

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 090 409

21 N° d'enregistrement national : 18 74033

51 Int Cl⁸ : B 01 J 19/08 (2019.01), C 10 K 3/02

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.12.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : PARIS SCIENCES ET LETTRES - QUARTIER LATIN FONDATION DE COOPERATION SCIENTIFIQUE — FR, CNRS (EPST) — FR, SORBONNE UNIVERSITE (EPSCP) — FR, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS (EPSCP) — FR et UNIV PARIS XIII PARIS-NORD VILLETANEUSE (EPSCP) — FR.

72 Inventeur(s) : DA COSTA Patrick, GALVEZ-PAR-
RUCA Elena, TATOULIAN Michael, PIEPIORA
Vincent, OGNIER Stéphanie, CAVADIAS Simeon et
DUTEN Xavier.

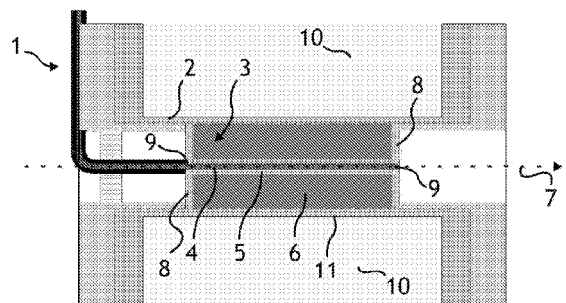
73 Titulaire(s) : PARIS SCIENCES ET LETTRES - QUARTIER LATIN FONDATION DE COOPERATION SCIENTIFIQUE, CNRS (EPST), SORBONNE UNIVERSITE (EPSCP), ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS (EPSCP), UNIV PARIS XIII PARIS-NORD VILLETANEUSE (EPSCP).

74 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

54 REACTEUR POUR LA CONVERSION DU DIOXYDE DE CARBONE.

57 La présente invention concerne un réacteur pour la conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool comprenant un support en matériau électriquement et thermiquement conducteur, formant la ou les parois d'au moins un canal longitudinal qui traverse le support et jouant également le rôle de cathode du réacteur, au moins une électrode filaire formant une anode du réacteur, et s'étendant à l'intérieur de chaque canal longitudinal, et étant arrangée à distance de la ou des parois dudit canal longitudinal, chaque électrode filaire étant éventuellement recouverte d'une couche électriquement isolante le long de la partie de l'électrode filaire s'étendant à l'intérieur dudit canal longitudinal, un catalyseur adapté à catalyser une réaction de conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, le catalyseur étant situé entre l'électrode filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal.

Figure pour l'abrégé: Fig. 1



FR 3 090 409 - A1



Description

Titre de l'invention : REACTEUR POUR LA CONVERSION DU DIOXYDE DE CARBONE

Domaine technique

[0001] La présente invention appartient au domaine de la conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone, et porte plus particulièrement sur un réacteur pour la conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, ainsi que sur un procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone utilisant un tel réacteur.

Technique antérieure

- [0002] Le dioxyde de carbone est produit en grande quantité de manière industrielle, souvent sous forme de rejet. Il existe un besoin croissant de diminuer les émissions de dioxyde de carbone. A cet effet, il est possible de convertir le dioxyde de carbone en élément valorisable, tel qu'un hydrocarbure et/ou un alcool.
- [0003] Gao *et al.* [1] décrit un réacteur catalytique à lit fixe utilisé pour convertir le dioxyde de carbone en hydrocarbure. Le catalyseur d'un tel réacteur doit être utilisé à une température d'environ 350°C et à une pression supérieure à 20 bars pour convertir le dioxyde de carbone. Le catalyseur est déposé sur la surface d'un support (par exemple une grille métallique ou un élément en silice) formant une structure fixe. Des réactifs gazeux circulent dans le réacteur au-dessus de la structure fixe et réagissent à la surface de ce dernier avec le catalyseur. La réaction est contrôlée en température par un écoulement d'un fluide caloporteur en contact avec le réacteur. Toutefois, ce type de réacteur nécessite l'installation de nombreux équipements de manière à satisfaire les conditions de pression et de température requises pour la conversion du dioxyde de carbone. La mise en œuvre de ces équipements entraîne un coût de production élevé du dispositif comprenant le réacteur [2].
- [0004] A cet effet, Ocampo *et al.* [3] décrivent la conversion de CO/CO₂ en méthane en utilisant un réacteur catalytique à lit fixe à pression atmosphérique. Toutefois, la conversion du CO en carbone graphite entraîne une diminution du rendement en dessous de 50 % après 150 h d'utilisation.
- [0005] Hoeben *et al.* [4] décrivent un réacteur permettant la méthanisation du monoxyde de carbone et potentiellement du dioxyde de carbone à température ambiante. Le réacteur comprend une électrode en alliage NiCr et un lit d'eau. Des décharges de hautes tensions sont transmises à l'électrode, de manière à générer un plasma dans le réacteur. Ce document précise également qu'il est ainsi possible d'hydrogéner du monoxyde de carbone, et potentiellement du dioxyde de carbone, sans utiliser de catalyseur pour la

réaction.

