

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
07 juin 2018 (07.06.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/099692 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 3/38 (2006.01) F27D 17/00 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2017/078301

(22) Date de dépôt international :

06 novembre 2017 (06.11.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1661616 29 novembre 2016 (29.11.2016) FR

(71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON (FR). HOLCIM TECHNOLOGY LTD [CH/CH] ; Zürcherstrasse 156, 8645 Jona (CH).

(72) Inventeurs : FECANT, Antoine ; 0004 CHE DE LA COLLINE, 69530 BRIGNAIS (FR). FAVRE, Alain ; 0029 RUE DE LA SAUVAGIE, 69360 TERNAY (FR). GIMENEZ, Michel ; 0002, RUE DE L'ESPERANCE, 38790 DIEMOZ (FR). SANTOS RAMOS, Carlos ; 0021 RUE DUSSAUSOY, 69006 LYON (FR).

(74) Mandataire : SCHMITT, Nicolas ; IFP Energies Nouvelles, Département Propriété Industrielle, Rond-point de l'Echangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A SYNGAS FROM A STREAM OF LIGHT HYDROCARBONS AND FROM A GAS FEED COMPRISING CO₂, N₂, O₂ AND H₂O AND ORIGINATING FROM AN INDUSTRIAL PLANT COMPRISING A COMBUSTION FURNACE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UN GAZ DE SYNTHÈSE À PARTIR D'UN FLUX D'HYDROCARBURES LÉGERS ET D'UNE CHARGE GAZEUSE COMPRENANT DU CO₂, DU N₂, DE L'O₂ ET DE L'H₂O ISSUE D'UNE UNITÉ INDUSTRIELLE COMPRENANT UN FOUR À COMBUSTION

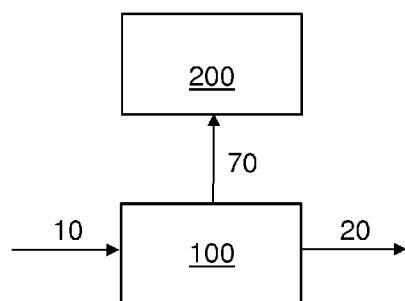


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a syngas containing CO and H₂ from a stream of light hydrocarbons and from a gas feed (70) originating from an industrial plant comprising a combustion furnace (100) and a means (200) for discharging the gas feed, said gas feed comprising CO₂, N₂, O₂ and H₂O, but no hydrogen, said method comprising the following steps: removing the gas feed (101) obtained in the industrial plant upstream of the gas-feed discharge means (300); preparing a reaction flow (113) comprising a stream of light hydrocarbons (110) including methane and the gas feed (101); and conveying the reaction flow (113) into a tri-reforming reactor (1009) in order to produce a syngas (114).

(57) Abrégé : Procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l'H₂ à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse (70) issue d'une unité industrielle comprenant un four à combustion (100) et un moyen d'évacuation (200) de la charge gazeuse, ladite charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, mais ne comprenant pas d'hydrogène, comprenant les étapes suivantes : - on prélève ladite charge gazeuse (101) obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse; - on prépare un flux réactionnel (113) comprenant un flux d'hydrocarbures légers (110) comprenant du méthane et ladite charge gazeuse (101); - on envoie ledit flux réactionnel (113) dans un réacteur de tri-reformage (1009) pour obtenir un gaz de synthèse (114).



WO 2018/099692 A1

Procédé de production d'un gaz de synthèse à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O issue d'une unité industrielle comprenant un four à combustion

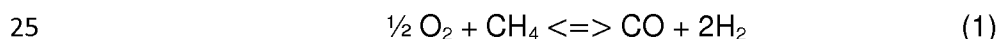
5 Domaine technique

La présente invention concerne le domaine de la production de gaz de synthèse par réaction de tri-reformage au moyen d'une charge gazeuse issue d'une unité industrielle comportant un four de combustion. Le gaz de synthèse obtenu permet de produire des hydrocarbures paraffiniques ou oléfiniques, qui sont des bases de carburants liquides de haute qualité (coupe diesel de haut indice de cétane, kérosène, etc..) ou des bases pétrochimiques, pouvant être obtenu plus particulièrement au moyen d'une étape de synthèse Fischer-Tropsch.

Etat de la technique

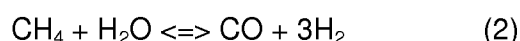
15 On connaît plusieurs procédés de production de gaz de synthèse à partir de matières carbonées, en particulier la réaction d'oxydation partielle et le reformage du méthane.

L'oxydation partielle, ou gazéification par oxydation partielle (connue sous le sigle POX qui provient de l'anglais « *partial oxydation* » qui signifie oxydation partielle), consiste à former par combustion en conditions sous-stœchiométriques un mélange à haute température, généralement entre 1000°C et 1600°C, de matière carbonée d'une part et d'air ou d'oxygène d'autre part, pour oxyder la matière carbonée et obtenir un gaz de synthèse. L'oxydation partielle est compatible avec toutes formes de charges carbonées, y compris des charges lourdes. La réaction d'oxydation partielle répond à l'équation bilan (1) ci-après :



Le reformage du méthane est une réaction chimique qui consiste à produire de l'hydrogène à partir du méthane. On distingue deux types de procédé de reformage du méthane.

Le réformage à la vapeur (ou vaporéformage) connu sous le sigle SMR qui provient de l'anglais « *steam methane reforming* » qui signifie « réformage du méthane à la vapeur, consiste à faire réagir la charge, typiquement un gaz naturel ou des hydrocarbures légers, sur un catalyseur en présence de vapeur d'eau pour obtenir un gaz de synthèse qui contient principalement, hors vapeur d'eau, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le réformage à la vapeur est une réaction endothermique dont le rapport molaire H_2/CO est proche de 3. Le réformage à la vapeur répond à l'équation bilan (2) suivante :



Par ailleurs, le réformage à sec est une réaction fortement endothermique dont le rapport molaire H_2/CO est proche de 1. Le réformage à sec répond à l'équation bilan (3) suivante :



5

Cependant, les rapports H_2/CO du gaz de synthèse produit lors du réformage à sec ou du réformage à la vapeur ne sont pas satisfaisants pour la production de carburants qui requièrent un rapport molaire H_2/CO de l'ordre de 2. La combinaison de ces deux procédés permet d'obtenir des rations plus proches de ceux désirés mais la production de carbone (« coke ») qui en découle sur le catalyseur est un inconvénient majeur.

10

Une solution proposée dans l'art antérieur consiste à combiner trois réactions catalytiques : le réformage à sec, le réformage à la vapeur et la réaction d'oxydation partielle, ces trois réactions étant toutes effectuées dans un même réacteur. Cette combinaison de réaction est

15

appelée tri-reformage catalytique. Le tri-reformage catalytique présente un intérêt pour la formation de gaz de synthèse. En effet, Song et al. (Chemical innovation, 31 (2001) 21-26) décrivent un procédé permettant de faire réagir à haute température un gaz comprenant du CH_4 , du CO_2 , de l' O_2 et de l' H_2O en présence d'un catalyseur pour produire du CO et de l' H_2 dans des ratios contrôlés.

20

Le document US2008/0260628 divulgue un procédé de production de gaz de synthèse comprenant une étape réactionnelle de reformage du méthane par approvisionnement d'un mélange de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'oxygène et mettant en œuvre un catalyseur à base de nickel.

