

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.04.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.10.13 Bulletin 13/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

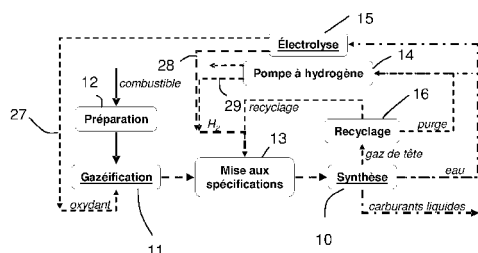
⑦② Inventeur(s) : BERNICAL QUENTIN.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦④ Mandataire(s) : NOVAIMO.

⑤④ PRODUCTION DE DIHYDROGENE PAR UNE TRANSFORMATION DE GAZ DE TETE ISSUS D'UNE
SYNTHESE.

⑤⑦ Un procédé de transformation chimique comprend
une étape de synthèse (10) prenant en entrée des réactifs
incluant au moins du dihydrogène et du monoxyde de car-
bone et donnant en sortie un composé de synthèse tel qu'un
carburant, de l'eau et des gaz de tête. Il comprend une
étape de récupération de tout ou partie des gaz de tête issus
de l'étape de synthèse, et une étape de production de dihy-
drogène, notamment de manière électrochimique (14), par
une transformation des gaz de tête récupérés à l'étape de
récupération.



Production de dihydrogène par une transformation de gaz de tête issus d'une synthèse

5

Domaine technique de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de transformation chimique comprenant une étape de synthèse prenant en entrée des réactifs
10 incluant au moins du dihydrogène et du monoxyde de carbone et donnant en sortie un composé de synthèse tel qu'un carburant, de l'eau et des gaz de tête.

Une application particulièrement visée concerne la transformation
15 chimique de produits combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, de sorte à former à l'issue de l'étape de synthèse au moins un composé de synthèse constitué par un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène.

État de la technique

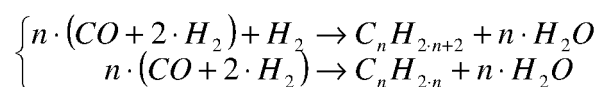
La mise en œuvre d'une étape de synthèse dans un procédé de transformation est une technique connue et couramment utilisée. Elle permet de fournir un composé de synthèse recherché à partir de produits
25 réactifs tels que du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Une problématique générale consiste à obtenir une quantité déterminée et suffisante de dihydrogène en amont du réacteur de synthèse.

Ce type de problématique peut se poser dans un procédé de
30 transformation chimique de produits combustibles tels que du charbon,

du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, de sorte à former, à l'issue de l'étape de synthèse, de l'eau, des gaz de tête et surtout au moins un composé de synthèse constitué par un ou plusieurs carburant(s) liquide(s) tel qu'un alcane et/ou un alcène. La technique classique mise en œuvre pour une telle transformation chimique est illustrée sur la figure 1.

Pour les combustibles solides, le procédé de transformation repose sur deux étapes principales : dans un premier temps une étape de gazéification du combustible solide puis, dans un deuxième temps, une étape de synthèse des carburants liquides à partir des gaz obtenus à l'issue de la gazéification. Des étapes supplémentaires de préparation des réactifs et de valorisation des coproduits peuvent compléter le procédé. Les réactifs peuvent subir une mise aux spécifications entre la gazéification et la synthèse, tandis que les gaz de tête peuvent être valorisés par exemple au moyen d'une turbine.

Plus précisément, le combustible solide est injecté, après une étape de préparation adaptée au type de combustible et au type de gazéification, dans un réacteur de gazéification où l'étape de gazéification est réalisée à l'aide d'un gaz vecteur (par exemple du diazote N_2 ou du dioxyde de carbone CO_2) et oxydé à l'aide d'un oxydant tel que du dioxygène O_2 . Le rôle de la gazéification est de générer un mélange de dihydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO . Ces deux composés issus de la gazéification sont les principaux réactifs pris en entrée par le réacteur de synthèse où l'étape de synthèse est mise en œuvre. L'équation suivante présente les principales équations bilans de la synthèse :



En plus, des carburants liquides recherchés, la synthèse produit aussi de l'eau et un mélange de gaz, appelés par la suite « gaz de tête ». Ce mélange comprend :

- 5 - de monoxyde de carbone et de dihydrogène formés par les réactifs non-consommés au cours de la synthèse ;
- de méthane CH_4 et de composés gazeux plus lourds produits par la synthèse ;
- de composés inertes, comme le diazote N_2 .

10

Dans le cas de la production de carburants classiques comme le gazole, la proportion stœchiométrique entre le dihydrogène et le monoxyde de carbone en entrée de la synthèse doit être légèrement supérieure à deux. Or, les matières premières classiquement utilisées (charbon, biomasse...) ne permettent pas d'obtenir un tel ratio, à l'issue de la gazéification, entre le monoxyde de carbone et le dihydrogène. Aussi, afin de maximiser l'utilisation du carbone contenu dans les combustibles, il a été imaginé, en référence à la figure 2a, d'ajouter du dihydrogène en entrée du réacteur de synthèse.

20

D'autre part, il a été imaginé, en référence à la figure 2b, de recycler les gaz de tête issus de la synthèse, permettant notamment d'augmenter la productivité. L'idée n'est pas de produire du dihydrogène mais de récupérer l'énergie et la matière contenues dans les gaz de tête à la sortie du réacteur de synthèse. Un tel recyclage est par exemple décrit dans le document US2008/0098654A1. Le recyclage classique est schématisé sur la figure 3. Seule une fraction des gaz de tête est recyclée, la fraction restante des gaz de tête étant purgée pour éviter l'accumulation de composés inertes. En effet, des quantités importantes de N_2 peuvent en particulier être injectées à l'étape de gazéification si ce

30

gaz est utilisé comme gaz vecteur pour la fluidisation, le transport et l'injection du combustible (solide et préalablement broyé). Dans une moindre mesure, le combustible lui-même est composé d'une faible proportion d'azote, libéré lors de la gazéification. La valorisation de cette

5 purge est la mise en œuvre d'une étape de combustion de la fraction purgée de gaz de tête (incluant un apport d'air) qui fournit l'énergie sous forme de chaleur nécessaire à une étape de reformage (incluant un apport d'eau) appliquée à la fraction recyclée de gaz de tête. Si la quantité est trop importante, la valorisation peut être une combustion en

10 chaudière afin de récupérer de la chaleur, ou dans une turbine à gaz pour produire de l'électricité (c'est ce dernier cas qui est représenté sur la figure 1). Ces deux solutions ont une faible efficacité (pertes entropiques importantes lors de la combustion) et entraînent la production de polluants sous forme d'oxydes d'azote NO_x .

15

Si l'association (représentée en figure 2b) d'un ajout de dihydrogène et de la solution de recyclage préalablement décrite présente les avantages d'une augmentation de la productivité (le rapport entre les carburants et les combustibles de base étant au moins doublé dans le cas de la

20 biomasse comme matière première), d'une valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête, de fournir une solution technique pour cette valorisation, il reste qu'elle implique les inconvénients suivants :

- elle ne fournit pas de solution technique pour la production de

25 dihydrogène,

- elle présente une faible efficacité (entropique et énergétique),
- la valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête est limitée dans les cas où la purge est trop importante,
- la production polluante de NO_x lors de la combustion de la quantité

30 purgée,

- et une dilution du dioxyde de carbone lors de la combustion de la quantité purgée.

Une deuxième solution, en référence à la figure 4 et par exemple décrite dans le document US2008/0008023338A1, prévoit une production de dihydrogène en utilisant une électrolyse de la vapeur à haute température (connue sous l'acronyme « EVHT ») en dissociant de l'eau à partir de l'équation suivante :



Les électrolyseurs associés utilisent comme électrolyte des oxydes solides. Cette solution, dite anionique, sépare l'oxygène des réactifs (ici, de l'eau) comme la figure 5 le représente. Elle permet aussi de consommer la chaleur générée en différents endroits du procédé de transformation pour vaporiser l'eau. L'électrolyse de l'eau permet de plus de produire le dioxygène O₂ pur utilisé durant l'étape de gazéification. L'utilisation de solutions électrochimiques de production de dihydrogène et de dioxygène est proposée dans le document US2008/0098654A1 qui met en œuvre la solution de recyclage, mais est également décrite par exemple dans le document US2009/0235587A1 qui présente de nombreuses options d'utilisation de la chaleur pour l'EVHT mais ne fournit pas de solution de valorisation des gaz de tête.