[0006] Cependant, ce réacteur permet seulement de détecter des traces de la méthanisation du CO₂, mais ne permet pas de convertir le CO₂ à des taux suffisants pour une application industrielle. Ce document indique en particulier que l'amélioration du taux de méthanisation du CO₂ pourrait être obtenue en utilisant un catalyseur à base Nickel avec un plasma à basse température, en utilisant des décharges de type corona pulsées présentant une durée de montée inférieure à la nanoseconde et en ajustant la distribution spatiale et énergétique du plasma.

Exposé de l'invention

[0007] Un but de l'invention est de proposer une solution pour convertir le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool à pression atmosphérique et à basse température. Un autre but de l'invention est de proposer une solution pour convertir le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone avec un débit supérieur aux débits décrits dans l'art antérieur. Un autre but de l'invention est de proposer une structure de réacteur pour la conversion du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone adaptée audit débit supérieur.

[0008] Ainsi, la présente invention concerne un réacteur pour la conversion du dioxyde carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool comprenant :

- un support en matériau électriquement et thermiquement conducteur, ledit support formant la ou les parois d'au moins un canal longitudinal qui traverse le support et jouant également le rôle de cathode du réacteur,
- au moins une électrode filaire formant une anode du réacteur, chaque électrode filaire s'étendant à l'intérieur de chaque canal longitudinal, le long dudit canal longitudinal, et étant arrangée à distance de la ou des parois dudit canal longitudinal, chaque électrode filaire étant éventuellement recouverte d'une couche électriquement isolante le long de la partie de l'électrode filaire s'étendant à l'intérieur dudit canal longitudinal,
- un catalyseur adapté à catalyser une réaction de conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, le catalyseur étant situé entre l'électrode filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal.

[0009] L'invention est avantageusement complétée par les caractéristiques suivantes, prises individuellement ou en l'une quelconque de leurs combinaisons techniquement possibles :

- le canal longitudinal est un cylindre de révolution, et l'électrode filaire est disposée le long de l'axe de révolution du cylindre de révolution,
- chaque canal longitudinal est muni de deux bouchons en matériau électriquement isolant disposés respectivement à chacune des extrémités dudit canal longitudinal,

chaque bouchon étant perméable au gaz et présentant un passage traversant dans lequel est insérée l'électrode filaire,

- le support est en métal, notamment en acier et préférentiellement en acier inoxydable,
- le canal longitudinal présente un diamètre inférieur à 2 cm, notamment inférieur à 1 cm, et la longueur du canal est inférieure à 20 cm, notamment inférieure à 10 cm et préférentiellement inférieure à 5 cm,
- le catalyseur comprend au moins un élément choisi parmi du dioxyde de cérium, tel que du dioxyde de cérium mésoporeux, du nickel, du dioxyde de zirconium, de l'hydrotalcite, de l'argile et leurs mélanges,
- le support forme également un canal d'écoulement d'un fluide caloporteur, et au moins un obstacle, préférentiellement un pilier, dans le canal d'écoulement du fluide caloporteur, chaque obstacle comprenant un unique canal longitudinal, le canal d'écoulement du fluide caloporteur et ledit canal longitudinal étant séparés par le support,
- le réacteur comprend un réseau bidimensionnel de canaux longitudinaux selon un plan du réseau, préférentiellement un réseau hexagonal de canaux longitudinaux, les canaux longitudinaux étant parallèles entre eux et perpendiculaires au plan du réseau,
- le réseau présente une maille définissant une surface de maille, et la forme du support est adaptée à ce que la vitesse moyenne du fluide caloporteur en écoulement mesurée sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau et centrée sur un axe de révolution d'un premier cylindre, soit comprise entre 0,5 et 1,5 fois la vitesse moyenne du fluide caloporteur sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau et centrée sur un axe de révolution d'un deuxième cylindre voisin du premier cylindre.

