- un transfert d'énergie thermique du troisième flux gazeux vers le flux gazeux initial.

5 Un tel échangeur permet de récupérer et de valoriser les énergies thermiques des deuxième et troisième flux gazeux.

Le système selon l'invention peut en outre comprendre des moyens de broyage de la charge carbonée avant la pyrolyse de cette matière par le flux gazeux initial pour augmenter la réaction de désoxydation des molécules de CO_2 par les éléments de carbone de la charge carbonnée.

Par ailleurs, le système selon l'invention peut comprendre des moyens pour mettre ledit système en dépression favorisant ainsi la circulation des différents flux gazeux de la zone de pyrolyse vers la troisième zone.

15 L'invention réalise un recyclage du CO_2 sur une base carbonée pour obtenir du CO selon la réaction : $1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ C} = 2 \text{ CO}$ qui est une réaction réductrice du CO_2 . Cette réduction est partiellement réalisable au pallier thermique de 400/500 °C et est exhaustive à 1000°C. À cette température tous les CO_2 ont échangés $\frac{1}{2} \text{ O}_2$ avec un C. Cette réduction est endothermique (283 kJ/mol) il faut donc lui fournir les moyens de la réaction.

La réduction de 1CO_2 par 1C en 2CO est réalisée en provoquant deux réactions conjointes :

- la réduction par l'échange d' $\frac{1}{2} \text{ O}_2$ (O) au profit d'un C, est endothermique (283kJ/mol),
- l'échange du $\frac{1}{2} \text{ O}_2$ (O) du CO_2 au profit d'un C en CO est une oxydation exothermique (111kJ/mol)

L'endothermie de réduction de 1CO_2 par 1C en 2CO est de 283kJ/mol – 111kJ/mol = 172kJ par mole de CO_2 .

1 kg de CO_2 est composé de 22,73 moles (de 44 gr/mol), pour les réduire en CO il faut donc l'équivalence en carbone : soit 22,73 moles de C (de 12 gr/mol, soit 272,76 gr de carbone (C). Cette réaction donne 45,46 moles de CO (de 28 gr/mol) soit 1,273 kg de monoxyde de carbone (CO).

Dans ces conditions, le bilan énergétique du recyclage du CO_2 sur C en deux CO selon l'invention est le suivant : Il faut environ 1 644 kJ pour élever 1

kg de CO₂ + l'équivalent Carbone (272,76 gr ou 6/700 gr d'une matière carbonée à 50% de carbone) à la température de base de la réaction réductrice (400/500 °C) et environ 2 220 kJ pour atteindre la température de sa complétude (≈ 1000°C). Par ailleurs, l'endothermie de la réduction de 1 kg de CO₂ est de : 172 kJ x 22,73 moles = 3 909,56 kJ. L'enthalpie totale du recyclage est de 5 554 kJ à 6 130 kJ/kg de CO₂

Or, le pouvoir calorifique d'1,273 kg de CO est : 283 kJ/mol x 45,46 moles = 12 865 kJ. Soit un gain limité de 7 311 kJ à 6 735 kJ/kg CO₂.

Le pouvoir calorifique des 272,76 gr de carbone utiles à la réduction du CO₂ est de 22,73 moles x 394 kJ/mol = 8 956 kJ.

En conclusion :

- le bilan énergétique du recyclage du CO₂ en CO est consommateur de l'énergie utile au conditionnement des matières mises en œuvre (enthalpie de la réaction 1644 /2220 kJ). Comme il sera expliqué dans la suite du procédé, cette énergie est fournie au démarrage par l'oxydation (combustion) de carbone et ensuite par le recyclage/récupération des chaleurs latentes et sensibles sur les effluents des réactions.

- le bilan thermique du recyclage du CO₂ en CO développe un potentiel énergétique instantané, sous forme de combustible gazeux « parfait », supérieur de près de 4000 kJ/ kg CO₂ à la combustion de l'équivalent énergétique carbone (combustible solide) utilisé comme réducteur. Cet état permet une optimisation de la combustion, du rendement et de la température de cette combustion ainsi que du rendement énergétique global.