Si la solution d'électrolyse préalablement décrite présente les avantages de fournir une solution technique pour la production de dihydrogène et une production simultanée de dioxygène, d'une bonne efficacité (énergétique et entropique), il reste qu'elle implique les inconvénients suivants dans le cas où elle est combinée à un recyclage :

- elle présente une faible efficacité (entropique et énergétique) en raison du recyclage,
- la valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête est limitée dans les cas où la purge est trop importante,
- 5 - la production polluante de NO_x lors de la combustion de la quantité purgée,
- et une dilution du dioxyde de carbone lors de la combustion de la quantité purgée.

10 **Objet de l'invention**

Le but de la présente invention est de proposer une solution de transformation chimique qui remédie aux inconvénients listés ci-dessus.

- 15 Notamment, un objet de l'invention est d'améliorer l'efficacité de la solution.

Un autre objet de l'invention est d'améliorer la valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête.

20

Un autre objet de l'invention est de diminuer voire supprimer les pollutions induites.

- 25 Un autre objet de l'invention est de limiter voire supprimer la dilution du dioxyde de carbone induit par la mise en œuvre de la solution.

Un premier aspect de l'invention concerne un procédé de transformation chimique comprenant une étape de synthèse prenant en entrée des réactifs incluant au moins du dihydrogène et du monoxyde de carbone et

donnant en sortie un composé de synthèse tel qu'un carburant, de l'eau et des gaz de tête. Il comprend :

- une étape de récupération de tout ou partie des gaz de tête issus de l'étape de synthèse,
- 5 - une étape de production de dihydrogène, notamment de manière électrochimique, par une transformation des gaz de tête récupérés à l'étape de récupération.

Le procédé peut comprendre une étape de transfert du dihydrogène formé à l'étape de production de dihydrogène, vers une entrée d'un réacteur de synthèse mettant en œuvre l'étape de synthèse.

10

Une étape de craquage des gaz de tête issus de l'étape de synthèse peut avantageusement être mise en œuvre.

15

L'étape de production de dihydrogène peut comprendre une étape d'électrolyse assistée, du côté d'une anode d'un appareil électrochimique, par les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération.

20 Le procédé peut comprendre une étape de recueil de tout ou partie de l'eau issue de l'étape de synthèse, l'étape d'électrolyse assistée utilisant de l'eau récupérée à l'étape de recueil.

L'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée peut être de type anionique et mettre en œuvre :

25

- une réaction de réduction à partir d'eau, du côté d'une cathode de l'appareil électrochimique, produisant d'une part du dihydrogène constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production, d'autre part de l'oxygène,

- une réaction de combustion du côté de l'anode, entre l'oxygène issu de la réaction de réduction et les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération, pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone.

- 5 L'étape de craquage peut alors être appliquée aux gaz récupérés à l'étape de récupération, à l'aide d'une vapeur d'eau formée à partir de l'eau récupérée à l'étape de recueil et/ou d'une fraction réutilisée de la quantité totale d'eau issue de l'étape d'électrolyse assistée.
- 10 Une étape de collecte de dioxyde de carbone produit lors de la réaction de combustion à l'anode peut aussi être mise en œuvre.

Le procédé peut aussi comprendre avantageusement une étape d'échange thermique entre des fluides choisis parmi la liste suivante :

- 15 des gaz de tête récupérés durant l'étape de récupération, du dihydrogène et/ou de l'eau et/ou du dioxyde de carbone et/ou du diazote issus de l'étape d'électrolyse assistée, des gaz issus de l'étape de craquage, de l'eau récupérée durant l'étape de recueil, du dioxyde de carbone récupéré durant l'étape de collecte.

20

Alternativement, l'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée peut être de type protonique et mettre en œuvre :

- une réaction d'oxydation du côté de l'anode, à partir d'eau et des gaz récupérés à l'étape de récupération, produisant du dioxyde de carbone,
- 25 - une réaction de réduction du côté d'une cathode de l'appareil électrochimique, pour créer du dihydrogène constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production.

Des produits combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, sont notamment transformés de sorte à former à l'issue de l'étape de synthèse au moins un composé de synthèse constitué par un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène.

Le procédé peut comprendre une étape de gazéification, dans un réacteur de gazéification, prenant en entrée au moins lesdits produits combustibles et donnant en sortie des réactifs incluant au moins une partie du dihydrogène et du monoxyde de carbone utilisés durant l'étape de synthèse.

Le procédé peut aussi comprendre une étape de transfert du dioxyde de carbone récupéré lors de l'étape de collecte de dioxyde de carbone, vers une entrée du réacteur de gazéification pour former un gaz vecteur durant l'étape de gazéification.

Une étape de recyclage de la fraction de gaz de tête issue de l'étape de synthèse et non récupérée lors de l'étape de récupération des gaz de tête peut être mise en œuvre, ainsi qu'une étape d'électrolyse d'eau, notamment de type électrolyse de vapeur à haute température, utilisant la fraction d'eau issue de l'étape de synthèse et non récupérée lors de l'étape de recueil d'eau.

Le procédé peut comprendre une étape de transfert de dihydrogène produit durant l'étape d'électrolyse d'eau vers une entrée du réacteur de synthèse mettant en œuvre l'étape de synthèse et/ou une étape de transfert de dioxygène produit durant l'étape d'électrolyse d'eau vers une entrée du réacteur de gazéification mettant en œuvre l'étape de

gazéification pour former un composé oxydant durant l'étape de gazéification.

Un deuxième aspect de l'invention concerne une installation de transformation chimique, notamment de transformation de combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, en au moins un composé de synthèse, notamment un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène, installation comprenant les éléments matériels et/ou logiciels qui mettent en œuvre le procédé de transformation décrit ci-dessus.

Enfin, un troisième aspect de l'invention concerne un programme informatique comprenant un moyen de codes de programme informatique adapté à la réalisation des étapes du procédé, lorsque le programme est exécuté par un calculateur.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés sur les dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue illustrant le principe connu de transformation de produits combustibles en carburants liquides,
- les figures 2b et 2c et 3 illustrent la solution connue de recyclage des gaz de tête,
- les figures 2a et 2c, 4 et 5 illustrent la solution connue d'apport de dihydrogène obtenu par électrolyse d'eau,
- la figure 6 représente le principe général d'un exemple de procédé de transformation selon l'invention,

- la figure 7 représente le principe de fonctionnement d'une pompe à hydrogène utilisée dans la figure 6,
- les figures 8 et 9 illustrent le principe de fonctionnement respectivement anionique et protonique de l'électrolyse assistée mise en œuvre à la figure 7.

Description de modes préférentiels de l'invention

Les principes de l'invention seront exposés ci-dessous en relation avec les figures 6 à 9.

L'invention concerne, de manière générale, un procédé de transformation chimique comprenant une étape de synthèse 10 prenant en entrée des réactifs incluant au moins du dihydrogène H_2 et du monoxyde de carbone CO et donnant en sortie principalement un composé de synthèse tel qu'un carburant, mais également de l'eau et des gaz de tête.

L'invention concerne notamment la synthèse d'un carburant de nature liquide. Toutefois, l'invention peut être étendue à un procédé quelconque pour lequel un ajout de dihydrogène est bénéfique et présentant une co-production de composés énergétiques mal valorisés assimilables aux gaz de tête décrits ici, avec des adaptations au cas par cas. Par exemple pour l'étendre aux combustibles de type gazeux, une étape supplémentaire de séparation des gaz en sortie de la synthèse 10 en composés non désirés et combustibles gazeux désirés est nécessaire.

Les gaz de tête comportent essentiellement :

- du monoxyde de carbone et de dihydrogène formés par les réactifs non-consommés au cours de la synthèse 10 ;

- du méthane CH_4 et des composés gazeux plus lourds produits par la synthèse ;
- des composés inertes, comme le diazote N_2 .

5 En particulier, il s'agit d'un tel procédé de transformation dans lequel des produits combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, sont transformés de sorte à former à l'issue de l'étape de synthèse 10 au moins un composé de synthèse constitué par un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène. L'étape de synthèse 10 est réalisée dans un réacteur de synthèse. La biomasse qui est un composé principalement formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (jusqu'à 50% en masse d'oxygène) est un combustible en elle-même.