[0010] Un autre objet de l'invention est un dispositif de conversion du dioxyde carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, comprenant une conduite présentant un axe principal d'écoulement, la conduite comprenant au moins un réacteur selon au moins un mode de réalisation de l'invention, préférentiellement une pluralité de réacteurs selon au moins un mode de réalisation de l'invention, disposés le long d'au moins une partie de la conduite, chaque support de chaque réacteur s'étendant principalement selon au moins une partie d'une section normale à l'axe principal d'écoulement de la conduite, le support étant formé et disposé dans la conduite de sorte que les canaux longitudinaux soient parallèles à l'axe principal d'écoulement de la conduite.

[0011] Avantageusement, la conduite présente une entrée fluidique et une sortie fluidique, et comprend également :

- un diffuseur de gaz comprenant du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, relié à l'entrée fluidique, et

- au moins un condenseur, relié à la sortie fluidique et adapté à condenser au moins un élément parmi de l'eau et un hydrocarbure.

[0012] Un autre objet de l'invention est un procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone, comprenant les étapes de :

- (a) fourniture d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention,
- (b) injection dans le ou les canaux longitudinaux du réacteur d'un gaz comprenant du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone, et du dihydrogène,
- (c) application d'un potentiel électrique entre le support servant de cathode et la ou les électrodes filaires servant d'anode, le potentiel étant adapté à générer un plasma dans le volume du ou des canaux longitudinaux compris entre l'électrode filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal.

[0013] Avantagement, le procédé comprend en outre une étape (d) de contrôle de la température entre 150°C et 300°C, et préférentiellement entre 250°C et 300°C, à l'intérieur du réacteur. L'étape (d) de contrôle de la température comprend par exemple l'injection du fluide caloporteur, ou la mise en circulation en boucle du fluide caloporteur, dans le canal d'écoulement d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention.

[0014] Avantagement, le potentiel électrique appliqué dans l'étape (c) présente une fréquence comprise entre 1 MHz et 20 MHz.

Brève description des dessins

[0015] D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit, qui est purement illustrative et non limitative, et qui doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :

[0016] [fig.1]

- la figure 1 illustre schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un canal longitudinal,

[0017] [fig.2]

- la figure 2 illustre de façon schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant une électrode filaire et deux bouchons,

[0018] [fig.3]

- la figure 3 illustre de façon schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant une électrode filaire et deux bouchons,

[0019] [fig.4]

- la figure 4 illustre schématiquement une partie d'un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réacteur,

[0020] [fig.5]

- la figure 5 illustre schématiquement une coupe d'un réacteur selon un mode de réa-

lisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux,

[0021] [fig.6]

– la figure 6 illustre schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux,

[0022] [fig.7]

– la figure 7 illustre schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux, et un canal d'écoulement du liquide caloporteur,

[0023] [fig.8]

– la figure 8 illustre schématiquement un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention,

[0024] [fig.9]

– la figure 9 illustre schématiquement un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant quatre réacteurs,

[0025] [fig.10]

– la figure 10 illustre schématiquement un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention,

[0026] [fig.11]

– la figure 11 illustre schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux,

[0027] [fig.12]

– la figure 12 illustre schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux,

[0028] [fig.13]

– la figure 13 illustre schématiquement un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, comprenant un réseau de canaux longitudinaux,

[0029] [fig.14]

– la figure 14 illustre une simulation numérique de la vitesse locale d'un écoulement de fluide caloporteur dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation préféré de l'invention,

[0030] [fig.15]

– la figure 15 illustre une simulation numérique de la vitesse locale d'un écoulement de fluide caloporteur dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation de l'invention,

[0031] [fig.16]

– la figure 16 illustre une simulation numérique de la température locale d'un écoulement de fluide caloporteur dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation préféré de l'invention,

[0032] [fig.17]

– la figure 17 illustre une simulation numérique de la température locale d'un écoulement de fluide caloporteur dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation de l'invention,

[0033] [fig.18]

– la figure 18 illustre schématiquement un procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone selon un mode de réalisation de l'invention,

[0034] [fig.19]

– la figure 19 illustre schématiquement l'utilisation d'un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention dans un système comprenant une source de dioxyde de carbone,

[0035] [fig.20]

- la figure 20 illustre schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention pour une génération de plasma en DBD,

[0036] [fig.21]

- la figure 21 illustre schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention pour une génération de plasma en DBD,

[0037] [fig.22]

- la figure 21 illustre schématiquement une partie d'un réacteur selon un mode de réalisation de l'invention, pour une génération de plasma pulsé.