Le bilan général du recyclage du CO₂ en CO est significatif :

- o transfert thermique optimal d'un combustible solide à un gaz issu de la conversion de ce solide en gaz combustible (quasi pur) et présentant les possibilités :

- d'un meilleur rendement et gestion de la combustion du gaz par rapport à un combustible solide,
- d'un meilleur rendement global de l'énergie mise en œuvre,

- d'une maintenance sensiblement réduite sur les matériels thermiques.

- Recyclage de 3,66 kg de CO₂ par kg de carbone solide consommé, le CO₂ pouvant être recyclé plusieurs fois après combustion de la solution gaz).

L'invention, peut être utilisée pour la production de CO, pour la construction de chaînes carbonées pour des combinaisons moléculaires et des usages industriels divers.

Associée à un système de production d'hydrogène (H₂) l'invention, pour la production de CO, permet toutes les combinaisons moléculaires hydrocarbonées, par exemple le méthane (CH₄). Les compositions d'hydrocarbures de synthèse les plus complexes sont alors réalisables, cela dans les raffineries actuelles.

L'invention peut également être utilisée pour la conversion de l'énergie source (potentiel d'énergie « thermique » de combustibles solides) transféré en source d'énergie gazeuse combustible (CO) pour être convertie en énergies nouvelles multi-usages : chaleur, froid, électricité, énergie motrice.

Les porteurs d'oxygène peuvent comprendre NiO, Fe₂O₃, MgO, CaO, etc.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée d'un mode de mise en œuvre nullement limitatif, et de la figure annexée qui est une représentation schématique du principe d'une première version d'un système de recyclage de CO₂ sur une base carbonée selon l'invention.

Le système 100 représenté sur la figure 1 comprend une première zone 102. La première zone 102 est la zone où la pyrolyse de matières carbonées 104 par un flux gazeux initial de CO₂ 106 à haute température (supérieure à 1000°C) est réalisée. Les matières carbonées sont de préférence sèches pour une réaction homogène en CO, mais peuvent être humide si l'objet est d'obtenir la synthèse d'un composé gazeux différent. Cette première zone 102 comprend plusieurs paliers 108 et est configurée pour permettre :

- la montée en température progressive des matières carbonées, et le maintien du CO₂ aux températures optimales de pyrolyse

- la réaction de désoxydation du CO_2 par la matière carbonée, et plus particulièrement par les éléments de carbone.

Le flux gazeux initial de CO_2 106 et les matières carbonées 104 sont introduits en continu dans cette première zone 102, en contre courant. Le CO_2 106 est introduit à la température de la réaction définie à 1000°C environ. En effet, le flux gazeux initial de CO_2 106 est préalablement chauffé à la température de réaction, par des moyens 101 connus de l'art dans la phase de démarrage. Une fois la réaction amorcée, le chauffage du flux gazeux de CO_2 est autonome grâce au recyclage des énergies mises en œuvre dans le système 100 tel que décrit dans la suite.

Pour réaliser la réaction de réduction de CO_2 (selon les équilibres du carbone définis par BOUDOUARD et explicité ci-avant) et optimiser cette réaction, le CO_2 est préchauffé à une température $\geq 1000^\circ\text{C}$ avant son introduction en proportion contrôlée relative à la proportion de carbone contenu dans les matières premières carbonées 104 introduites afin de réagir instantanément avec le milieu, accélérer la montée en température des matières carbonées et inhiber toute inversion de la réaction. Ce préchauffage externe est interrompu, ou réduit, dès que la phase de démarrage a atteint le niveau d'autonomie thermique du procédé. La proportion de CO_2 introduite doit être égale à la proportion de carbone (C) dans la matière carbonée, c'est-à-dire 1 mole de CO_2 pour une mole de carbone (C).