Le document US2015/0031922 décrit un procédé de production de gaz de synthèse par tri-

25

reformage catalytique mettant en œuvre un mélange d'hydrocarbures, de CO_2 , d' H_2O et d' O_2 . Le CO_2 provient de gaz de combustions de différents procédés industriels obtenus après une étape de séparation, en particulier par séparation avec lavage aux amines.

Le tri-reformage catalytique permet en particulier de valoriser le CO_2 issu des fumées de combustion (appelées ici aussi gaz de combustion ou charge gazeuse) de centrales

30

électriques (Song et al., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2004, 49(1),128). Le gaz de synthèse ainsi obtenu peut être ensuite valorisé par réaction Fischer-Tropsch notamment pour la production de carburants de synthèse.

Ainsi, il est connu de l'état de la technique d'utiliser un gaz de combustion issue d'une unité

35

industrielle dans des réactions de tri-reformage. Cependant, les gaz de combustion sont prélevés en sortie des cheminées des fours, et présentent donc une température peu élevée,

i.e. environ 150°C [cf. Song et al., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2004, 49(1),128]. Par conséquent, il est nécessaire de réchauffer les gaz de combustion à la température de la réaction de tri-reformage, i.e. une température comprise typiquement entre 650 et 900°C. Par ailleurs, la température relativement basse des gaz de combustion en sortie de cheminées peut entraîner la condensation de vapeur d'eau contenue dans les gaz de combustion et donc peut sensiblement modifier le ratio H₂O/Hydrocarbures (HC) qui ne sera plus optimal pour la réaction de tri-reformage catalytique.

La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de production d'un gaz de synthèse obtenu à partir d'une réaction de tri-reformage catalytique en utilisant directement, de préférence sans étapes de séparation intermédiaire du CO₂, des gaz de combustion issues d'unités industrielles comprenant un four de combustion en amont des cheminées d'évacuation des gaz de combustion, et plus particulièrement des unités de type unité de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur, unité de production d'ammoniaque, unité de production de chaux, unité de production de verre, ou centrale thermique alimentée en gaz, en fioul ou en charbon. En effet, les gaz de combustion (appelées aussi ici fumées de combustion ou charge gazeuse) issus de telles unités présentent l'avantage de posséder des concentrations importantes en CO₂, cela permettant une production de gaz de synthèse avec un meilleur rendement énergétique, un rejet de gaz à effet de serre inférieur, et un rendement en carbone élevé.

Objets de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l'H₂ à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse issue d'une unité industrielle comprenant au moins un four à combustion et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse vers l'extérieur de ladite unité industrielle, ladite charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, éventuellement du CO à l'exclusion d'une charge gazeuse issue d'unité de fabrication de clinker de ciment, mais ne comprenant pas d'hydrogène, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

- a) on prélève au moins une partie de ladite charge gazeuse obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse, ladite charge gazeuse étant prélevée à une température comprise entre 180 et 800°C ;
- b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse obtenues à l'étape a) ;
- c) on prépare un flux réactionnel comprenant un flux d'hydrocarbures légers comprenant du méthane et ladite charge gazeuse obtenues à l'étape a) ou ladite charge gazeuse traitée obtenues à l'étape b) et ;

d) on envoie ledit flux réactionnel dans un réacteur de tri-reformage pour obtenir un gaz de synthèse, ledit réacteur de tri-reformage fonctionnant à une température comprise entre 650 et 900°C, une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm³/h.kg_{catalyseur}.

- 5 Dans un mode de réalisation particulier selon l'invention, la charge gazeuse comprend en outre du CO.

Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le flux réactionnel comprend :

- un ratio volumique O₂/HC compris entre 0,02 et 0,3 ;
- un ratio volumique CO₂/HC compris entre 0,10 et 0,5 ;
- 10 - un ratio volumique H₂O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
- un ratio volumique N₂/HC compris entre 0,1 et 3,0.
- un ratio volumique CO/HC compris entre 0,005 et 0,5.

Avantageusement, ladite unité industrielle est choisie parmi une centrale thermique alimentée en charbon ou une unité de production de chaux.

- 15 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on réalise entre l'étape a) et b) ou c) dudit procédé une étape dans laquelle on filtre la charge gazeuse, éventuellement traitée.

Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, la charge gazeuse ne contient pas de CO, à l'exclusion des charges gazeuses issues d'unités de fabrication de clinker de ciment.

- 20 De préférence, le flux réactionnel comprend :

- un ratio volumique O₂/HC compris entre 0,02 et 0,3 ;
- un ratio volumique CO₂/HC compris entre 0,10 et 0,5 ;
- un ratio volumique H₂O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
- un ratio volumique N₂/HC compris entre 0,1 et 3,0.

- 25 Avantageusement, l'unité industrielle est choisie parmi une unité de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur, une unité de production de verre, ou une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul.

Avantageusement, ladite charge gazeuse comprend une teneur en CO₂ comprise entre 5 et 50 % volumique.

- 30 De préférence, le prélèvement de la charge gazeuse à l'étape a) est réalisé soit directement en sortie du four à combustion, soit après au moins une étape de purification de ladite charge gazeuse issue du four à combustion, ladite étape de purification étant réalisée au moyen d'un absorbeur-neutraliseur.

Dans un mode de réalisation préféré, on réalise l'étape b) de traitement de ladite charge gazeuse obtenue à l'étape a), ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :

- 35 i) on refroidit ladite charge gazeuse prélevée à l'étape a) ;

- ii) on envoie ladite charge gazeuse refroidie dans un premier ballon de séparation pour obtenir un premier effluent gazeux et un premier effluent liquide ;
- iii) on envoie le premier effluent gazeux dans un premier compresseur pour obtenir un premier effluent gazeux compressé ;
- 5 iv) on refroidit le premier effluent gazeux compressé pour obtenir premier effluent gazeux compressé refroidi ;
- v) on envoie le premier effluent gazeux compressé refroidi dans un second ballon de séparation pour obtenir un second effluent gazeux (et un second effluent liquide ;
- vi) on envoie le second effluent gazeux dans un second compresseur pour obtenir second effluent gazeux compressé ;
- 10 vii) on met en contact le second effluent gazeux compressé obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide obtenu à l'étape v) pour former ladite charge gazeuse traitée.
- Avantageusement, ladite charge gazeuse est refroidie à l'étape i) à une température comprise entre 60 et 80°C.
- 15 Avantageusement, ledit premier effluent gazeux est refroidi à l'étape iv) à une température comprise entre 30 et 60°C.
- Avantageusement, le flux réactionnel est préalablement chauffé à une température comprise entre 500 et 850°C.
- 20 Avantageusement, ledit flux d'hydrocarbures légers est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié.
- De préférence, on réalise un appoint en vapeur d'eau et/ou en oxygène entre l'étape a) et d) dudit procédé.
- Avantageusement, le réacteur de tri-reformage comprend au moins un catalyseur supporté
- 25 comportant une phase active comprenant au moins un élément métallique sous forme oxyde ou sous forme métallique choisi parmi les groupes VIIIB, IB, IIB, seul ou en mélange.

Description de la figure

La figure 1 est une représentation schématique simplifiée d'une installation industrielle

30 comprenant un four de combustion **100** et un dispositif d'évacuation des fumées de combustion **200** issues du four de combustion.

La figure 2 est une représentation schématique simplifiée du procédé selon l'invention.