DEFINITION

[0038] Le terme « diamètre » d'un canal longitudinal désigne, dans la présente invention, la dimension maximale d'une section normale dudit canal longitudinal.

[0039] Le terme « hydrocarbure » désigne, dans la présente invention, une molécule hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou un mélange de telles molécules. De préférence, il s'agit du méthane.

[0040] Le terme « alcool » désigne, dans la présente invention, une molécule de formule R-OH où R représente une chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou un mélange de telles molécules. De préférence, il s'agit du méthanol.

[0041] Le terme « fluide caloporteur » désigne, dans la présente invention, un fluide adapté au transport de chaleur entre deux sources de températures. Il peut s'agir d'huile, d'air, et/ou d'une solution aqueuse, et préférentiellement d'huile.

Description des modes de réalisation

[0042] *Architecture du réacteur 1*

[0043] Le réacteur 1 est adapté à convertir le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone en un hydrocarbure et/ou en un alcool par génération d'un plasma dans le réacteur 1.

- [0044] La figure 1 illustre schématiquement une partie d'un réacteur 1 pour la conversion du dioxyde carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool selon un mode de réalisation de l'invention. Le réacteur 1 comprend un support 2 en matériau électriquement et thermiquement conducteur. Le support 2 est préférentiellement réalisé en métal, notamment en acier, et préférentiellement en acier inoxydable. Ainsi, les performances à la fois thermiques, électriques et mécaniques du support 2 sont maximisées. Le support 2 forme la ou les parois d'au moins un canal longitudinal 3. Le canal longitudinal 3 traverse le support 2. Le canal longitudinal 3 présente notamment un diamètre inférieur à 10 cm, notamment inférieur à 5 cm, et préférentiellement inférieur à 2 cm. La longueur du canal longitudinal 3 est préférentiellement inférieure à 20 cm, notamment inférieure à 10 cm, et plus préférentiellement inférieure à 5 cm. Ainsi, il est possible d'appliquer des gradients de potentiels électriques suffisamment élevés, avec des générateurs de tensions de l'état de l'art, pour générer un plasma dans le canal longitudinal 3.
- [0045] Le réacteur 1 comprend au moins une électrode 4 filaire, qui forme une anode du réacteur 1. L'électrode 4 filaire est arrangée à distance de la ou des parois du canal longitudinal 3 qui forment la cathode. L'électrode 4 filaire s'étend à l'intérieur du canal longitudinal 3. Elle peut s'étendre le long d'une partie du canal longitudinal 3 et préférentiellement sur toute la longueur du canal longitudinal 3. Ainsi, la distribution spatiale du plasma est homogène dans le canal longitudinal 3. Préférentiellement, le canal longitudinal 3 est un cylindre de révolution, présentant un axe de révolution 7. L'électrode 4 filaire est disposée le long de l'axe de révolution 7. Ainsi, le gradient de potentiel électrique peut être homogène dans le volume du canal longitudinal 3 entre la cathode et l'anode.
- [0046] Lors de la conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone, le plasma est généré dans une partie du volume formé par le ou les canaux longitudinaux 3, compris entre l'électrode 4 filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal 3. Le plasma est généré par décharge à barrière diélectrique (aussi connue sous le nom de décharge contrôlée par barrière diélectrique, ou DBD). La décharge à barrière diélectrique est une décharge électrique créée entre deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. Cette décharge peut être par exemple pulsée lorsque le matériau diélectrique choisi est un gaz diélectrique. Dans le réacteur 1, le diélectrique peut être choisi au moins parmi une couche 5 comprenant un matériau diélectrique solide, déposée sur l'électrode 4 filaire, une couche comprenant un matériau diélectrique solide déposée sur la cathode, ou la phase gazeuse séparant les deux électrodes, comprenant par exemple du dioxyde de carbone. Préférentiellement, chaque électrode filaire 4 est recouverte d'une couche 5 électriquement isolante le long de la partie de l'électrode filaire s'étendant à l'intérieur du canal longitudinal 3. Ainsi, il est possible

d'imposer dans le réacteur des tensions entre la cathode et l'anode supérieure à 10 kV, et préférentiellement supérieur à 20 kV. La couche 5 peut être préférentiellement réalisée en alumine.