Les matières carbonées 104 peuvent être indifféremment de la biomasse végétale et/ou animale, du charbon, de la tourbe, du lignite, des déchets, des pneumatiques usagés, etc.) Elles sont de préférence broyées pour une meilleure interaction avec le CO_2 . Elles sont de préférence "sèches" pour l'obtention de la réaction selon l'invention. La matière carbonée est introduite dans la première zone 102 de pyrolyse par un sas 103 (mécanisé par des dispositifs connus de l'homme de l'art), à la température de leur stockage. Dans ce sas 103, la matière carbonée est traversée en contrecourant par le flux gazeux final 120. Cette interaction permet l'échange de la capacité thermique résiduelle du flux 120 aux matières carbonées 104, permettant le préchauffage de celle-ci et le refroidissement du flux 120. La matière carbonée est ensuite introduite dans les zones 108 où elle est soumise en contre courant au flux gazeux initial 106 de CO_2 à la température de pyrolyse de 1000°C environ qui élève la température de

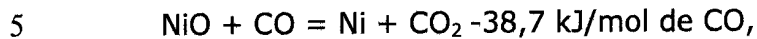
l'ensemble au niveau requis pour la réaction de désoxydation (réduction) du CO_2 . La pyrolyse se poursuit palier par palier en fonction de la configuration établie pour le système. Le CO_2 échange alors un O avec les carbones surchauffés des matières carbonées 104. Le mélange gazeux obtenu passe d'un palier 108 à l'autre en transitant par une zone mitoyenne, concomitante à toutes les zones du système selon l'invention et dans laquelle les différents flux gazeux du procédé transitent eux aussi par l'intermédiaire d'échangeurs distincts. Ainsi, le mélange gazeux conserve une température et une capacité thermique suffisante pour que la réaction soit effective et efficiente. Les molécules de CO se forment pour faire un premier flux 110 gazeux composé essentiellement de CO à haute température ($\leq 900^\circ\text{C}$) et pour, finalement, faire un passage définitif en zone 109 où le résiduel des matières carbonées initiales et les CO_2 résiduels sont complètement transformés en CO. Ce premier flux gazeux 110 est aspiré de la première zone 102 vers une deuxième zone 112 car le système 100 est en dépression par des moyens d'extraction connus, non représentés.

La deuxième zone 112 met en œuvre des matériaux porteurs d'oxygène tels que des oxydes métalliques notés MeO sur la figure 1. Au contact de ces matériaux porteurs d'oxygène MeO le premier flux gazeux 110 composé essentiellement de CO à haute température va s'oxyder en prélevant, sur les matériaux porteurs d'oxygène, l'atome (ou les atomes) d'oxygène manquant à sa combustion complète. Cette réaction exothermique se produit sans flamme et génère 12 865 kJ pour les 1,273 kg de CO produit par kg de matières carbonées 104 introduites dans le sas 103 de la zone 102 (soit 45,46 moles de CO).

Cette deuxième zone 112 peut être une chaudière à production de vapeur ou tout autre générateur thermique connu. Dans l'exemple donné cette deuxième zone 112 est un échangeur thermique dans lequel transite le flux gazeux initial de CO_2 106 et où il acquiert une part de sa capacité thermique avant son introduction dans la première zone 102.

La désoxydation des matériaux porteurs d'oxygène MeO est généralement une réaction endothermique, c'est pour compenser cette endothermie que le premier flux gazeux de CO 110 est porté à très haute température au cours des recyclages et échanges thermiques du procédé. Par ailleurs, les matériaux porteurs d'oxygène MeO sont également préchauffés au cours des recyclages thermiques du procédé.

Dans l'exemple donné, les matériaux porteurs d'oxygène MeO peuvent comprendre une préparation à base de Nickel « Ni » qui est à l'état d'oxyde « NiO ». Dans ce cas la réaction complète : réduction des NiO et oxydation du CO est exothermique :



Cette réaction génère un deuxième flux gazeux 114 essentiellement composé de CO_2 .

10 Cependant la température dans cette deuxième zone 112 doit être maintenue inférieure ou égale à 1000°C pour préserver la durabilité des matériaux porteurs d'oxygènes. C'est le transfert thermique, de l'exothermie de la réaction, vers le flux gazeux initial 106 qui traverse la deuxième zone 112 qui permet de maintenir la température de la deuxième zone inférieure ou égale à 1000°C . Le transfert thermique est réalisé par un échangeur thermique 118 commun aux deux zones 112 et 116 ou tout autre moyen de récupération

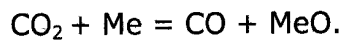
15 thermique, de façon à ce que le transfert de l'énergie, des réactions vers le flux gazeux initial 106, s'opère graduellement en maintenant la température optimale des zones, des matériaux "porteurs d'oxygènes" et des flux gazeux concernés.