Le procédé de transformation chimique comprend aussi une étape de gazéification 11 des produits combustibles, réalisée dans un réacteur de gazéification et destinée à former les réactifs fournis en entrée de l'étape de synthèse 10. Plus précisément, les produits combustibles solides sont injectés à l'aide d'un gaz vecteur (par exemple du diazote N_2 ou du dioxyde de carbone CO_2), après une étape de préparation 12 adaptée au type de combustibles et au type de gazéification 11, dans le réacteur de gazéification et oxydés par un oxydant tel que du dioxygène O_2 . Pour les produits combustibles gazeux, l'utilisation du gaz vecteur est superflue, d'autre part l'étape 11 d'oxydation par un oxydant tel que du dioxygène O_2 ou de l'eau H_2O pourra être appelée aussi reformage. Autrement dit, l'étape de gazéification 11 prend en entrée au moins lesdits produits combustibles et donne en sortie des réactifs incluant au moins une partie du dihydrogène et du monoxyde de carbone utilisés durant l'étape de synthèse 10. En effet, du dihydrogène supplémentaire peut également être ajouté d'une manière telle que décrite ci-dessous. Le rôle de la gazéification 11 est de générer un mélange de dihydrogène H_2 et de

monoxyde de carbone CO fourni au réacteur de synthèse. Les réactifs peuvent, au préalable, subir une étape de mise aux spécifications 13 entre la gazéification 11 et la synthèse 10.

- 5 Selon une caractéristique importante, le procédé de transformation comprend une étape de récupération de tout ou partie des gaz de tête issus de l'étape de synthèse 10 et une étape de production de dihydrogène, de manière électrochimique, au niveau d'une pompe à hydrogène 14 dont le fonctionnement sera détaillé plus loin, par une
- 10 transformation des gaz de tête récupérés à l'étape de récupération.

- De manière facultative mais très avantageuse, le procédé de transformation peut aussi inclure une étape connue d'électrolyse d'eau 15, notamment de type électrolyse de vapeur à haute température
- 15 « EVHT », et/ou une étape de recyclage 16 de l'éventuelle fraction de gaz de tête issue de l'étape de synthèse 10 et non récupérée lors de l'étape de récupération des gaz de tête. Les principes de l'étape d'électrolyse 15 classique ont été préalablement décrits en référence aux figures 4 et 5. Les principes de l'étape de recyclage 16 ont aussi été
- 20 préalablement décrits en référence aux figures 2 et 3. En cas de mise en œuvre d'une telle étape de recyclage 16, les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération correspondent concrètement à la fraction purgée de gaz de tête utilisée au cours de l'étape de recyclage 16.

- 25 Comme indiqué précédemment, il peut être prévu que le dihydrogène formé à l'étape de production de dihydrogène par la pompe à hydrogène 14 soit transféré 29 vers une entrée du réacteur de synthèse, afin de venir s'ajouter au dihydrogène déjà produit par l'étape de gazéification 11, de sorte à garantir que la proportion stœchiométrique entre le

dihydrogène et le monoxyde de carbone en entrée du réacteur de synthèse soit légèrement supérieure à deux. La quantité de dihydrogène éventuellement issue des étapes d'électrolyse d'eau 15 et/ou de recyclage 16 peut aussi être ajoutée en amont de l'étape de synthèse 10.

5

Le fonctionnement de la pompe à hydrogène 14 réalisant l'étape de production électrochimique de dihydrogène par transformation de la fraction de gaz de tête récupérée à l'étape de récupération est maintenant décrit en relation avec la figure 7. La pompe à hydrogène 14
10 reçoit en entrée la fraction de gaz de tête récupérée à l'étape de récupération en vue de les transformer de manière électrochimique d'une manière permettant de créer du dihydrogène.

Principalement, l'étape de production électrochimique de dihydrogène
15 par la pompe à hydrogène 14 comprend une étape d'électrolyse assistée 18, du côté d'une anode 19 d'un appareil électrochimique, par les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération. Un tel appareil électrochimique, dans d'autres applications, est connu par exemple du document WO200017418. Il peut s'agir d'une électrolyse assistée de type anionique
20 (figure 8) comme décrit ici ou de type protonique (figure 9) dont les principes respectifs seront détaillés plus loin. L'appareil électrochimique qui met en œuvre l'électrolyse assistée 18 à l'anode 19 par les gaz de tête récupérés comprend aussi une cathode 20. Une telle électrolyse assistée consiste à utiliser les gaz de tête au niveau de l'anode 19 d'une
25 manière permettant de favoriser (en abaissant la différence de potentiels électriques) l'électrolyse de l'eau adressée à la cathode 20 (ou à l'anode 19 dans le cas protonique), par rapport à une électrolyse classique (figure 5) dans laquelle aucun gaz de tête ne serait adressé à l'anode 19.

Comme illustré sur la figure 7, une étape de recueil de tout ou partie de l'eau issue de l'étape de synthèse 10 peut être réalisée. Cette eau ainsi recueillie est prise en entrée par la pompe à hydrogène 14 de sorte que l'étape d'électrolyse assistée 18 puisse utiliser de l'eau récupérée à l'étape de recueil. Au préalable, l'eau recueillie peut subir une étape de vaporisation 21 (également en vue d'une éventuelle étape de craquage 17 des gaz de tête récupérés, détaillée plus loin).

Dans le cas d'un fonctionnement anionique en référence aux figures 7 et 8, l'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée 18 met en œuvre :

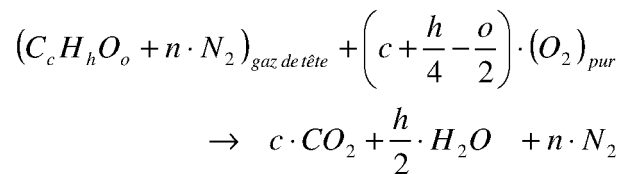
- une réaction de réduction à partir d'eau, du côté de la cathode 20, produisant d'une part du dihydrogène constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production électrochimique, d'autre part de l'oxygène sous une forme différente du dioxygène,
- une réaction de combustion du côté de l'anode 19, entre l'oxygène issu de la réaction de réduction ci-dessus et les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération, pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone.

En sortie de la pompe à hydrogène 14, le dihydrogène produit lors de l'étape d'électrolyse assistée 18 est capté, ce qui est représenté par la référence 24. La quantité de dihydrogène capté 24 est égale à celle produite mais peut toutefois être inférieure à celle sortante au niveau de la cathode 20, car une partie peut être réinjectée à la cathode 20.

Le dioxyde de carbone produit lors de la réaction de combustion à l'anode 19 peut avantageusement être collecté lors d'une étape de collecte 23. Cette quantité de dioxyde de carbone présente l'avantage de ne pas ou peu être dilué.

L'appareil électrochimique qui réalise l'étape d'électrolyse assistée 18 est donc globalement une combinaison d'un électrolyseur pour créer le dihydrogène et le dioxygène, et d'une pile à combustible (grâce à la présence des gaz de tête à l'anode 19) réalisant la combustion du dioxygène à l'anode 19. L'utilisation combinée d'un électrolyseur et d'une pile à combustible pour respectivement la production de dihydrogène et la valorisation simultanée des gaz de tête est appelée « pompe à hydrogène » car elle permet de séparer l'élément hydrogène des gaz de tête et de l'obtenir sous forme de dihydrogène pur, réalisant ce qui est appelée ici une « électrolyse assistée ».

L'électrolyseur réalise la réaction d'électrolyse dans laquelle la réaction de réduction à partir d'eau est mise en œuvre. La présence de gaz de tête à l'anode 19 permet de faire que l'ensemble soit aussi une pile à combustible qui met en œuvre à l'anode 19 la réaction de combustion décrite ci-dessus et dont l'équation de réaction idéale de combustion au dioxygène pur (qu'elle soit classique ou électrochimique) est présentée ci-dessous :



20

Ainsi, tout composé des gaz de tête vérifiant $c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} > 0$ peut être utilisé

dans cette réaction de combustion, en particulier :

- le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H₂ contenus dans les gaz de tête récupérés, correspondants aux réactifs non-consommés lors de la synthèse 10,

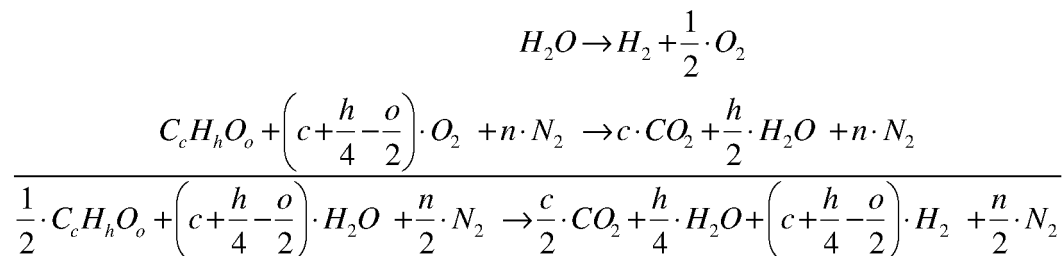
25

- le méthane CH_4 et les composés gazeux plus lourds produits par la synthèse 10 et contenus dans les gaz de tête récupérés.

5 Le diazote N_2 présent dans les gaz de tête récupérés peut provenir du diazote utilisé comme gaz vecteur à l'étape de gazéification 11 et des produits combustibles eux-mêmes (par exemple 1% en masse en moyenne pour le bois et le charbon).