La figure 3 est une représentation schématique d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, dans lequel la charge gazeuse **70** prélevée dans l'unité industrielle

35 (étape a) est traitée (étape b) avant d'être mise en contact avec un flux d'hydrocarbures

légers **110** (étape c) pour former le flux réactionnel **113** de la réaction de tri-reformage catalytique (étape d).

Description détaillée de l'invention

5 Définitions

Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81^{ème} édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

10 Les propriétés texturales et structurales du support et du catalyseur décrits ci-après sont déterminées par les méthodes de caractérisation connues de l'homme du métier. Le volume poreux total et la distribution poreuse sont déterminés dans la présente invention par porosimétrie à l'azote tel que décrit dans l'ouvrage « *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications* » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K.
15 Sing, Academic Press, 1999.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", 1938, 60, 309.

20 Dans le cadre de la présente invention, le terme « hydrocarbures légers » désigne des composés hydrocarbonés comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone (C1-C4).

Description du procédé

La présente invention concerne un procédé de production d'un gaz de synthèse contenant
25 du CO et de l' H_2 à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant du CO_2 , du N_2 , de l' O_2 et de l' H_2O , et éventuellement du CO, ladite charge gazeuse étant issue d'une unité industrielle comprenant au moins un four à combustion et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse vers l'extérieur de ladite unité industrielle. De préférence, l'unité industrielle est choisie parmi une unité de production
30 d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur, une unité de production d'ammoniaque, une unité de production de chaux, une unité de production de verre, ou une centrale thermique alimentée en gaz, en fioul ou en charbon.

Comme pour tout procédé industriel, l'Homme du métier est sans cesse confronté aux
35 problèmes d'accroissement de la production et de la productivité des installations industrielles. C'est pourquoi la Demanderesse a mis au point un procédé de production d'un

gaz de synthèse contenant du CO et de l'H₂ à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, et éventuellement du CO, issues d'une unité industrielle comprenant au moins un four à combustion et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse vers l'extérieur de ladite unité industrielle.

5

En se reportant à la figure 1, illustrant de manière schématique une unité industrielle, on envoie une matière combustible **10** vers le four de combustion **100** (appelé aussi ici four de calcination). Le produit issu de la combustion dans le four de combustion **100** est évacué via la ligne **20**. La charge gazeuse **70** (appelée aussi fumées de combustion) issue du four de combustion **100** est quant à elle envoyée vers l'extérieur de l'unité industrielle par le biais d'un dispositif d'évacuation des fumées de combustion **200**, tels que des cheminées.

10

La matière combustible **10** peut être tout combustible traditionnel, tel que le gaz naturel, le fioul, le charbon, ou combustible non conventionnel, tel que de la biomasse ou des déchets carbonés (huiles usées, solvants, pneumatiques, boues de stations d'épuration, ...).

15

Selon le procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention, la charge gazeuse **70** obtenue après transformation de la matière combustible **10** dans le four de combustion **100** est prélevée en amont du moyen d'évacuation des fumées de combustion **200** puis est mise en contact avec un flux d'hydrocarbures légers afin de former un flux réactionnel, ce dernier étant envoyé dans un réacteur de tri-reformage permettant d'obtenir le gaz de synthèse.

20

Plus particulièrement, en se référant à la figure 2, le procédé de production d'un gaz de synthèse à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, et éventuellement du CO, issue d'une unité industrielle comprenant au moins un four de combustion **100** et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse **200** vers l'extérieur de ladite unité industrielle, comprend les étapes suivantes :

25

a) on prélève ladite charge gazeuse **70** obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse **200**, de préférence sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire, ladite charge gazeuse **70** étant prélevée à une température comprise entre 180 et 800°C, de préférence comprise entre 200 et 500°C, et encore plus préférentiellement entre 250 et 500°C ;

30

b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée **101** ;

35

c) on prépare un flux réactionnel **113** comprenant un flux d'hydrocarbures légers **110** comprenant du méthane et ladite charge gazeuse **70** obtenues à l'étape a), ou éventuellement ladite charge gazeuse traitée **101** obtenues à l'étape b) et ;

5 d) on envoie ledit flux réactionnel **113** dans un réacteur de tri-reformage **1009** pour obtenir un gaz de synthèse **114**, ledit réacteur de tri-reformage **1009** fonctionnant à une température comprise entre 650 et 900°C, une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm³/h.kg_{catalyseur}.

Les étapes a) à d) sont décrites plus en détail ci-après.

10

Etape a)

Dans l'étape a), la charge gazeuse **70** issue du four de combustion **100** est prélevée en amont du moyen d'évacuation de la charge gazeuse **200** vers l'extérieur de l'unité industrielle, de préférence sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire.

15 Tout ou partie de la charge gazeuse **70** peut être mis en œuvre. Le débit de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est compris entre 10 000 à 2 000 000 Nm³/h, de préférence de 20 000 à 1 000 000 Nm³/h.

Dans un premier mode de réalisation selon l'invention, la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) comprend du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, du CO, mais ne comprend pas de H₂. Plus particulièrement, la charge gazeuse **70** comprend entre 2% à 60% en volume de CO₂, de manière préférée entre 5% et 50% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en charbon la charge gazeuse **70** comprend entre 2% à 30% en volume de CO₂, de manière préférée entre 5% et 25% en volume, et encore plus préférentiellement entre 5% et 20% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de chaux, la charge gazeuse **70** comprend entre 10% à 60% en volume de CO₂, de manière préférée entre 15% et 50% en volume, et encore plus préférentiellement entre 20% et 50% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse **70** comprend entre 30% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 30% et 70% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en charbon la charge gazeuse **70** comprend entre 50% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 55% et 75% en volume, et encore plus préférentiellement entre 65% et 75% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de chaux, la charge gazeuse **70** comprend entre 30% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 30% et 70% en volume, et encore plus préférentiellement entre 35% et 65% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 0,5% à 20% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 15% en volume.

5 Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en charbon la charge gazeuse **70** comprend entre 0,5% à 15% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 10% en volume, et encore plus préférentiellement entre 2% et 10% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de chaux, la charge gazeuse **70** comprend entre 1% à 20% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 15% en volume, et encore plus préférentiellement entre 2% et 10% en volume.

10

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 0,5% à 30% en volume de CO, de manière préférée entre 1% et 30% en volume.

15 Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en charbon la charge gazeuse **70** comprend entre 1% à 30% en volume de CO, de manière préférée entre 2% et 30% en volume, et encore plus préférentiellement entre 2% et 25% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de chaux, la charge gazeuse **70** comprend entre 0,5% à 20% en volume de CO, de manière préférée entre 1% et 15% en volume, et encore plus préférentiellement entre 1% et 10% en volume.

20 Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 2% à 25% en volume de H₂O, de manière préférée entre 5% et 25% en volume, et de manière encore plus préférée entre 5% et 20% en volume.

25 Dans un autre mode de réalisation selon l'invention, la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) comprend du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, mais ne comprend pas de H₂ et ne comprend pas de CO, à l'exclusion des charges gazeuse issue de la fabrication de clinker de ciment.

Plus particulièrement, la charge gazeuse **70** comprend entre 7% à 40% en volume de CO₂, de manière préférée entre 15% et 35% en volume.

30 Lorsque l'unité industrielle est une unité de production d'hydrogène, la charge gazeuse **70** comprend entre 10% à 35% en volume de CO₂, de manière préférée entre 10% et 30% en volume, et encore plus préférentiellement entre 15% et 25% en volume.