- [0047] Le réacteur 1 comprend également un catalyseur 6 adapté à catalyser une réaction de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool. Le catalyseur 6 est agencé entre l'électrode 4 filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal 3.
- [0048] Le catalyseur 6 comprend préférentiellement au moins un élément choisi parmi de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de silicium, de l'oxyde de lanthane, de l'oxyde de cérium, de l'oxyde de zirconium, et de l'oxyde d'aluminium. Le catalyseur 6 comprend notamment au moins un élément choisi parmi de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de lanthane, du dioxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium et leur combinaisons, ledit ou lesdits oxydes étant imprégnés par du nickel ou du cobalt, préférentiellement sous forme métallique. Les oxydes peuvent provenir d'hydrotalcites, d'hydrocalumite ou d'argiles naturels. Le catalyseur 6 peut comprendre un substrat comprenant des mésopores. Le substrat peut présenter une structure zéolithique.
- [0049] La teneur en nickel peut avantageusement être comprise entre 5 à 30 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en cobalt peut avantageusement être comprise entre 5 à 30 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en zircone (autre nom de l'oxyde de zirconium), en particulier dans le cas d'un catalyseur 6 comprenant un composite oxyde de cérium et zircone, peut être comprise entre 1 % à 20 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en oxyde de cérium peut être comprise entre 5 à 30 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en oxyde de silicium peut être comprise entre 15 à 40 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en oxyde d'aluminium peut être comprise entre 15 à 40 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en oxyde de magnésium peut être comprise entre 1 à 20 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6. La teneur en oxyde de lanthane peut être comprise entre 1 à 10 % en masse par rapport à la composition totale du catalyseur 6.
- [0050] Le catalyseur 6 peut être activé par le potentiel électrique contrôlé entre la cathode et l'électrode. Par « activé », on entend que le potentiel électrique permet de former des sites polarisés positivement ou négativement à la surface du catalyseur 6. Ces sites polarisés favorisent l'adsorption et la désorption d'éléments de la phase gazeuse, permettant la conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone. Cette catalyse est particulièrement avantageuse car elle peut être mise en œuvre à des températures inférieures à 350°C.
- [0051] Le canal longitudinal 3 est muni de deux bouchons 8 disposés à chacune des ex-

trémities du canal longitudinal 3. Chaque bouchon 8 est réalisé au moins dans un matériau électriquement isolant. Chaque bouchon 8 est également perméable au gaz. Enfin, au moins un bouchon 8 disposé dans un canal longitudinal 3, préférentiellement les deux bouchons 8, présentent un passage 9 traversant, dans lequel l'électrode 4 filaire peut être insérée. Le bouchons 8 présente plusieurs fonctions. Il permet de supporter l'électrode 4 filaire de part et d'autre des extrémités du canal longitudinal 3. Le bouchon 8 permet également d'isoler électriquement le volume défini à l'intérieur du canal longitudinal 3 du reste du réacteur 1. Ainsi, le plasma généré lors de l'utilisation du réacteur 1 est confiné dans le ou les canaux longitudinaux. Enfin, de par sa perméabilité au gaz, les bouchons 8 permettent de mettre en œuvre les deux fonctions précédentes tout en permettant un écoulement gazeux d'une extrémité à l'autre du canal longitudinal 3, de manière à introduire du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone dans le canal longitudinal 3. Les bouchons 8 permettent également de laisser sortir l'hydrocarbure et/ou l'alcool formé.

[0052] Le support 2 forme un canal d'écoulement 10 d'un fluide caloporteur 13. Le canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur et le canal longitudinal 3 sont séparés par le support 2. Comme le support 2 est à la fois électriquement et thermiquement conducteur, il joue à la fois le rôle de cathode du réacteur 1, permettant la génération d'un plasma dans le canal longitudinal 3, et à la fois le rôle d'échangeur thermique, permettant d'échanger de la chaleur entre le canal longitudinal 2 et le canal d'écoulement 10. Le support 2 joue également le rôle de support mécanique du réacteur 1.

[0053] En référence à la figure 2, l'électrode filaire 4 peut être insérée dans les deux bouchons 8 d'un canal longitudinal 3. Un bouchon 8 peut par exemple comprendre un manchon en céramique, entourant une partie de l'électrode 4 filaire destinée à être agencée à l'une des extrémités du canal longitudinal 3. Le manchon forme le passage 9 du bouchon. Le manchon peut être entouré d'une partie en verre fritté. La partie en verre fritté peut elle-même être entourée par une partie cylindrique en céramique. La partie cylindrique en céramique peut par exemple présenter des ajours, permettant à un écoulement gazeux de passer au travers du bouchon 8.