10 Il ressort finalement de ce qui précède que l'idée est donc de valoriser tout ou partie des gaz de tête issus de l'étape de synthèse 10 de manière électrochimique. La réaction électrochimique effectuée par une pile à combustible est la solution la plus efficace (pertes entropiques réduites par rapport aux autres techniques connues) de combustion, avantageusement effectuée en présence de dioxygène pur. Ceci permet
15 ainsi une diminution du volume des fumées et aussi d'obtenir le dioxyde de carbone CO_2 présentant la plus faible dilution possible, en vue d'un éventuel collectage lors de l'étape de collecte.

20 La formule de réaction chimique de la pompe à hydrogène 14 à fonctionnement anionique, cumulant la réaction de réduction et la réaction de combustion, est la suivante :



Dans le cas d'un fonctionnement protonique en référence à la figure 9, l'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée 18 met en œuvre :

- une réaction d'oxydation du côté de l'anode 19, à partir d'eau H_2O et des gaz récupérés à l'étape de récupération (notamment du méthane CH_4), produisant du dioxyde de carbone CO_2 et de l'hydrogène H utilisé à la cathode 20,
- une réaction de réduction du côté de la cathode 20 de l'appareil électrochimique, pour créer du dihydrogène H_2 constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production du procédé de transformation chimique.

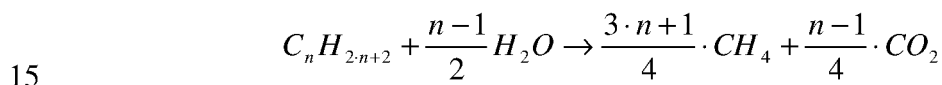
Les avantages essentiels des principes de production électrochimique de dihydrogène par transformation de tout ou partie des gaz de tête, sont les suivants :

- une efficacité (énergétique et entropique) améliorée du recyclage,
- une valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête non-limitée en pratique (le besoin en dihydrogène est suffisamment important),
- pas de production de NO_x à la combustion (alors électrochimique) de la purge,
- le dioxyde de carbone est non-dilué à la combustion de la purge (effectuée au dioxygène pur).

Préalablement à l'étape d'électrolyse assistée 18, les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération peuvent ensuite être mis en pression, de manière à ce que la pression du dihydrogène produit par la pompe à hydrogène 14 soit égale à la pression nécessaire pour la mise en œuvre de la synthèse 10 (très variable entre la pression atmosphérique et approximativement 90 bar).

Par ailleurs, préalablement à l'étape d'électrolyse assistée 18, une étape de craquage 17 des gaz de tête issus de l'étape de synthèse 10 peut être réalisée. Ce craquage 17 des gaz de tête peut être réalisé avant ou après l'éventuelle mise en pression décrite ci-dessus. Il peut aussi être
 5 réalisé avant ou après l'étape de récupération des gaz de tête. Dans le cas où le craquage est mis en œuvre avant l'étape de récupération, l'avantage est de ne pas avoir à réaliser un craquage supplémentaire à la fraction des gaz de tête à laquelle l'étape de recyclage 16 est appliquée. Dans le cas illustré où le craquage 17 est mis en œuvre après l'étape de
 10 récupération, l'avantage est de pouvoir utiliser, pour la réalisation de ce craquage 17, de l'eau issue de l'étape de production électrochimique de dihydrogène, en sortie de l'anode 19 et/ou de la cathode 20.

La formule chimique de l'étape de craquage 17 est la suivante :



L'étape de craquage permet de transformer les hydrocarbures de plus de deux atomes de carbone en méthane. Dans ce cas, ils doivent auparavant être chauffés à la température de la réaction (environ entre
 20 400 et 600°C) et c'est pourquoi l'étape de vaporisation 21 est réalisée, fournissant de la vapeur d'eau à injecter. Cette vapeur est injectée en excès, le ratio molaire entre l'eau et les atomes de carbone étant compris entre 2 et 5.

25 Pour la mise en œuvre de l'étape de vaporisation 21, l'eau issue de l'étape de synthèse 10 recueillie à l'étape de recueil et/ou au moins une partie réutilisée de l'eau provenant de l'anode 19 et/ou de la cathode 20 à l'issue de l'étape d'électrolyse assistée 18, peuvent être utilisées. Ainsi, l'étape de craquage 17 est ensuite appliquée aux gaz récupérés à l'étape

de récupération, à l'aide de la vapeur d'eau formée à l'étape de vaporisation 21 à partir de l'eau récupérée à l'étape de recueil et/ou de la fraction réutilisée de la quantité totale d'eau issue de l'étape d'électrolyse assistée 18. La réaction de craquage est quasiment athermique et en

5 sortie, les gaz de tête sont un mélange de dihydrogène H_2 , d'eau H_2O , de méthane CH_4 , de monoxyde de carbone CO , de dioxyde de carbone CO_2 et de diazote N_2 .

Avantageusement, pour optimiser le fonctionnement général de la pompe

10 à hydrogène 14, une étape d'échange thermique 22 peut être réalisée entre des fluides choisis parmi la liste suivante :

- des gaz de tête récupérés durant l'étape de récupération (avant et/ou suite à l'éventuelle étape de craquage 17),
- de l'eau issue (à la cathode et/ou à l'anode) de l'étape

15 d'électrolyse assistée 18 et obtenue après les étapes de séparation par condensation 25 et 26, qu'elle soit destinée à l'étape de craquage 17 ou au retour à la cathode 20,

- de l'eau issue de la synthèse et récupérée durant l'étape de recueil, qu'elle soit destinée à l'étape de craquage 17 ou la cathode 20,

20 - de la sortie de la cathode 20 contenant principalement du dihydrogène,

- de la sortie de l'anode 20 contenant principalement du dioxyde de carbone

25 Avant injection à l'anode 19 de l'appareil électrochimique réalisant l'électrolyse assistée 18, les gaz de tête issus de l'étape de craquage 17 doivent en effet être portés à une température de réaction, comprise environ entre 600°C et 1100°C suivant la technologie d'électrolyse. Cette montée en température peut être réalisée en récupérant la chaleur à

30 partir des gaz sortant de l'électrolyse assistée 18 à l'aide d'un échangeur

thermique adapté réalisant l'étape d'échange thermique 22. Cette récupération de chaleur peut aussi être mise en œuvre pour la mise en température des gaz de tête et/ou de l'eau utilisée pour l'étape de craquage 17. La cathode 20 de l'appareil électrochimique réalisant l'électrolyse assistée 18 doit de plus être alimentée en vapeur d'eau, notamment la vapeur issue de l'étape de vaporisation 21, préalablement portée à une pression proche de celle des gaz de tête. Avant injection à la cathode 20 de l'appareil électrochimique réalisant l'électrolyse assistée 18, cette vapeur doit être portée à une température de réaction, comprise environ entre 600°C et 1100°C suivant la technologie d'électrolyse. Cette montée en température peut être réalisée en récupérant la chaleur à partir des gaz sortant de l'électrolyse assistée à l'aide d'un échangeur thermique réalisant l'étape d'échange thermique 22.

15 A l'anode 19, les gaz de tête sont oxydés, pour un fonctionnement anionique, en dioxyde de carbone CO_2 et en eau H_2O . Le diazote N_2 est inerte. A la cathode 20, l'eau sous forme de vapeur provenant de l'échangeur thermique 22 est réduite en dihydrogène H_2 . Une partie de l'eau n'est toutefois pas convertie. Une partie de ce dihydrogène est renvoyée directement ou indirectement à la cathode 20 au niveau de l'échangeur thermique afin que l'eau ne soit pas pure à l'entrée de l'appareil électrochimique (il faut en effet jusqu'à 20% de dihydrogène dans l'eau entrante à la cathode 20). Les courants sortants de l'électrolyse assistée 18 ont subi une perte de charge inférieure à quelques bars dans les échangeurs thermiques et l'appareil électrochimique. L'électrolyse assistée est quasiment athermique, éventuellement légèrement exothermique pour le bon fonctionnement de l'échangeur thermique. Dans ce dernier cas, les courants sortants de l'appareil électrochimique seront de 10 à 50°C plus chauds que les courants entrants, les rendant utilisables pour réchauffer les courants

entrants dans l'appareil électrochimique. Ils sont alors refroidis jusqu'à une température comprise entre 100 et 300°C environ. Ils peuvent éventuellement être refroidis à une température inférieure, par exemple comprise entre 10 et 50°C afin de séparer l'eau par condensation (respectivement selon les références 25 et 26 pour le flux de dihydrogène et pour le flux du mélange de dioxyde de carbone et de diazote). Du dihydrogène pur est de plus préférable pour la mise en œuvre de l'étape de synthèse 10 pour éviter la dilution des réactifs. La séparation 25, 26 de l'eau permet sa réutilisation au niveau de l'étape de vaporisation 21.