35 Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de verre, la charge gazeuse **70** comprend entre 20% à 60% en volume de CO₂, de manière préférée entre 25% et 50% en volume, et encore plus préférentiellement entre 30% et 50% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul, la charge gazeuse **70** comprend entre 2% à 30% en volume de CO₂, de manière préférée entre 5% et 25% en volume, et encore plus préférentiellement entre 5% et 20% en volume.

- 5 Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 20% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 25% et 75% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production d'hydrogène, la charge gazeuse **70** comprend entre 40% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 45% et 75% en volume, et encore plus préférentiellement entre 50% et 70% en volume.

- 10 Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de verre, la charge gazeuse **70** comprend entre 20% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 25% et 70% en volume, et encore plus préférentiellement entre 30% et 65% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul, la charge gazeuse **70** comprend entre 50% à 80% en volume de N₂, de manière préférée entre 55% et

- 15 75% en volume, et encore plus préférentiellement entre 65% et 75% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 0,5% à 20% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 10% en volume.

- 20 Lorsque l'unité industrielle est une unité de production d'hydrogène, la charge gazeuse **70** comprend entre 0,5% à 15% en volume d'O₂, de manière préférée entre 0,5% et 10% en volume, et encore plus préférentiellement entre 1% et 5% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de verre, la charge gazeuse **70** comprend entre 1% à 20% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 15% en volume, et encore plus préférentiellement entre 2% et 10% en volume.

- 25 Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul, la charge gazeuse **70** comprend entre 0,5% à 15% en volume d'O₂, de manière préférée entre 1% et 10% en volume, et encore plus préférentiellement entre 1,5% et 5% en volume.

- 30 Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 2% à 25% en volume de H₂O, de manière préférée entre 5% et 20% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une unité de production d'hydrogène, la charge gazeuse **70** comprend entre 2% à 25% en volume de H₂O, de manière préférée entre 5% et 25% en volume, et encore plus préférentiellement entre 5% et 20% en volume.

- 35 Lorsque l'unité industrielle est une unité de production de verre, la charge gazeuse **70** comprend entre 2% à 25% en volume de H₂O, de manière préférée entre 5% et 25% en volume, et encore plus préférentiellement entre 5% et 20% en volume.

Lorsque l'unité industrielle est une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul, la charge gazeuse **70** comprend entre 5% à 25% en volume de H₂O, de manière préférée entre 7% et 25% en volume, et encore plus préférentiellement entre 8% et 20% en volume.

- 5 La température de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est comprise entre 180°C et 800°C, de manière préférée entre 200°C et 500°C, de manière très préférée entre 250°C et 500°C.

Dans le mode de réalisation particulier selon lequel l'unité industrielle est choisie parmi une
10 unité de fabrication de chaux ou une centrale thermique alimentée en charbon, on réalise avantageusement une étape de filtration des fumées de combustion **70** prélevées à l'étape a) afin de diminuer la teneur en poussières des fumées de combustion. Par exemple, l'étape de filtration peut être réalisée au moyen de filtres à sac ou filtres céramiques. De manière préférée, la teneur en poussière dans les fumées de combustion **70** après l'étape de filtration
15 est inférieure à 1000 mg/m³, de manière très préférée inférieure à 100 mg/m³.

De manière préférée, la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) subit une étape de désulfuration afin réduire la teneur en H₂S, en COS, en mercaptans ou en autres composés soufrés éventuellement présent dans ladite charge gazeuse. Cette étape de désulfuration
20 peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par une étape d'hydrogénation des composés soufrés suivi d'une étape de fixation d'H₂S. Lors de l'étape d'hydrogénation, les composés du soufre (COS, mercaptans, ...) sont transformés en H₂S par réaction avec l'hydrogène contenu dans ladite charge gazeuse à traiter. La réaction s'effectue à une température comprise environ entre 350 à 400°C, en présence d'un
25 catalyseur d'hydrogénation. Généralement, le catalyseur d'hydrogénation mis en œuvre comprend comme phase active au moins un métal du groupe VIB, tel que le molybdène, et au moins un métal du groupe VIIIB, de préférence choisi parmi le cobalt ou le nickel. Le catalyseur comprend en outre un support comprenant un oxyde réfractaire, de préférence de l'alumine. De manière avantageuse, le catalyseur mis en œuvre est sous forme sulfurée. La
30 deuxième étape de fixation de l'H₂S s'opère généralement à une température comprise entre 200 et 400°C en présence d'une masse de captation comprenant un composé de type métal, oxyde, zéolithe, ou bien encore carbonate, et au moins un élément choisi dans le groupe formé par Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, La, Ce. De préférence, la masse de captation comprend du Zn sous forme oxyde (ZnO) à une teneur comprise entre 85% poids et 100 %
35 poids sous forme oxyde par rapport au poids total de la masse de captation. Des liants peuvent être utilisés tels que la silice, l'alumine ou un précurseur d'alumine, les argiles telles

que la bentonite, la kaolinite, la montmorillonite, seuls ou en mélange, afin de conférer une résistance mécanique suffisante au solide mis en forme. La masse de captation peut se présenter sous la forme d'extrudés préférentiellement cylindriques ou multilobés, de sphères ou de pastilles.

5

Etape b) (optionnelle)

Dans un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, on réalise une étape b) de traitement de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a). Cette étape permet un ajustement par condensation de la quantité d'eau nécessaire pour la réaction de tri-
10 reformage catalytique ainsi qu'une diminution de la puissance électrique consommée par diminution du débit volumique aspiré.

Dans l'étape b) du procédé selon l'invention, on traite la charge gazeuse **70** obtenue à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée **101**.

En se reportant à la figure 3, lorsqu'on réalise l'étape b) de traitement de la charge gazeuse
15 **70** prélevée à l'étape a), l'étape b) comprend les sous-étapes suivantes :

- i) on refroidit la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) ;
- ii) on envoie la charge gazeuse refroidie **102** dans un premier ballon de séparation **1002** pour obtenir un premier effluent gazeux **103** et un premier effluent liquide **118** ;
- iii) on envoie le premier effluent gazeux **103** dans un premier compresseur **1003** ;
- 20 iv) on refroidit le premier effluent gazeux compressé **104** ;
- v) on envoie le premier effluent gazeux compressé refroidi **105** dans un second ballon de séparation **1005** pour obtenir un second effluent gazeux **106** et un second effluent liquide **108** ;
- vi) on envoie le second effluent gazeux **106** dans un second compresseur **1006** ;
- 25 vii) on met en contact le second effluent gazeux compressé **107** obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide **108** obtenu à l'étape v) pour former la charge gazeuse traitée **101**.

La température de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est comprise entre 180°C et
30 800°C, de manière préférée entre 200°C et 500°C, de manière très préférée entre 250°C et 500°C. La pression de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est de l'ordre entre 0,05 et 0,20 MPa (0,5 et 2,0 bar), de manière préférée entre 0,08 et 0,15 MPa (0,8 et 1,5 bar).

A l'étape i), la charge gazeuse **70** est refroidie à une température comprise entre 60 et 80°C en cédant ses calories au flux **113** dans un premier échangeur **1001**. La charge gazeuse
35 refroidie **102** est envoyée dans un ballon de garde **1002** pour obtenir un premier effluent gazeux **103** et un premier effluent liquide **118** (étape ii)).