20 Lors de l'oxydation complète du CO en CO_2 dans la deuxième zone 112, l'endothermie de réduction du CO_2 initial ($172 \text{ kJ/mol de CO}_2$, au cours de la pyrolyse des matières carbonées) est ainsi recyclée :

- les matériaux "porteurs d'oxygènes" MeO sont désactivés (ou réduits) en Me et sont extraits gravitairement (et/ou mécaniquement) de la deuxième zone à une température comprise entre 800 et 1000°C . Ces matériaux Me sont transférés par des moyens de convoyage dans la
- 25 troisième zone 116 du système 100 ; et
- le deuxième flux gazeux 114 essentiellement composé de CO_2 sort de la deuxième zone 112 à une température inférieure ou égale à 900°C . Ce deuxième flux gazeux est introduit à une température inférieure à 900°C dans la troisième zone 116 où il sera de nouveau réduit en CO au contact
- 30 des matériaux porteurs d'oxygènes désoxydés ou réduits Me provenant de la deuxième zone 112 et convoyés dans la troisième 116.

Dans la troisième zone 116, le deuxième flux gazeux 114 provenant de la deuxième zone 112 va traverser les matériaux porteurs d'oxygène désactivés ou

réduits Me avec lesquels, les composés de CO_2 vont échanger un atome d'oxygène (O) selon la réaction :



Cette réaction génère à la fois ;

- 5 - un troisième flux gazeux 120 composé essentiellement de CO à la température $\leq 800^\circ\text{C}$; et
- des matériaux porteurs d'oxygène activés ou oxydés MeO réutilisables dans la deuxième zone 112.

Dans le présent exemple, cette réaction s'écrit :



L'endothermie de cette réaction annule l'exothermie de celle effective dans la première zone. L'échangeur thermique 118 de convoyage du flux gazeux initial 106 occupe également cette troisième zone 116. Le flux gazeux initial 106 de CO_2 circule dans cet échangeur thermique 118 de la troisième zone à la première zone, à contre courant, pour acquérir le maximum de capacité thermique et la température d'environ 1000°C utiles à l'ensemble des réactions décrites.

Le troisième flux gazeux 120 est extrait du système 100 via le sas 103 où il va traverser la matière carbonée qui y est introduite en continu. La rencontre et l'interaction du troisième flux gazeux 120 et de la matière carbonée 104 en contre courant préchauffe la matière carbonée, et refroidit le troisième flux gazeux 120 en inhibant toute inversion des molécules de CO en $1\text{CO}_2 + 1\text{C}$.

Le bilan thermique de ces réactions est déficitaire. Il nécessite un appoint thermique correspondant aux diverses déperditions du système (environ 10% selon l'exemple décrit) et à la capacité thermique résiduelle du flux 120 (s'il n'est pas utilisé « tel quel » dès son extraction du système selon l'invention). Cet appoint thermique peut être fourni, en amont, par apport thermique strictement contrôlé, en consommant (en oxycombustion) des CO dans l'équipement 101 de préchauffage du CO_2 initial 106, ces CO sont ainsi transformés en CO_2 qui seront à leur tour recyclés dans le système.

30 Le troisième flux gazeux 120 de CO qui est extrait de la troisième zone 116 est un gaz comburant utilisable « tel quel » dans toutes installations thermiques et/ou converti en électricité dans un moteur et/ou une turbine à gaz. Les molécules de CO composant ce troisième flux gazeux 120 peuvent être exploitées comme molécules primaires pour la combinaison de complexes

moléculaires carbonés de synthèse et, en relation avec un approvisionnement et/ou une production d'hydrogène (H_2), en molécules hydrocarbonées.