10

Ainsi, l'énergie contenue dans les gaz de tête est transférée directement et donc efficacement au dihydrogène 24 produit par la pompe à hydrogène 14 précédemment décrite. Le dihydrogène est ainsi séparé des diluants inertes (comme le diazote) qui ont tendance à limiter la faisabilité du recyclage 16, et il est obtenu pur (après condensation 25, 26 de l'eau) et n'a donc pas à subir de séparation supplémentaire. Enfin, le dioxyde de carbone obtenu à l'électrolyse assistée 18 n'est pas ou peu dilué avec du diazote supplémentaire, le rendant plus facilement capturable 23.

20

En complément, le procédé de transformation chimique peut avantageusement comprendre une étape de transfert du dioxyde de carbone CO₂ récupéré 23 lors de l'étape de collecte, vers une entrée du réacteur de gazéification pour former un gaz vecteur durant l'étape de gazéification 11.

25

L'éventuelle étape d'électrolyse 15 d'eau peut avantageusement utiliser la fraction d'eau issue de l'étape de synthèse 10 et non récupérée lors de l'étape de recueil d'eau, comme l'illustre la figure 6, pour limiter le coût global de fonctionnement.

30

Enfin, le procédé de transformation chimique peut comprendre une étape de transfert 28 de dihydrogène H_2 produit durant l'étape d'électrolyse 15 d'eau vers une entrée du réacteur de synthèse mettant en œuvre l'étape de synthèse 10 et/ou une étape de transfert 27 de dioxygène produit durant l'étape d'électrolyse 15 d'eau vers une entrée du réacteur de gazéification mettant en œuvre l'étape de gazéification 11 pour former un composé oxydant durant l'étape de gazéification 11.

- 10 L'invention porte aussi sur l'installation de transformation chimique en tant que telle, notamment de transformation de combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, en au moins un composé de synthèse, notamment un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène, cette installation comprenant pour cela les éléments
- 15 matériels et/ou logiciels qui mettent en œuvre le procédé de transformation précédemment décrit. Elle concerne enfin le programme informatique comprenant un moyen de codes de programme informatique adapté à la réalisation des étapes du procédé de transformation lorsque le programme est exécuté par un calculateur de
- 20 l'installation.

Des simulations ont été réalisées par exemple à l'aide d'un logiciel de simulation des procédés commercialisé sous le nom ProSimPlus®, à partir des hypothèses suivantes :

- 25 - utilisation de la biomasse comme produit combustible en entrée du procédé de transformation,
- utilisation de dioxyde de carbone (cas 1) et de diazote (cas 2) comme gaz vecteur lors de l'étape de gazéification 11,
- la mise en œuvre d'une étape de synthèse de type « Fischer-
- 30 Tropsch » pour la production de carburants liquides.

Les résultats détaillés plus loin sont présentés uniquement pour ce qui concerne l'étape d'électrolyse 15 d'eau de type électrolyse de la vapeur à haute température (connue sous l'acronyme « EVHT ») et l'électrolyse assistée 18 réalisée par la pompe à hydrogène 14. Plus précisément, pour chacun des cas 1 (utilisation de dioxyde de carbone comme gaz vecteur) et cas 2 (utilisation de diazote comme gaz vecteur), les résultats exposent la comparaison entre les situations simulées correspondant respectivement d'une part au cas où seule l'étape d'électrolyse 15 d'eau serait appliquée et d'autre part au cas où cette étape d'électrolyse 15 d'eau serait menée en même temps qu'une étape de production électrochimique de dihydrogène par la pompe à hydrogène 14.

Dans le cas 1 où le dioxyde de carbone est utilisé comme gaz vecteur, les simulations montrent que les gaz de tête issus de l'étape de synthèse présentent la composition suivante :

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
H ₂	0,30	151	3%	33%
N ₂	2,37	84	27%	19%
CO	2,35	84	26%	18%
CH ₄	1,24	78	14%	17%
C ₂ H ₆	0,17	6	2%	1%
CO ₂	1,65	37	19%	8%
C ₃ H ₈	0,27	6	3%	1%
C ₄ H ₁₀	0,36	6	4%	1%
C ₅ H ₁₂	0,09	1	1%	0%
C ₆ H ₁₄	0,03	0	0%	0%
C ₇ H ₁₆	0,01	0	0%	0%
H ₂ O	0,03	2	0%	0%

Puis suite à une étape d'ajout de 3,32 kg/s (184 mol/s) d'eau et une étape de craquage 17 des chaînes à plus de deux atomes de carbone, les simulations montrent que les gaz de tête présentent la composition suivante :

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
H ₂	0,30	151	2%	23%
N ₂	2,37	84	19%	13%
CO	2,35	84	19%	13%
CH ₄	2,10	131	17%	20%
CO ₂	2,14	49	18%	7%
H ₂ O	2,94	163	24%	25%

En prenant une hypothèse selon laquelle seuls 20% de ces gaz de tête sont purgés (et sont donc adressés à la pompe à hydrogène 14 et utilisés pour l'étape d'électrolyse assistée 18), les 80% restants des gaz de tête subissent une étape de recyclage 16 classique. La pompe à hydrogène 14 fournit alors 0,31 kg/s (153 mol/s) de dihydrogène à la cathode 20. Le courant sortant de l'anode 19 est quant à lui constitué lui de la manière suivante :

10

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
N ₂	0,47	17	10%	9%
CO ₂	2,32	53	48%	28%
H ₂ O	2,08	115	43%	62%

Après une condensation 26 de l'eau sur le flux sortant de l'anode 19, le dioxyde de carbone représente 83% en masse et 75% en matière du flux sortant. Cette valeur élevée permet une capture facilitée. La réutilisation de l'eau permet de limiter sa consommation par la pompe à hydrogène 14 à 1,34 kg/s (75 mol/s), soit 49% molaire de la production de dihydrogène par la pompe à chaleur. La consommation d'électricité de l'électrolyse assistée 18 est de 3,27 MW, soit 10,5 MJ par kilogramme de dihydrogène produit de manière électrochimique. La production totale de dihydrogène, combinant celle obtenue par l'étape d'électrolyse 15 d'eau et celle obtenue par l'étape d'électrolyse assistée 18 par les gaz de tête, est de 2,25 kg/s (1115 mol/s), pour 244 MW nécessaires aux réactions, soit 108 MJ par kilogramme de dihydrogène en moyenne. En

15

20

comparaison, l'électrolyse simple 15 d'eau demande 124 MJ par kilogramme de dihydrogène obtenu.

Au global sur le procédé de transformation chimique de la biomasse, la solution proposée ici d'électrolyse assistée 18 permet de réduire la consommation électrique de 12%. Cette performance est en partie contrebalancée par un besoin plus important de chaleur à haute température, apportée par du gaz naturel. Les gains en énergies secondaires (correspondant aux énergies consommées par le procédé et mesurées à l'entrée du procédé) deviennent alors de l'ordre de 1,5%. La configuration étudiée est particulièrement défavorable à l'électrolyse assistée 18 car l'électrolyse 15 simple permet de fournir exactement la quantité de dioxygène nécessaire à la gazéification 11 (l'électrolyse assistée 18 crée alors un besoin d'électricité pour la production de dioxygène) et la chaleur fournie par la purge est du même ordre que le besoin pour le reformage de l'étape de recyclage 16 (l'électrolyse assistée 18 crée alors un besoin en gaz naturel pour apporter la chaleur à cette réaction). Les rendements sont obtenus en divisant l'énergie contenue dans les carburants en sortie du procédé par l'énergie consommée en entrée de procédé :

(puissances en MW)	Pompe à hydrogène et EVHT	EVHT seule
Biomasse humide	477	477
Électricité	246	278
Chaleur (gaz naturel)	21	0
Total énergie secondaire	744	755
Total énergie primaire (électricité *3)	1 236	1 312
Carburants	462	462
Pertes	282	293
Rendement énergie secondaire	62%	61%
Rendement énergie primaire	37%	35%

Maintenant dans le cas 2 où le diazote est utilisé comme gaz vecteur, les simulations montrent que les gaz de tête issus de l'étape de synthèse présentent la composition suivante :

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
H ₂	0,21	103	1%	17%
N ₂	10,99	392	73%	64%
CO	1,60	57	11%	9%
CH ₄	0,36	22	2%	4%
C ₂ H ₆	0,12	4	1%	1%
CO ₂	1,09	25	7%	4%
C ₃ H ₈	0,19	4	1%	1%
C ₄ H ₁₀	0,25	4	2%	1%
C ₅ H ₁₂	0,09	1	1%	0%
C ₆ H ₁₄	0,04	0	0%	0%
C ₇ H ₁₆	0,01	0	0%	0%
H ₂ O	0,03	2	0%	0%