La pression du premier effluent gazeux **103** est augmentée entre 0,1 et 0,2 MPa (1 et 2 bar) par un premier compresseur **1003** (étape iii) d'où sort un premier effluent gazeux comprimé **104** qui est refroidi à une température entre 30 et 60°C par un échangeur à eau **1004** (étape iv).

- 5 Le premier effluent gazeux comprimé refroidi **105** est envoyé dans un ballon séparateur **1005** pour obtenir un second effluent gazeux **106** et un second effluent liquide **108** composé essentiellement d'eau condensée (étape v).

- La pression du second effluent gazeux **106** issu du séparateur **1005** est augmentée entre 0,1 et 0,5 MPa (1 et 5 bar) par un second compresseur **1006** d'où sort un second effluent
10 gazeux comprimé **107** (étape vi).

- Enfin, on met en contact au moins une partie du second effluent gazeux comprimé **107** obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide **108** obtenu à l'étape v) (via la ligne **109**) pour former la charge gazeuse traitée **101** (étape vii). L'autre partie du second effluent liquide est évacuée du procédé via la ligne **119**, de préférence à un
15 débit de l'ordre de 15 à 25% volumique par rapport débit total du second effluent liquide **108**. De préférence, ladite au moins une partie du second effluent liquide **109** traverse une pompe **1007** avant d'être mélangé avec le second effluent gazeux comprimé **107**.

Etape c)

- 20 Selon l'étape c) du procédé, on prépare un flux réactionnel **113** comprenant un flux d'hydrocarbures légers **110** comprenant du méthane et la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) (cf. figure 2) ou la charge gazeuse traitée **101** (cf. figure 3) de l'étape b). Le flux réactionnel **113** est ensuite envoyé au réacteur de tri-reformage **1009**.

- 25 De manière préférée la source d'hydrocarbure est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié, de manière très préférée la source d'hydrocarbure est un gaz naturel comprenant au moins 50% en volume de méthane, de préférence au moins 60% en volume de méthane, et plus préférentiellement au moins 70% en volume de méthane.

- 30 Dans le mode de réalisation particulier dans lequel le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement des fumées de combustion prélevées à l'étape a) (i.e. lorsque l'étape b) est effectuée), le flux réactionnel **113** est obtenu en mettant en contact le second effluent liquide **108**, le second effluent gazeux comprimé **107** et le flux d'hydrocarbures légers. Avantageusement, le flux réactionnel **113** est réchauffé dans un échangeur **1001** par
35 les fumées de combustions **70** prélevées à l'étape a) du procédé. Le flux réactionnel issu de cet échangeur **1001** peut est ensuite être porté à une température proche de celle de la

réaction de tri-reformage catalytique, à une température comprise entre 500 à 850°C, de manière préférée à une température comprise entre 750°C à 850°C, via l'échangeur de chaleur **1008**. Le flux réactionnel **113** est ensuite envoyé au réacteur de tri-reformage **1009**.

- 5 Des appoints en oxygène sont réalisés dans toutes proportions pour obtenir un flux réactionnel **113** avec le ratio volumique désiré entre le réactif O₂ et la source d'hydrocarbures (HC). Ces appoints peuvent être effectués ensemble ou séparément, et avant ou après le mélange de la charge gazeuse avec la source d'hydrocarbures. En particulier, ces appoints peuvent être effectués soit par un flux **116** ajouté directement à la
- 10 charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a), soit ajouté par un flux **117** ajouté au flux réactionnel **113** avant ou après passage dans l'échangeur **1001**.

La source d'oxygène pourra être de manière préférée de l'air atmosphérique ou un flux d'oxygène provenant soit d'un procédé de séparation cryogénique de l'air (ASU, pour *air separation unit* en terminologie anglo-saxonne), soit d'un procédé d'adsorption par inversion de pression (PSA, pour *pressure swing adsorption* en terminologie anglo-saxonne), soit d'un

15 procédé d'adsorption par inversion de vide (VSA, pour *vacuum swing adsorption* en terminologie anglo-saxonne). Lorsqu'un appoint en vapeur d'eau est réalisé, toute source de vapeur d'eau ou procédé de génération de vapeur d'eau pourra être utilisé.

20

De manière préférée le ratio volumique CO₂/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,1 et 0,5, de manière très préférée entre 0,1 et 0,4.

De manière préférée le ratio volumique H₂O/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,2 et 0,9, de manière très préférée entre 0,4 et 0,9.

- 25 De manière préférée le ratio volumique N₂/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,1 et 3,0 de manière très préférée entre 0,2 et 1,5.

De manière préférée le ratio volumique O₂/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,02 et 0,3 de manière très préférée entre 0,05 et 0,2.

- Lorsque le flux réactionnel comprend du CO, le ratio volumique CO/HC du flux réactionnel
- 30 **113** est compris entre 0,005 et 0,5, de manière très préférée le ratio volumique CO/HC est compris entre 0,01 et 0,4.

Selon la composition de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) ou de la charge gazeuse traitée **101** obtenues à l'étape b), il est possible de faire des appoints en vapeur d'eau dans

35 toutes proportions pour obtenir un flux réactionnel **113** avec le ratio volumique désiré entre le réactif H₂O et la source d'hydrocarbures (HC). Ces appoints peuvent être effectués

ensemble ou séparément, et avant ou après le mélange de la charge gazeuse avec la source d'hydrocarbures. En particulier, ces appoints peuvent être effectuées soit par un flux **116** ajouté directement à la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a), soit ajouté par un flux **117** ajouté au flux réactionnel **113**.

5

Etape d)

Dans l'étape d) la charge contenant les hydrocarbures légers, du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, éventuellement du CO, mais ne comprenant pas de H₂, est envoyée dans un réacteur catalytique **1009** de manière à transformer ladite charge et obtenir un effluent contenant du

10 monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Le réacteur de tri-reformage catalytique **1009** peut être tout type de réacteur adapté à la transformation de la charge gazeuse. De manière préférée le réacteur catalytique sera un réacteur en lit fixe ou en lit fluidisé. La zone réactionnelle est remplie d'un catalyseur

15 hétérogène présentant une phase active sous forme oxyde ou métallique composée d'au moins un élément choisi parmi les groupes VIII, IB, IIB, seul ou en mélange. Le catalyseur comprend une teneur en phase active exprimée en % poids d'éléments par rapport à la masse totale du catalyseur comprise entre 0,1% et 60%, de manière préférée entre 1% et 30%. De manière avantageuse, le catalyseur utilisé comprend une teneur massique

20 comprise entre 20 ppm et 50 %, exprimé en % poids d'élément par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence entre 50 ppm et 30 % poids, et de manière très préférée entre 0,01 % et 5 % poids d'au moins un élément dopant choisi parmi les groupes VIIB, VB, IVB, IIIB, IA (élément alcalin), IIA (élément alcalino-terreux), IIIA, VIA, seul ou en mélange. Le catalyseur comprend un support contenant une matrice d'au moins un oxyde réfractaire à

25 base d'éléments tels que Mg, Ca, Ce, Zr, Ti, Al, Si, seuls ou en mélange. Le support sur lequel est déposée ladite phase active ainsi que les éventuels dopants peut présenter une morphologie sous forme de billes, d'extrudés (par exemple de forme trilobes ou quadrilobes), de pastilles, de cylindres troués ou pas, ou présenter une morphologie sous forme de poudre de granulométrie variable.

30

Lorsque la phase active du catalyseur est sous forme métallique, une étape d'activation en température sous gaz réducteur pourra être mise en œuvre avant l'injection du flux réactionnel **113** dans le réacteur **1009**.