En conclusion :

- 5 - En entrée du système 100 sont introduits 1 mole de CO_2 et 1 mole de carbone (sous forme de matières carbonées diverses, voire de charbon)
 - le CO_2 sert de caloporteur (convoyeur de l'énergie « chaleur sensible » utile à la pyrolyse dans première zone 102 ;
 - le carbone a un potentiel d'énergie de 394 kJ/mol
- 10 - En sortie, le système génère 2 moles de CO dont le potentiel d'énergie est de 283 kJ/mol x 2 = 566 kJ, soit un gain énergétique des 172 kJ utiles au transfert d'énergie de C à 2CO par réduction du CO_2 initial. Cette énergie est fournie au démarrage de la réaction par un apport d'énergie
- 15 externe et est récupérée dans le cycle de réactions du système après la phase de démarrage. Seule une consommation minimale de la réaction primaire perdure et la compensation des pertes thermiques inhérentes au matériel mis en œuvre.

Le rendement global du procédé selon l'invention est ainsi supérieur à

20 90%. Soit environ 510 kJ, somme du transfert d'énergie du C et de la conversion du CO_2 , d'où un gain de potentiel énergétique (aux CO produits et selon que le procédé est défini pour un usage thermique desdits CO) de 116 kJ par mole de CO_2 initial et une économie de $116 / 394$ kJ/mol de CO_2 = 29,44 % d'énergie supplémentaire récupérée grâce au recyclage des énergies mises en œuvre, soit

25 29,44 % de rejet de CO_2 atmosphérique (GES) en moins. Soit une mole de dioxyde de carbone (CO_2 , GES) recyclée par mole de carbone utilisée pour produire deux moles de CO industriel, sans rejet gazeux à l'atmosphère.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Procédé de recyclage d'un flux gazeux (106), dit initial, de CO_2 , comprenant essentiellement des molécules de CO_2 , ledit procédé comprenant les étapes
- 5 suivantes :
- chauffage dudit flux gazeux de CO_2 à une température de pyrolyse de matière carbonée (104),
 - pyrolyse d'une charge de matière charbonnée (104) comprenant des
 - 10 éléments de carbone par ledit flux gazeux, ladite pyrolyse réalisant une réduction des molécules de CO_2 par lesdits éléments de carbone et produisant un premier flux gazeux (110) comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO) à haute température,
 - oxydation desdites molécules de monoxyde de carbone (CO) par des
 - 15 éléments d'oxygène (O), ladite oxydation produisant un deuxième flux gazeux (114) comprenant essentiellement des molécules de CO_2 ;
 - réduction desdites molécules de CO_2 dudit deuxième flux gazeux (114), ladite réduction fournissant un troisième flux (120) gazeux comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO).
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments d'oxygène réalisant l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux (110) sont apportés par des oxydes porteurs d'oxygène (MeO), lesdits porteurs d'oxygène (MeO) étant réduits après ladite oxydation.
- 25 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la réduction des molécules de CO_2 du deuxième flux gazeux (114) est réalisée par les porteurs d'oxygène réduits (Me) obtenus après l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone (CO).
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une phase de démarrage lors de laquelle le chauffage du flux gazeux initial de CO_2 est réalisé par combustion d'une charge de matière carbonée.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une récupération d'au moins une partie de l'énergie thermique du deuxième flux gazeux (114), au moins une partie de ladite énergie thermique étant utilisée pour le chauffage du flux gazeux initial (106).

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une récupération d'au moins une partie de l'énergie thermique du troisième flux gazeux (120), au moins une partie de ladite énergie thermique étant utilisée pour le chauffage du flux gazeux initial (106) et/ou le préchauffage de la matière carbonée (104).

10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de pyrolyse est comprise entre 800 et 1100°C

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une introduction continue et à contre courant de matière carbonée (104) et du flux gazeux initial (106) dans une zone de pyrolyse (102), en respectant une proportion d'une mole de carbone (C) pour une mole de dioxyde de carbone (CO₂).

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de broyage de la charge carbonée, avant l'étape de pyrolyse.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une génération d'énergie électrique ou énergie thermique par combustion d'au moins partie du troisième flux gazeux (120).

30

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge carbonée sèche comprend :

- de la biomasse végétale ou animale,
- du charbon,
- de la tourbe,
- du lignite,
- des déchets,

35

- des pneumatiques usagés, ou
- une combinaison quelconque de ces matières carbonées.