5

Puis suite à une étape d'ajout de 2,37 kg/s (131 mol/s) d'eau et une étape de craquage 17 des chaînes à plus de deux atomes de carbone, les simulations montrent que les gaz de tête présentent la composition suivante :

10

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
H ₂	0,21	103	1%	14%
N ₂	10,99	392	63%	51%
CO	1,60	57	9%	7%
CH ₄	0,99	62	6%	8%
CO ₂	1,46	33	8%	4%
H ₂ O	2,09	116	12%	15%

En prenant une hypothèse selon laquelle seuls la totalité de ces gaz de tête sont purgés (et sont donc adressés à la pompe à hydrogène 14 et utilisés pour l'étape d'électrolyse assistée 18), l'étape de recyclage 16 classique n'est pas réalisée. La pompe à hydrogène 14 fournit alors 0,84 kg/s (415 mol/s) de dihydrogène à la cathode 20. Le courant sortant de l'anode 19 est quant à lui constitué de la manière suivante :

	kg/s	mol/s	%mass.	%mol.
N ₂	10,98	392	46%	44%
CO ₂	6,69	152	28%	17%
H ₂ O	6,17	342	26%	38%

Le refroidissement de l'ensemble du dihydrogène produit d'une part par l'électrolyse 15 simple d'eau et d'autre part par l'électrolyse assistée 18 par les gaz de tête par la pompe à hydrogène 14 permet de chauffer les gaz de tête issus de l'étape de craquage 17 de 535°C à 770°C, de vaporiser 21 l'eau pour l'étape de craquage 17 et de la porter à 500°C. Le dihydrogène est ainsi refroidit à 160°C. Le refroidissement de la sortie de l'anode 19 permet de surchauffer la vapeur d'eau de 240 à 770°C et de chauffer l'eau liquide pour les électrolyses 15 et 18 jusqu'à 210°C.

Après condensation 26 de l'eau, le dioxyde de carbone représente 38% en masse et 28% en matière du flux sortant de l'anode 19. Cette valeur est beaucoup plus faible que précédemment pour le cas 1, étant données les quantités de diazote injectées. La réutilisation de l'eau permet de limiter sa consommation par la pompe à hydrogène 14 à 1,81 kg/s (101 mol/s), soit 24% molaire de la production de dihydrogène par la pompe à hydrogène. La consommation d'électricité de l'électrolyse assistée 18 est de 7,14 MW, soit 8,5 MJ par kilogramme de dihydrogène produit de manière électrochimique par transformation des gaz de tête. La production totale de dihydrogène, combinant celle obtenue par l'étape d'électrolyse 15 d'eau et celle obtenue par l'étape d'électrolyse assistée 18 par les gaz de tête, est de 1,29 kg/s (638 mol/s), pour 63 MW nécessaires aux réactions, soit 49 MJ par kilogramme de dihydrogène. En comparaison, l'électrolyse simple 15 d'eau demande 124 MJ par kilogramme de dihydrogène obtenu.

Au global sur le procédé de transformation chimique de la biomasse, la solution proposée ici d'électrolyse assistée 18 permet de réduire la consommation électrique de 32%, malgré un besoin plus important de dioxygène, obtenu par séparation de l'air. Les gains en énergies secondaires sont de 6,7%. La configuration étudiée est particulièrement favorable à l'électrolyse assistée 18 car la quantité de composé inerte injectée dans le procédé est telle que tous les gaz de tête issus de la synthèse 10 doivent être purgés (la valorisation de ces gaz de tête de manière électrochimique par la pompe à hydrogène 14 est plus efficace qu'une valorisation par combustion suivie d'une production d'électricité). Les rendements sont obtenus en divisant l'énergie contenue dans les carburants en sortie du procédé par l'énergie consommée en entrée de procédé :

(puissances en MW)	Pompe à hydrogène et EVHT	EVHT seule
Biomasse humide	477	477
Électricité	87	127
Chaleur (gaz naturel)	0	0
Total énergie secondaire	564	605
Total énergie primaire (électricité *3)	738	860
Carburants	315	315
Pertes	250	290
Rendement énergie secondaire	56%	52%
Rendement énergie primaire	43%	37%

15

Finalement, les simulations précédentes montrent que globalement pour le procédé de transformation chimique de la biomasse, il peut être estimé qu'en mettant en œuvre une synthèse de type « Fischer-Tropsch » pour la production de carburants liquides, la solution proposée ici d'électrolyse assistée 18 par les gaz de tête permet de réduire la consommation en énergies secondaires du procédé de 0 à 10%. Les avantages déjà évoqués et illustrés par les simulations sont principalement :

20

- une bonne efficacité (énergétique et entropique) du recyclage 16,

- une valorisation de l'énergie (contenue dans la matière) des gaz de tête non-limitée en pratique,
 - une absence de production de NO_x à la combustion (alors électrochimique) de la purge,
- 5 - le dioxyde de carbone produit est non-dilué à la combustion de la purge (effectuée en présence de dioxygène pur).

L'avantage en ce qui concerne la non-dilution du dioxyde de carbone est quantifié en concentrations mais n'est pas quantifié énergétiquement, la

10 capture du ce composé n'étant pas mise en œuvre dans les simulations précédentes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de transformation chimique comprenant une étape de
5 synthèse (10) prenant en entrée des réactifs incluant au moins du
dihydrogène et du monoxyde de carbone et donnant en sortie un
composé de synthèse tel qu'un carburant, de l'eau et des gaz de tête,
caractérisé en ce qu'il comprend :
 - une étape de récupération de tout ou partie des gaz de tête issus
10 de l'étape de synthèse,
 - une étape de production de dihydrogène, notamment de manière
électrochimique (14), par une transformation des gaz de tête récupérés à
l'étape de récupération.
2. Procédé de transformation selon la revendication 1, caractérisé en
15 ce qu'il comprend une étape de transfert (29) du dihydrogène formé à
l'étape de production de dihydrogène, vers une entrée d'un réacteur de
synthèse mettant en œuvre l'étape de synthèse.
3. Procédé de transformation selon l'une des revendications 1 et 2,
caractérisé en ce qu'il comprend une étape de craquage (17) des gaz de
20 tête issus de l'étape de synthèse.
4. Procédé de transformation selon l'une des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que l'étape de production de dihydrogène comprend
une étape d'électrolyse assistée (18), du côté d'une anode (19) d'un
appareil électrochimique, par les gaz de tête récupérés à l'étape de
25 récupération.

5. Procédé de transformation selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recueil de tout ou partie de l'eau issue de l'étape de synthèse, l'étape d'électrolyse assistée utilisant de l'eau récupérée à l'étape de recueil.
- 5 6. Procédé de transformation selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que l'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée est de type anionique et met en œuvre :
- une réaction de réduction à partir d'eau, du côté d'une cathode (20) de l'appareil électrochimique, produisant d'une part du dihydrogène
 - 10 constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production, d'autre part de l'oxygène,
 - une réaction de combustion du côté de l'anode, entre l'oxygène issu de la réaction de réduction et les gaz de tête récupérés à l'étape de récupération, pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone.
- 15 7. Procédé de transformation selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de craquage est appliquée aux gaz récupérés à l'étape de récupération, à l'aide d'une vapeur d'eau formée à partir de l'eau récupérée à l'étape de recueil et/ou d'une fraction réutilisée (25, 26) de la quantité totale d'eau issue de l'étape d'électrolyse assistée.
- 20 8. Procédé de transformation selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de collecte (23) de dioxyde de carbone produit lors de la réaction de combustion à l'anode.
9. Procédé de transformation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'échange thermique (22)
- 25 entre des fluides choisis parmi la liste suivante : des gaz de tête récupérés durant l'étape de récupération, du dihydrogène et/ou de l'eau

et/ou du dioxyde de carbone et/ou du diazote issus de l'étape d'électrolyse assistée, des gaz issus de l'étape de craquage, de l'eau récupérée durant l'étape de recueil, du dioxyde de carbone récupéré durant l'étape de collecte.