35 Dans la zone réactionnelle, le flux réactionnel est porté à une température de 650°C à 900°C et une pression de 0,1 et 10,0 MPa (1 bar et 100 bar), de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa (1

et 10 bar). La vitesse volumique horaire du flux réactionnel est comprise entre 0,1 et 200 $\text{Nm}^3/\text{h.kg}_{\text{catalyseur}}$, de manière préférée entre 1 et 100 $\text{Nm}^3/\text{h.kg}_{\text{catalyseur}}$, de manière très préférée entre 1 et 50 $\text{Nm}^3/\text{h.kg}_{\text{catalyseur}}$. L'effluent **114** issu du réacteur **1009** comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un ratio volumique H_2/CO compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,7, de manière très préférée entre 1,7 et 2,7. De manière préférée cet effluent ne comprend pas plus de 50% en volume de N_2 , de manière très préférée pas plus de 30% en volume.

Avantageusement, l'effluent **114** traverse un échangeur de chaleur (échangeur de chaleur **1008** dans le mode de réalisation tel qu'illustré en figure 3) afin d'obtenir un effluent refroidi **115** entre 120 et 250°C qui peut être valorisé directement par toutes les voies connues par l'homme du métier. En effet, l'effluent obtenu selon l'invention présente les caractéristiques d'un gaz de synthèse et peut être valorisé directement par toutes les voies connues par l'homme du métier. De manière préférée, l'effluent comprenant du monoxyde de carbone est valorisé en synthèse Fischer Tropsch pour la production de carburants de synthèse. Avant valorisation de l'effluent il pourra être avantageux de procéder à une étape de purification, notamment De-Nox et/ou De-Sox par tout procédé connu de l'homme du métier.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

Exemples

Exemple 1 : Conversion d'un effluent de combustion d'unité de production d'hydrogène en composition gazeuse comprenant du monoxyde de carbone et du dihydrogène (selon l'invention)

Un effluent gazeux de combustion d'unité de production d'hydrogène est prélevé en sortie de four contenant 18% volume de CO_2 , 17% volume d' H_2O , 1,5% volume d' O_2 et 64% volume de N_2 . La température de ce flux de gaz est de 200°C. Des appoints de vapeur d'eau et d'oxygène (issu de l'air atmosphérique), ainsi qu'un débit de gaz naturel sont ajoutés à ce flux de gaz ex-unité de production d'hydrogène afin d'obtenir les ratios volumiques suivant : $\text{N}_2/\text{HC}=1,41$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}=0,66$; $\text{CO}_2/\text{HC}=0,32$; $\text{O}_2/\text{HC}=0,10$.

Le mélange réactionnel est porté à 850°C sous une pression de 0,25 MPa (2,5 bar), en présence d'un catalyseur à base de nickel (HiFUEL® R110, Johnson Matthey Plc, Alfa Aesar). La vitesse volumique horaire de la charge est de 8 $\text{Nm}^3/\text{h.kg}_{\text{catalyseur}}$.

L'effluent obtenu contient 23% en volume de CO, 46% en volume de dihydrogène, 1,3% en volume de CO₂, 2,8% en volume d'H₂O, des traces d'hydrocarbures ainsi que 27% en volume de N₂.

Le ratio molaire H₂:CO est de l'ordre de 2, ce qui est acceptable pour être utilisé comme alimentation d'une unité de production de carburant par le procédé Fischer-Tropsch.

Les conversions en CO₂ et en hydrocarbures sont respectivement de 79% et 96%. Le rendement en carbone de la réaction par rapport aux hydrocarbures introduits est calculé à 121%.

10 Exemple 2 : Conversion d'un effluent de four de centrale thermique alimenté en charbon en composition gazeuse comprenant du monoxyde de carbone et du dihydrogène (Selon l'invention)

Un effluent gazeux de four de centrale thermique alimenté en charbon est prélevé en sortie de four après étape de filtration électrostatique contenant 15% volume de CO₂, 10% volume d'H₂O, 5% volume de CO, 5% volume d'O₂ et 65% volume de N₂. La température de ce flux de gaz est de 250°C. Des appoints de vapeur d'eau et d'oxygène (par ajout d'air atmosphérique), ainsi qu'un débit de gaz naturel sont ajoutés à ce flux de gaz ex- centrale thermique afin d'obtenir les ratios volumiques suivant : N₂/HC=1,16 ; H₂O/HC=0,69 ; CO₂/HC=0,26 ; CO/HC=0,09 ; O₂/HC=0,10.

Le mélange réactionnel est porté à 850°C sous une pression de 0,25 MPa (2,5 bar), en présence d'un catalyseur commercial à base de Nickel (HiFUEL® R110, Johnson Matthey Plc, Alfa Aesar). La vitesse volumique horaire de la charge est de 8 Nm³/h.kgcatalyseur.

L'effluent obtenu contient 24% en volume de CO, 48% en volume de dihydrogène, 1% en volume d'hydrocarbures, 1,2% en volume de CO₂ et 2,7% en volume d'H₂O ainsi que 23% en volume de N₂.

Le ratio molaire H₂:CO est de l'ordre de 2, ce qui est acceptable pour être utilisé comme alimentation d'une unité de production de carburant par le procédé Fischer-Tropsch.

Les conversions en CO₂ et en hydrocarbures sont respectivement de 76% et 95%. Le rendement en carbone de la réaction par rapport aux hydrocarbures introduits est calculé à 123%.

Les autres procédés de production de gaz de synthèse présentant un ratio molaire H₂/CO proche de 2, tels l'oxydation partielle, le reformage à la vapeur ou le reformage autotherme, ne permettent pas d'atteindre de rendements carbone de la réaction supérieurs à 100% par rapport aux hydrocarbures introduits (une partie du CO provenant du CO₂). Ainsi, par les meilleurs rendements en carbone, le procédé selon l'invention permet une production moins

coûteuse d'un gaz de synthèse. En effet, on consomme moins d'hydrocarbure par volume de gaz de synthèse produit à un ratio molaire H_2/CO donné.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l'H₂ à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse (70) issue d'une unité industrielle comprenant au moins un four à combustion (100) et au moins un moyen d'évacuation (200) de la charge gazeuse vers l'extérieur de ladite unité industrielle, ladite charge gazeuse comprenant du CO₂, du N₂, de l'O₂ et de l'H₂O, éventuellement du CO à l'exclusion d'une charge gazeuse issue d'unité de fabrication de clinker de ciment, mais ne comprenant pas d'hydrogène, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
- a) on prélève au moins une partie de ladite charge gazeuse (101) obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse, ladite charge gazeuse étant prélevée à une température comprise entre 180 et 800°C ;
- b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse (101) obtenues à l'étape a) ;
- c) on prépare un flux réactionnel (113) comprenant un flux d'hydrocarbures légers (110) comprenant du méthane et ladite charge gazeuse (101) obtenues à l'étape a) ou ladite charge gazeuse traitée obtenues à l'étape b) et ;
- d) on envoie ledit flux réactionnel (113) dans un réacteur de tri-reformage (1009) pour obtenir un gaz de synthèse (114), ledit réacteur de tri-reformage (1009) fonctionnant à une température comprise entre 650 et 900°C, une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm³/h.kg_{catalyseur}.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge gazeuse comprend en outre du CO.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le flux réactionnel (113) comprend :
- un ratio volumique O₂/HC compris entre 0,02 et 0,3 ;
 - un ratio volumique CO₂/HC compris entre 0,10 et 0,5 ;
 - un ratio volumique H₂O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
 - un ratio volumique N₂/HC compris entre 0,1 et 3,0.
 - un ratio volumique CO/HC compris entre 0,005 et 0,5.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite unité industrielle est choisie parmi une centrale thermique alimentée en charbon ou une unité de production de chaux.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on réalise entre l'étape a) et b) ou c) dudit procédé une étape dans laquelle on filtre la charge gazeuse, éventuellement traitée.