12. Système (100) de recyclage d'un flux gazeux (106), dit initial, comprenant
5 essentiellement du CO₂, ledit système (100) comprenant

- des moyens de chauffage (118/101) dudit flux gazeux initial (106) à une température de pyrolyse de matière carbonée (104),
- une première zone (102), dite de pyrolyse, réalisant la pyrolyse d'une charge de matière carbonée (104) par ledit flux gazeux initial (106) à ladite température de pyrolyse, ladite pyrolyse réalisant une réduction des molécules de CO₂ et produisant un premier flux gazeux (110) comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO),
- une deuxième zone (112), dite d'oxydation, réalisant une oxydation desdites molécules de monoxyde de carbone, ladite oxydation produisant un deuxième flux gazeux (114) comprenant essentiellement des molécules de CO₂ ; et
- une troisième zone (116), dite de réduction, réalisant la réduction desdites molécules de CO₂ dudit deuxième flux gazeux (114), ladite réduction fournissant un troisième flux gazeux (120) comprenant essentiellement des molécules de monoxyde de carbone (CO).

13. Système selon la revendication 12, caractérisé en ce que la deuxième zone (112) comprend des oxydes porteurs d'oxygène (MeO) réalisant un apport d'éléments d'oxygène pour l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone du premier flux gazeux (110), lesdits oxydes porteurs d'oxygène étant réduits après ladite oxydation.

14. Système selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que la troisième zone (116) comprend des oxydes porteurs d'oxygène à l'état réduit (Me) réalisant la réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux (114).

15. Système selon les revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens convoyeur réalisant :

- le transfert, de la deuxième zone (112) à la troisième zone (116), des oxydes porteurs d'oxygène à l'état réduit (Me) obtenus après l'oxydation des molécules de monoxyde de carbone (CO) du premier flux gazeux (110), et
- 5 - le transfert, de la troisième zone (116) à la deuxième zone (112), des oxydes porteurs d'oxygène à l'état oxydés (MeO) obtenus après la réduction des molécules de CO₂ du deuxième flux gazeux (114).

10 16. Système selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le porteur d'oxygène est à base de Nickel.

17. Système selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que les moyens de chauffage du flux gazeux initial comprennent au moins un échangeur thermique (118) réalisant :

- 15 - un transfert d'énergie thermique du deuxième flux gazeux (114) vers le flux gazeux initial (106), et/ou
- un transfert d'énergie thermique du troisième flux (120) gazeux vers le flux gazeux initial (106).

20 18. Système selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de broyage de la charge carbonée.