- 5 10. Procédé de transformation selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que l'électrolyse mise en œuvre à l'étape d'électrolyse assistée est de type protonique et met en œuvre :
- une réaction d'oxydation du côté de l'anode (19), à partir d'eau et des gaz récupérés à l'étape de récupération, produisant du dioxyde de
- 10 carbone,
- une réaction de réduction du côté d'une cathode (20) de l'appareil électrochimique, pour créer du dihydrogène constitutif du dihydrogène formé à l'étape de production.
11. Procédé de transformation selon l'une des revendications 1 à 10,
- 15 dans lequel des produits combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, sont transformés de sorte à former à l'issue de l'étape de synthèse au moins un composé de synthèse constitué par un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène.
12. Procédé de transformation selon la revendication 11, caractérisé
- 20 en ce qu'il comprend une étape de gazéification (11), dans un réacteur de gazéification, prenant en entrée au moins lesdits produits combustibles et donnant en sortie des réactifs incluant au moins une partie du dihydrogène et du monoxyde de carbone utilisés durant l'étape de synthèse.
- 25 13. Procédé de transformation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de transfert du dioxyde de carbone

récupéré lors de l'étape de collecte de dioxyde de carbone, vers une entrée du réacteur de gazéification pour former un gaz vecteur durant l'étape de gazéification.

14. Procédé de transformation selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de recyclage (16) de la fraction de gaz de tête issue de l'étape de synthèse et non récupérée lors de l'étape de récupération des gaz de tête.

15. Procédé de transformation selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'électrolyse (15) d'eau, notamment de type électrolyse de vapeur à haute température, utilisant la fraction d'eau issue de l'étape de synthèse et non récupérée lors de l'étape de recueil d'eau.

16. Procédé de transformation selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de transfert (28) de dihydrogène produit durant l'étape d'électrolyse (15) d'eau vers une entrée du réacteur de synthèse mettant en œuvre l'étape de synthèse et/ou une étape de transfert (27) de dioxygène produit durant l'étape d'électrolyse d'eau vers une entrée du réacteur de gazéification mettant en œuvre l'étape de gazéification pour former un composé oxydant durant l'étape de gazéification.

17. Installation de transformation chimique, notamment de transformation de combustibles tels que du charbon, du pétrole, de la biomasse ou du gaz naturel, en au moins un composé de synthèse, notamment un carburant liquide tel qu'un alcane et/ou un alcène, installation comprenant les éléments matériels et/ou logiciels qui mettent

en œuvre le procédé de transformation selon l'une quelconque des revendications 11 à 16.

18. Programme informatique comprenant un moyen de codes de programme informatique adapté à la réalisation des étapes d'un procédé
- 5 selon l'une des revendications 1 à 16, lorsque le programme est exécuté par un calculateur.

1/4

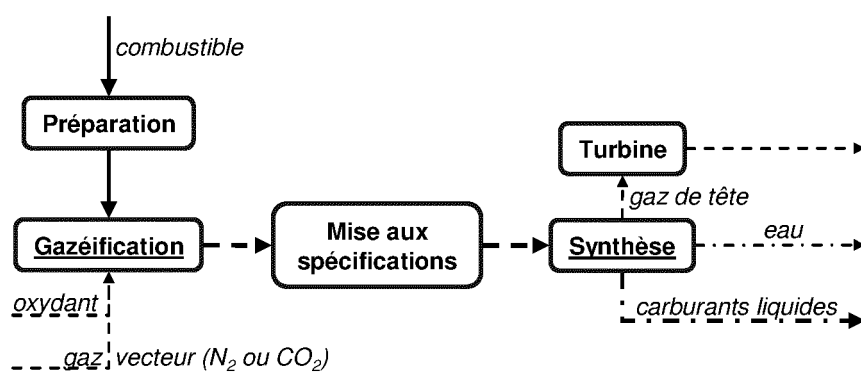


Figure 1 (art antérieur)

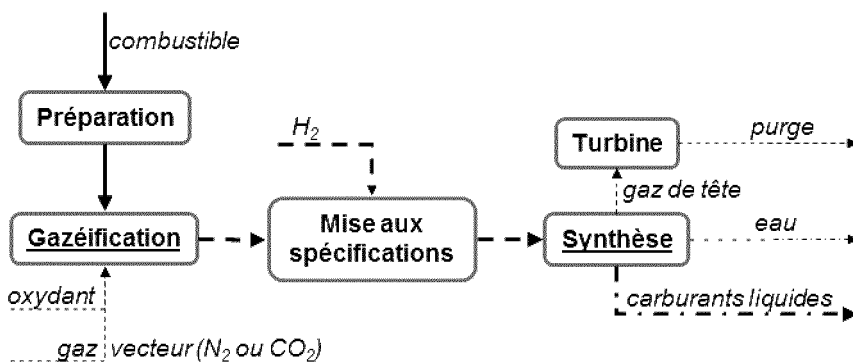


Figure 2(a) (art antérieur)

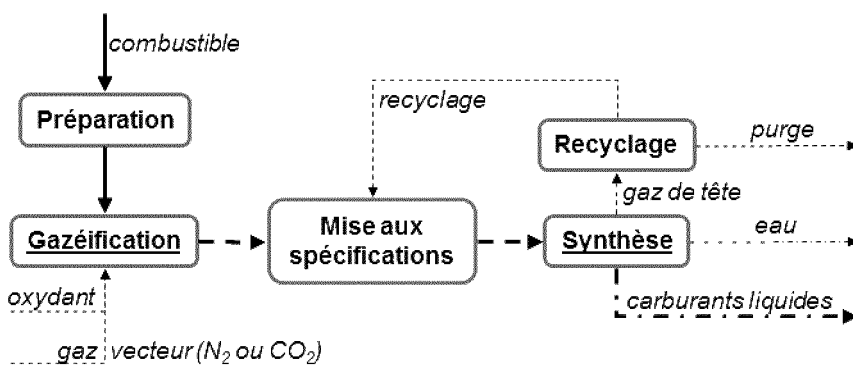
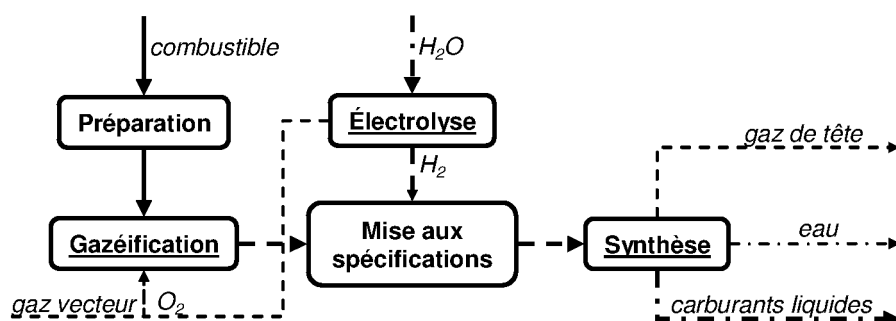
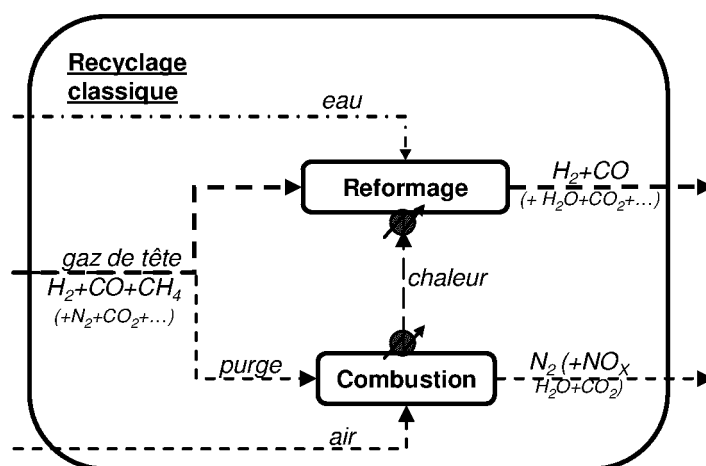
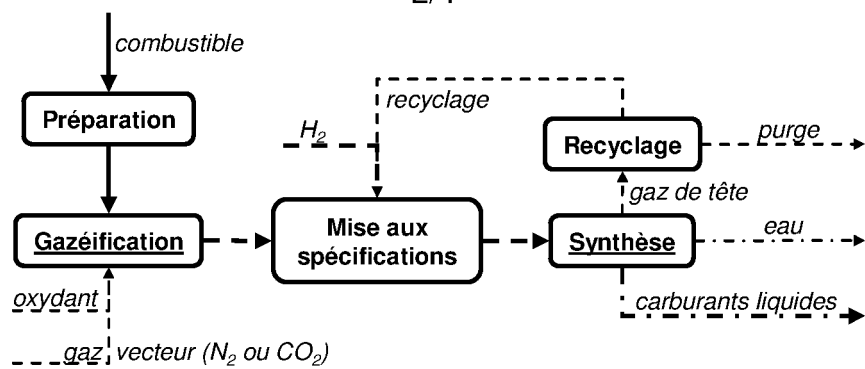


Figure 2(b) (art antérieur)