5

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge gazeuse ne contient pas de CO et n'est pas une charge gazeuse issue d'unité de fabrication de clinker de ciment.

10

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le flux réactionnel (113) comprend :

- un ratio volumique O_2/HC compris entre 0,02 et 0,3 ;
- un ratio volumique CO_2/HC compris entre 0,10 et 0,5 ;
- un ratio volumique H_2O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
- un ratio volumique N_2/HC compris entre 0,1 et 3,0.

15

8. Procédé selon les revendications 6 ou 7 caractérisé en ce que l'unité industrielle est choisie parmi une unité de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur, une unité de production de verre, ou une centrale thermique alimentée en gaz ou en fioul.

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ladite charge gazeuse (101) comprend une teneur en CO_2 comprise entre 5 et 50 % volumique.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le prélèvement de la charge gazeuse (101) à l'étape a) est réalisé soit directement en sortie du four à combustion, soit après au moins une étape de purification de ladite charge gazeuse issue du four à combustion, ladite étape de purification étant réalisée au moyen d'un absorbeur-neutraliseur.

30

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel on réalise l'étape b) de traitement de ladite charge gazeuse obtenue à l'étape a), ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :

35

- i) on refroidit ladite charge gazeuse (101) prélevée à l'étape a) ;

ii) on envoie ladite charge gazeuse refroidie (102) dans un premier ballon de séparation (1002) pour obtenir un premier effluent gazeux (103) et un premier effluent liquide (118) ;

iii) on envoie le premier effluent gazeux (103) dans un premier compresseur (1003) pour obtenir un premier effluent gazeux compressé (104);

iv) on refroidit le premier effluent gazeux compressé (104) pour obtenir premier effluent gazeux compressé refroidi (105);

v) on envoie le premier effluent gazeux compressé refroidi (105) dans un second ballon de séparation (1005) pour obtenir un second effluent gazeux (106) et un second effluent liquide (108) ;

vi) on envoie le second effluent gazeux (106) dans un second compresseur (1006) pour obtenir second effluent gazeux compressé (107);

vii) on met en contact le second effluent gazeux compressé (107) obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide (108) obtenu à l'étape v) pour former ladite charge gazeuse traitée.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite charge gazeuse (101) est refroidie à l'étape i) à une température comprise entre 60 et 80°C.

13. Procédé selon les revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que ledit premier effluent gazeux (104) est refroidi à l'étape iv) à une température comprise entre 30 et 60°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que le flux réactionnel (113) est préalablement chauffé à une température comprise entre 500 et 850°C.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que ledit flux d'hydrocarbures légers (110) est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on réalise un appoint en vapeur d'eau et/ou en oxygène entre l'étape a) et d) dudit procédé.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le réacteur de tri-reformage (1009) comprend au moins un catalyseur supporté comportant une phase active comprenant au moins un élément métallique sous forme oxyde ou sous forme métallique choisi parmi les groupes VIIIB, IB, IIB, seul ou en mélange.