19. Système selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour mettre ledit système en dépression.

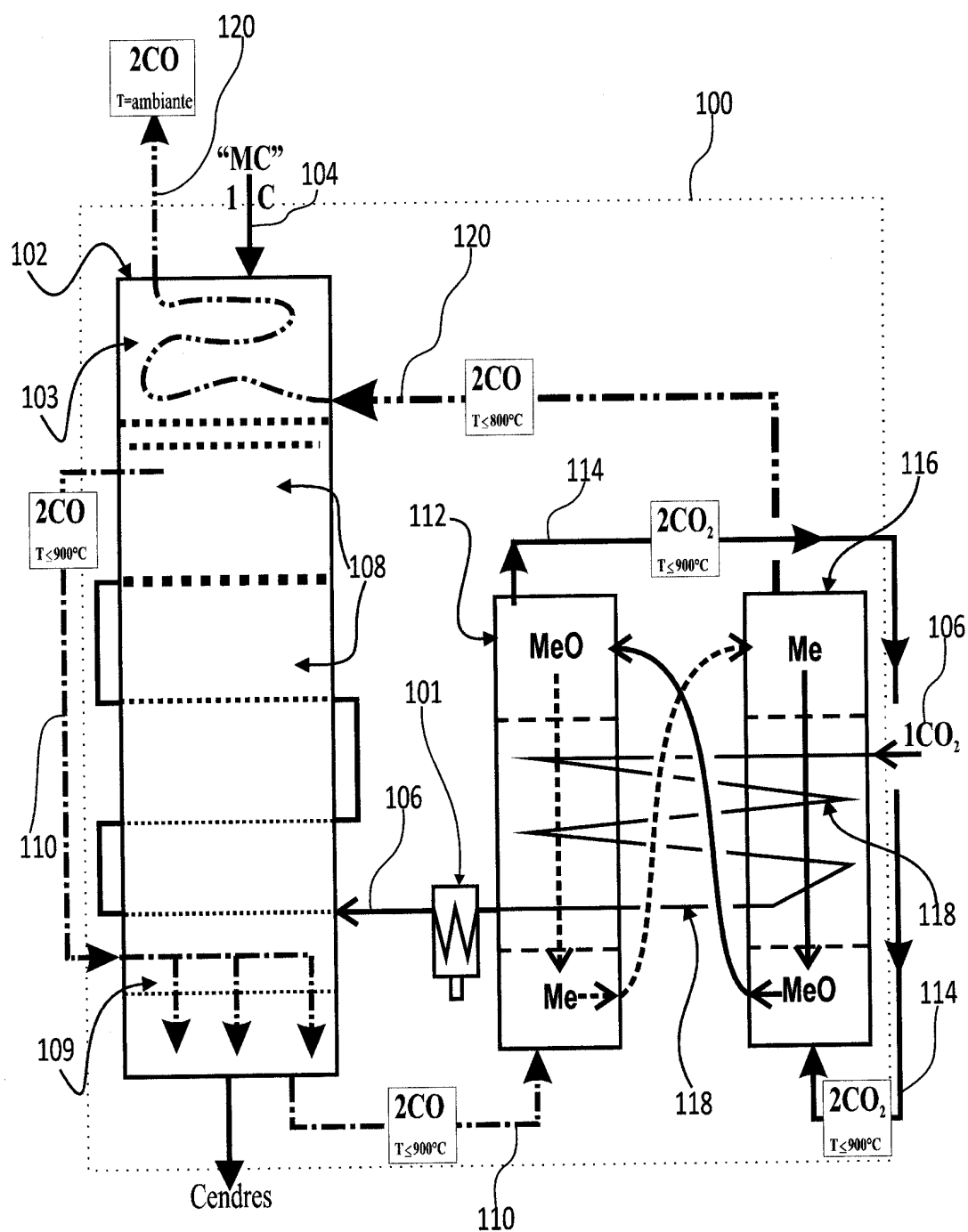


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 733810
FR 1000376

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	US 4 272 555 A (DAVIS GEORGE D ET AL) 9 juin 1981 (1981-06-09)	1,2, 4-13, 16-19	C10J3/12 C01B31/18
A	* colonne 1, ligne 48 - colonne 4, ligne 24 * * figure 1 *	3,14,15	
A	----- US 2 602 809 A (DICKINSON NORMAN L) 8 juillet 1952 (1952-07-08) * le document en entier *	1,12	
A	----- MIMORI K ET AL: "A new reversible chemical system for efficient utilization of carbonaceous compounds" ENERGY, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB LNKD- DOI:10.1016/0360-5442(94)90015-9, vol. 19, no. 7, 1 juillet 1994 (1994-07-01), pages 771-778, XP023642857 ISSN: 0360-5442 [extrait le 1994-07-01] * le document en entier *	1	
A	----- GB 521 415 A (BRITISH OXYGEN CO LTD; PAUL MAURICE SCHUFTAN) 21 mai 1940 (1940-05-21) * revendications 1-6 * * page 1, ligne 41 - page 2, ligne 77 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B
A	----- WO 2008/036902 A2 (ELTRON RES & DEV INC [US]; WHITE JAMES H [US]; SCHUTTE ERICK J [US]; R) 27 mars 2008 (2008-03-27) * revendications 1,30 *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2010		Rigondaud, Bernard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1000376 FA 733810**

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 **10-11-2010**

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
US 4272555	A	09-06-1981	ZA 8005825 A	25-11-1981
US 2602809	A	08-07-1952	AUCUN	
GB 521415	A	21-05-1940	BE 437031 A	
			FR 861523 A	11-02-1941
WO 2008036902	A2	27-03-2008	AU 2007299691 A1	27-03-2008
			CA 2663977 A1	27-03-2008
			EP 2076325 A2	08-07-2009
			US 2008164443 A1	10-07-2008