2/4



3/4

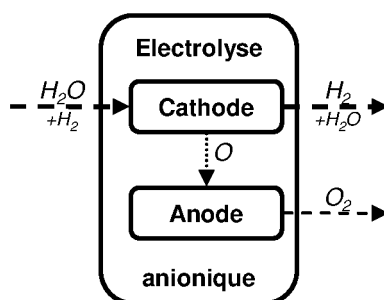


Figure 5 (art antérieur)

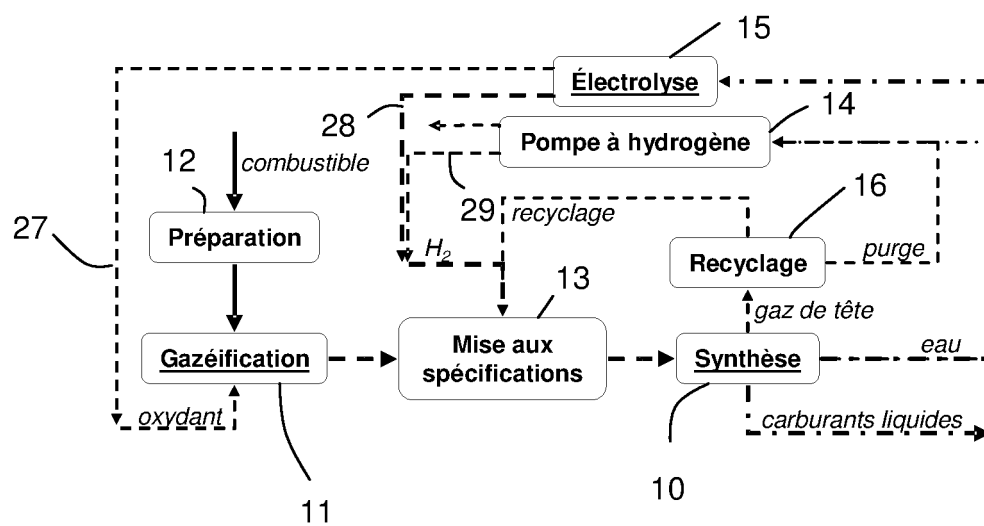


Figure 6

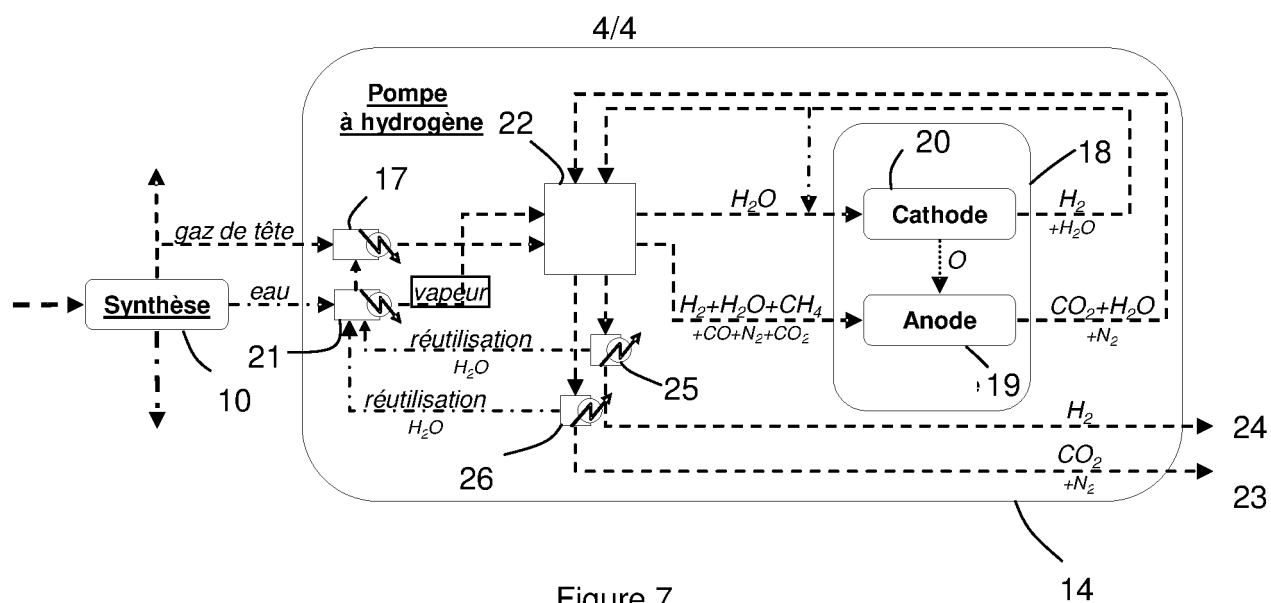


Figure 7

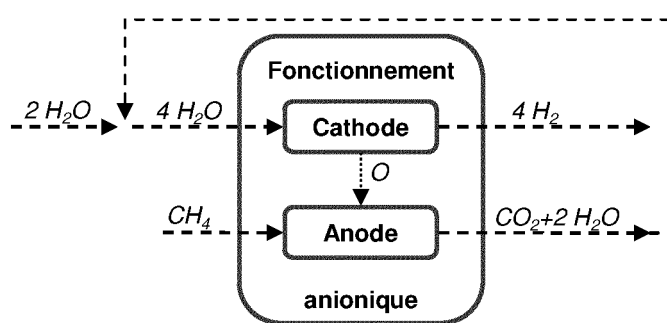


Figure 8

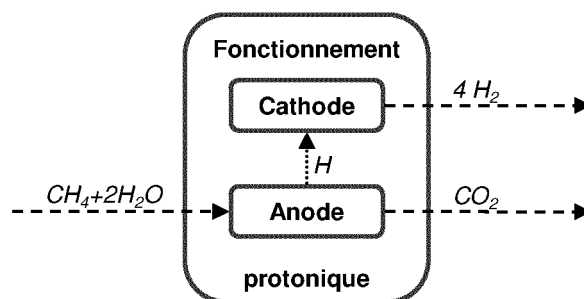


Figure 9



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 763527
FR 1253443

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 2003/065042 A1 (SHAW JOHN M [CA]) 3 avril 2003 (2003-04-03) * alinéas [0002], [0003] * * alinéas [0072] - [0089] * * figures 2-4 * * revendications *	1,2,9, 11,12, 14-18	C01B3/02
X	WO 03/035590 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 1 mai 2003 (2003-05-01) * page 1, ligne 3 - ligne 10 * * page 4, ligne 2 - ligne 7 * * page 9; figure 1 *	1-3,11, 12,14, 17,18	
X	US 5 621 155 A (BENHAM CHARLES B [US] ET AL) 15 avril 1997 (1997-04-15) * figures 1-3, 7-12 *	1-3, 11-14, 17,18	
A,D	WO 00/17418 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]) 30 mars 2000 (2000-03-30) * le document en entier *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A,D	US 2009/235587 A1 (HAWKES GRANT L [US] ET AL) 24 septembre 2009 (2009-09-24) * le document en entier *	1-18	C01B C10G C25B C10J
A,D	US 2008/098654 A1 (CHERRY ROBERT S [US] ET AL) 1 mai 2008 (2008-05-01) * le document en entier *	1-18	
A	FR 2 893 033 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 11 mai 2007 (2007-05-11) * le document en entier *	1-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2012		Harf-Bapin, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1253443 FA 763527**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **09-10-2012**

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 2003065042	A1	03-04-2003	AU	2002328724 A1	14-04-2003
			CA	2357527 A1	01-04-2003
			US	2003065042 A1	03-04-2003
			US	2009012332 A1	08-01-2009
			US	2010240778 A1	23-09-2010

WO 03035590	A1	01-05-2003	US	2003083390 A1	01-05-2003
			WO	03035590 A1	01-05-2003

US 5621155	A	15-04-1997	US	5620670 A	15-04-1997
			US	5621155 A	15-04-1997
			US	5763716 A	09-06-1998

WO 0017418	A1	30-03-2000	AT	270355 T	15-07-2004
			AU	5696199 A	10-04-2000
			CA	2345070 A1	30-03-2000
			DE	69918450 D1	05-08-2004
			DE	69918450 T2	18-08-2005
			DK	1115908 T3	04-10-2004
			EP	1115908 A1	18-07-2001
			JP	2002526655 A	20-08-2002
			US	6051125 A	18-04-2000
			WO	0017418 A1	30-03-2000

US 2009235587	A1	24-09-2009	AUCUN		

US 2008098654	A1	01-05-2008	US	2008098654 A1	01-05-2008
			WO	2008067221 A1	05-06-2008

FR 2893033	A1	11-05-2007	CA	2565936 A1	04-05-2007
			FI	20065688 A	05-05-2007
			FR	2893033 A1	11-05-2007
			US	2007131909 A1	14-06-2007