[0054] En référence à la figure 3, une partie du support 2, peut entourer chacune des parties cylindriques du bouchon 8 de manière à former le canal longitudinal 3 cylindrique, autour de l'axe de révolution 7.

[0055] En référence à la figure 4, à la figure 5, à la figure 6 et à la figure 7, le support 2 peut former un réseau 12 bidimensionnel de canaux longitudinaux 3. Le réseau 12 bidimensionnel peut être planaire, selon un plan du réseau 12. Les canaux longitudinaux 3 peuvent être préférentiellement parallèles entre eux et perpendiculaires au plan du réseau 12. Ainsi, les canaux longitudinaux 3 peuvent être orientés de manière à

permettre à un écoulement gazeux de traverser le support 2 depuis l'un des demi-espaces formé par le plan du réseau vers l'autre demi-espace formé par le plan du réseau 12. Le support 2 forme préférentiellement une pluralité de canaux longitudinaux, à savoir au moins 2, notamment au moins 50, en particulier au moins 1000, et plus préférentiellement au moins 2500 canaux longitudinaux 3. De par la fonction de support mécanique du support 2 et de cathode, la fabrication d'un réacteur 1 comprenant une pluralité de canaux longitudinaux est simplifiée.

[0056] La figure 4 illustre schématiquement la coupe d'un réacteur 1 selon un plan perpendiculaire au plan du réseau 12. Une électrode 4 filaire est insérée dans chacun des canaux longitudinaux 3 formés par le support 2. Chaque électrode 4 peut être reliée électriquement aux autres électrodes 4 par une arborescence de fils électriquement conducteurs. La racine de l'arborescence présente une connexion électrique, destinée à être reliée à l'extérieur du réacteur 1. Les autres sommets de l'arborescence présentent des connexions électriques avec les électrodes 4 filaires.

[0057] La figure 5 illustre schématiquement le réacteur 1 comprenant un réseau 12 de canaux longitudinaux 3 vu de côté. Le support 2 forme un canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur 13. La figure 5 illustre schématiquement une entrée et deux sorties de fluide caloporteur 13, permettant un écoulement du fluide caloporteur 13 dans le canal d'écoulement 10.

[0058] La figure 6 illustre schématiquement une vue de face du réacteur illustré en figure 5. Le support 2 forme un réseau 12 bidimensionnel hexagonal de canaux longitudinaux 3 (réseau de type nid d'abeille). Le support 2 forme à la fois le canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur, et des obstacles 11, préférentiellement des piliers, dans le canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur 13. Chaque obstacle 11 comprend un unique canal longitudinal 3, le canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur 13 et ledit canal longitudinal 3 étant séparés par le support 2.

[0059] La figure 7 illustre schématiquement une vue en perspective du réacteur 1. Dans la figure 7, le réacteur 1 est coupé de manière à illustrer la séparation entre le canal d'écoulement 10 et les canaux longitudinaux 3 par le support 2. Le canal d'écoulement 10 permet ainsi au fluide caloporteur 13 de s'écouler autour de chacun des obstacles 10 et ainsi autour de chacun des canaux longitudinaux 3, de manière à réguler la température dans chacun des canaux longitudinaux 3.

[0060] *Architecture du dispositif 16*

[0061] En référence à la figure 8 et à la figure 9, un autre objet de l'invention est un dispositif 16 comprenant une conduite 14. La conduite 14 présente un axe principal d'écoulement 15, une entrée fluidique 17 et une sortie fluidique 18. L'entrée fluidique 17 peut être reliée à une source de gaz comprenant le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone destiné à être converti. L'entrée fluidique 17 peut préféren-

tiellement être reliée à un diffuseur de gaz comprenant du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone et du dihydrogène.