5

10

15

20

25

30

35

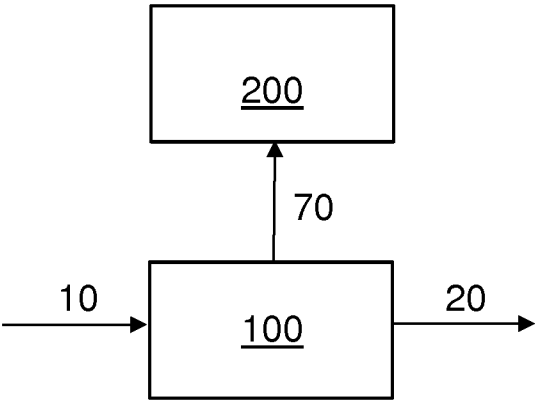


Figure 1

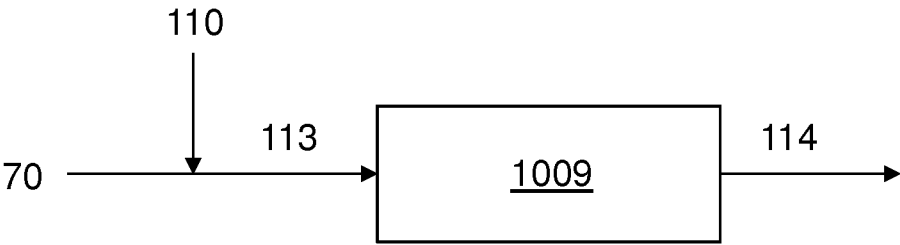


Figure 2

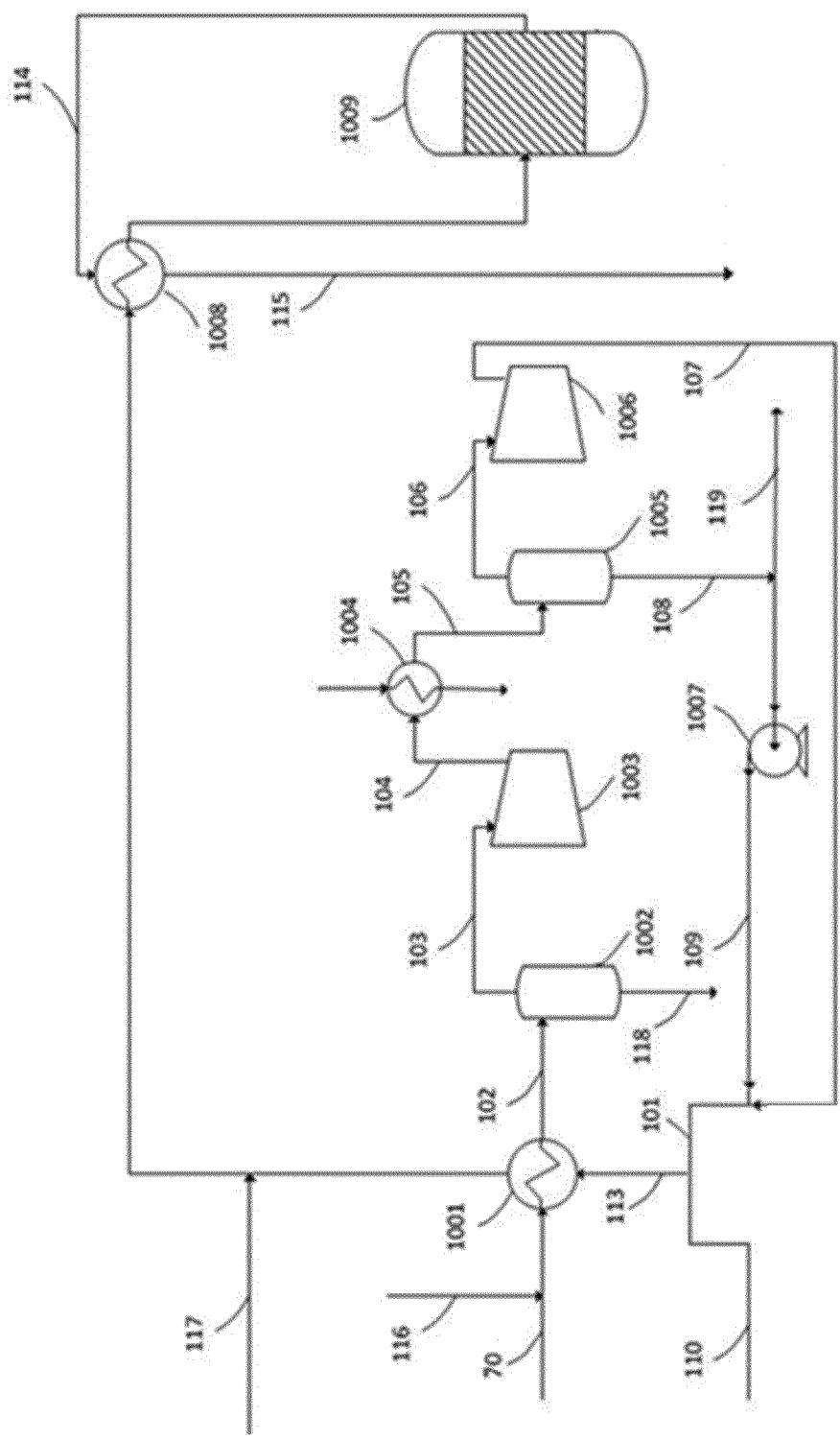


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B3/38 B01D53/02 F27D17/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B B01D F27D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/272340 A1 (KOH DAPHNE [FR]) 6 November 2008 (2008-11-06)	1-10, 14-17
A	paragraph [0015]; figures 1-4 -----	11-13
Y	CHUNSHAN SONG ET AL: "TRI-REFORMING OF METHANE: A NOVEL CONCEPT FOR SYNTHESIS OF INDUSTRIALLY USEFUL SYNTHESIS GAS WITH DESIRED H ₂ /CO RATIOS USING CO ₂ IN FLUE GAS OF POWER PLANTS WITHOUT CO ₂ SEPARATION", PREPR. PAP. - AM. CHEM. SOC., DIV. FUEL CHEM., vol. 49, no. 1, 1 May 2004 (2004-05-01), pages 128-131, XP055387903, page 128; figures 1-4; table 1 ----- -/-	1-10, 14-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2017

Date of mailing of the international search report

02/01/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cristescu, Ioana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/078301

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 100 12 051 A1 (JESCHAR RUDOLF [DE]) 20 September 2001 (2001-09-20) column 1, line 35 - column 2, line 67 -----	1-10, 14-17
Y	US 2010/327231 A1 (WHITMORE NOAH [US]) 30 December 2010 (2010-12-30) paragraphs [0040], [0049], [0058] - paragraph [0062]; figures 9,11-14,19; tables 1-3 -----	1-10, 14-17
Y	US 2008/184880 A1 (FAN ZHEN [US] ET AL) 7 August 2008 (2008-08-07) paragraph [0036] - paragraph [0037]; figure 2 -----	1-10, 14-17
A	US 2008/260628 A1 (MOON DONG JU [KR] ET AL) 23 October 2008 (2008-10-23) cited in the application paragraph [0028] - paragraph [0036]; figure 1 -----	11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/078301

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2008272340	A1	06-11-2008	CN	101111453 A		23-01-2008
			EP	1846324 A1		24-10-2007
			FR	2881417 A1		04-08-2006
			JP	2008528423 A		31-07-2008
			KR	20070100962 A		15-10-2007
			US	2008272340 A1		06-11-2008
			WO	2006082332 A1		10-08-2006

DE 10012051	A1	20-09-2001	NONE			

US 2010327231	A1	30-12-2010	AR	077279 A1		17-08-2011
			CA	2766346 A1		29-12-2010
			EP	2445829 A1		02-05-2012
			US	2010327231 A1		30-12-2010
			WO	2010151869 A1		29-12-2010

US 2008184880	A1	07-08-2008	AU	2007310516 A1		02-05-2008
			CA	2667522 A1		02-05-2008
			CN	101553645 A		07-10-2009
			EP	2084371 A2		05-08-2009
			JP	2010507773 A		11-03-2010
			KR	20090075732 A		08-07-2009
			US	2008184880 A1		07-08-2008
			WO	2008050289 A2		02-05-2008

US 2008260628	A1	23-10-2008	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/078301

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/38 B01D53/02 F27D17/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B B01D F27D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2008/272340 A1 (KOH DAPHNE [FR]) 6 novembre 2008 (2008-11-06)	1-10, 14-17
A	alinéa [0015]; figures 1-4 -----	11-13
Y	CHUNSHAN SONG ET AL: "TRI-REFORMING OF METHANE: A NOVEL CONCEPT FOR SYNTHESIS OF INDUSTRIALLY USEFUL SYNTHESIS GAS WITH DESIRED H ₂ /CO RATIOS USING CO ₂ IN FLUE GAS OF POWER PLANTS WITHOUT CO ₂ SEPARATION", PREPR. PAP. - AM. CHEM. SOC., DIV. FUEL CHEM., vol. 49, no. 1, 1 mai 2004 (2004-05-01), pages 128-131, XP055387903, page 128; figures 1-4; tableau 1 ----- -/-	1-10, 14-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 décembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/01/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Cristescu, Ioana

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 100 12 051 A1 (JESCHAR RUDOLF [DE]) 20 septembre 2001 (2001-09-20) colonne 1, ligne 35 - colonne 2, ligne 67 -----	1-10, 14-17
Y	US 2010/327231 A1 (WHITMORE NOAH [US]) 30 décembre 2010 (2010-12-30) alinéas [0040], [0049], [0058] - alinéa [0062]; figures 9,11-14,19; tableaux 1-3 -----	1-10, 14-17
Y	US 2008/184880 A1 (FAN ZHEN [US] ET AL) 7 août 2008 (2008-08-07) alinéa [0036] - alinéa [0037]; figure 2 -----	1-10, 14-17
A	US 2008/260628 A1 (MOON DONG JU [KR] ET AL) 23 octobre 2008 (2008-10-23) cité dans la demande alinéa [0028] - alinéa [0036]; figure 1 -----	11-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/078301

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008272340	A1	06-11-2008	CN 101111453 A	23-01-2008
			EP 1846324 A1	24-10-2007
			FR 2881417 A1	04-08-2006
			JP 2008528423 A	31-07-2008
			KR 20070100962 A	15-10-2007
			US 2008272340 A1	06-11-2008
			WO 2006082332 A1	10-08-2006

DE 10012051	A1	20-09-2001	AUCUN	

US 2010327231	A1	30-12-2010	AR 077279 A1	17-08-2011
			CA 2766346 A1	29-12-2010
			EP 2445829 A1	02-05-2012
			US 2010327231 A1	30-12-2010
			WO 2010151869 A1	29-12-2010

US 2008184880	A1	07-08-2008	AU 2007310516 A1	02-05-2008
			CA 2667522 A1	02-05-2008
			CN 101553645 A	07-10-2009
			EP 2084371 A2	05-08-2009
			JP 2010507773 A	11-03-2010
			KR 20090075732 A	08-07-2009
			US 2008184880 A1	07-08-2008
			WO 2008050289 A2	02-05-2008

US 2008260628	A1	23-10-2008	AUCUN	