- [0062] La conduite 14 comprend au moins un réacteur 1, et préférentiellement une pluralité de réacteurs 1, disposés en série le long de la conduite 14. Chaque support 2 de chaque réacteur 1 s'étend principalement selon au moins une partie d'une section normale à l'axe principal d'écoulement 15 de la conduite 14. Le support 2 est formé et disposé dans la conduite 14 de sorte que les canaux longitudinaux 3 soient parallèles à l'axe principal d'écoulement 15 de la conduite 14. Ainsi, le gaz introduit dans la conduite 14 par l'entrée fluïdique 17 peut s'écouler jusqu'à un premier réacteur 1. Le gaz traverse alors le support 2 du premier réacteur 1 par l'ensemble des canaux longitudinaux 3 parallèles, où le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone peuvent être convertis. La figure 9 illustre par exemple un dispositif 16 comprenant trois réacteurs 1 agencés en série.
- [0063] Selon un mode de réalisation de l'invention, les supports 2 en série peuvent s'étendre sur la totalité d'une section de la conduite 14. Ainsi, la totalité de l'écoulement gazeux en amont d'un réacteur 1 s'écoule au travers des canaux longitudinaux 3, et le taux de conversion du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone entre l'amont dudit support 2 et l'aval dudit support 2 est maximisé.
- [0064] En référence à la figure 10, un échangeur thermique 34, par exemple de type « *shell and tube* », peut être agencé en aval du ou des réacteurs 1, dans la conduite 14 du dispositif 16 ou en sortie du dispositif 16. Les produits gazeux issus du réacteur 1 sont condensés dans l'échangeur thermique 34, par exemple par contact avec des tubes refroidies de l'échangeur thermique, par un fluide caloporteur circulants entre les chicanes 23, à une température comprise entre 20 à 40°C, par exemple d'environ 30°C. L'échangeur thermique 34 est configuré pour refroidir le gaz en sortie du réacteur 1. L'échangeur thermique 34 est configuré pour refroidir écoulement gazeux présentant un débit supérieur à 50 m³/h, notamment supérieur à 100 m³/h, et plus préférentiellement supérieur à 300 m³/h. L'échangeur thermique 34 est par exemple configuré pour refroidir un écoulement gazeux de méthane présentant un débit supérieur à 50 m³ / h. L'échangeur thermique 34 est également configuré pour refroidir un écoulement gazeux comprenant du CO₂ et du dihydrogène, ledit écoulement de gaz présentant un débit supérieur à 300 m³/h.
- [0065] En référence à la figure 11, à la figure 12 et à la figure 13, le support 2 peut s'étendre uniquement sur une partie de la section de la conduite 14. La section de la conduite 14 comprend alors également une partie ajourée 21, par laquelle peut s'écouler le gaz. Cette partie ajourée 21 présente une résistance hydrodynamique plus faible que le reste du support 2 : l'écoulement y est favorisé. Plusieurs supports 2 peuvent être agencés en série, les parties ajourées 21 des supports 2 étant désalignées par rapport à l'axe

principal d'écoulement 15 de la conduite 14. Ainsi, le mélange du gaz comprenant le dioxyde de carbone et/ou le monoxyde de carbone à convertir est favorisé. Une conduite 14 peut également comprendre à la fois des supports 2 s'étendant sur l'ensemble d'une section de la conduite 14 et des supports 2 formant des parties ajourées 21 de la section. Le réacteur 1 peut comprendre trois supports 2, par exemple chacun des supports 2 étant illustrés respectivement dans la figure 11, la figure 12 et la figure 13. Chaque support 2 forme une partie ajourée 21 de la section dans laquelle ledit support 2 s'étend. Les parties ajourées 21 ne sont pas alignées entre chacun des support 2. La figure 11 illustre schématiquement un support 2 adapté pour former quatre parties ajourées 21a et 21b lorsque le support 2 est inséré dans la conduite 14. La figure 12 illustre schématiquement un support 2 adapté pour former trois parties ajourées 21 et 22 lorsque le support 2 est inséré dans la conduite 14. La figure 13 illustre schématiquement un support 2 adapté pour former deux parties ajourées 22 lorsque le support 2 est inséré dans la conduite 14. Les supports 2 de la figure 11, de la figure 12 et de la figure 13 peuvent être montés en série de sorte à ce que le gaz contenant du CO₂ et/ou du CO ne passe qu'une fois au travers d'un réacteur 1. A l'entrée du support 2 de la figure 11, le gaz peut soit entrer dans le réacteur 1 par les entrées des canaux longitudinaux 3 puis passer par les parties ajourées 22 des figures 12 et 13 après la réaction de conversion, soit entrer par les parties ajourées 21a et 21b. Le gaz contenant le CO₂ et/ou le CO entrant par les parties ajourées 21a peut alors être dirigé vers les canaux longitudinaux 3 du support 2 de la figure 12 pour sortir par la partie ajourée 22 de la figure 13 après réaction de conversion. Le gaz comprenant le CO₂ et le CO entrant par les parties ajourées 21b peut être dirigé vers la partie ajourée 21 de la figure 12 puis vers les canaux longitudinaux 3 de la figure 13.

[0066] En référence à la figure 14, à la figure 15, à la figure 16 et à la figure 17, les obstacles 11 du support 2 peuvent être agencés dans le canal d'écoulement 10 du fluide caloporteur de manière à optimiser l'homogénéité de la température dans les canaux longitudinaux 3. La figure 14 illustre une simulation numérique de la vitesse locale d'un écoulement de fluide caloporteur 13 dans le canal d'écoulement 10 selon un mode de réalisation préféré de l'invention. L'échelle à droite de la figure correspond à des vitesses en m.s⁻¹. La figure 15 illustre une simulation numérique de la vitesse locale d'un écoulement de fluide caloporteur 13 dans un canal d'écoulement 10 selon un mode de réalisation de l'invention. L'échelle à droite de la figure correspond à des vitesses en m.s⁻¹. Les disparités de vitesses locales d'écoulement sont plus élevées dans le mode de réalisation illustré dans la figure 15 qu'en figure 14. En effet, la géométrie du canal d'écoulement entraîne une résistance hydrodynamique plus faible en périphérie du canal d'écoulement 10. Les vitesses d'écoulement du fluide caloporteur 13 sont alors plus élevées en périphérie que dans le reste du canal d'écoulement 10. Cette

configuration n'est pas favorable pour optimiser l'homogénéité de la température dans les canaux longitudinaux 3. Préférentiellement, le réseau 12 présente une maille définissant une surface de maille et la forme du support 2 est adaptée à ce que la vitesse moyenne du fluide caloporteur 13 en écoulement mesurée sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau 12 et centrée sur un axe de révolution d'un premier cylindre, soit comprise entre 0,5 et 1,5 fois la vitesse moyenne du fluide caloporteur 13 sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau 12 et centrée sur un axe de révolution 7 d'un deuxième cylindre voisin du premier cylindre. Ainsi, la température dans les canaux longitudinaux peut être contrôlée de manière homogène. La figure 16 illustre une simulation numérique de la température locale dans un écoulement de fluide caloporteur 13 dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation préféré de l'invention. La figure 17 illustre une simulation numérique de la température locale dans un écoulement de fluide caloporteur dans un canal d'écoulement selon un mode de réalisation de l'invention. La géométrie du canal d'écoulement 10 illustré en figure 16 permet de contrôler la température des canaux longitudinaux 3 de manière plus homogène. En effet, pour maximiser l'efficacité de la réaction de conversion du CO₂ et/ou du CO, il est préférable de maintenir la température entre 250°C et 300°C et donc de contrôler le refroidissement du réacteur 1, la réaction de conversion étant exothermique.

[0067] *Mise en œuvre de la conversion de dioxyde de carbone et/ou de monoxyde de carbone*

[0068] En référence à la figure 18, un procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone comprend les étapes de :

- fourniture 181 d'un réacteur 1,
- injection 182 dans le ou les canaux longitudinaux 3 du réacteur 1 d'un gaz comprenant du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone et du dihydrogène, et
- application 184 d'un potentiel électrique entre le support 2, servant de cathode, et la ou les électrodes 4 filaires, servant d'anode, le potentiel étant adapté à générer un plasma dans le volume du ou des canaux longitudinaux 3 compris entre l'électrode 4 filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal 3.

Préférentiellement, le conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone comprend également une étape de contrôle 183 de la température du réacteur 1 entre 150°C et 300°C, et préférentiellement entre 250°C et 300°C. Le rendement de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et ou en alcool lors d'une réaction d'hydrogénation est maximal dans une plage de température comprise entre 250°C et 300°C. En dessous de cette température, la conversion du dioxyde de carbone entraîne la production de produits secondaires non

désirés, par exemple de tétracarbonyle de nickel si le catalyseur 6 comprend du nickel. Au-dessus de 300°C, la conversion du dioxyde de carbone entraîne la production de monoxyde de carbone. Le contrôle de la température peut être assuré par l'injection du fluide caloporteur 13 dans le canal d'écoulement 10 formé par le support 2. La réaction de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et ou en alcool étant exothermique, le fluide caloporteur 13 peut être refroidi en dehors du canal d'écoulement 10, et sa température contrôlée par un thermostat. Préférentiellement, on peut utiliser le procédé pour produire de la chaleur. De préférence, le procédé est mis en œuvre à pression atmosphérique.

[0069] Lors de l'application 184 d'un potentiel électrique, le potentiel électrique appliqué est préférentiellement un potentiel alternatif, tel qu'un potentiel pulsé ou sinusoïdal. Le potentiel électrique appliqué présente préférentiellement une amplitude comprise entre 5 kV et 50 kV, notamment entre 10 kV et 20 kV. Enfin, le potentiel électrique appliqué présente préférentiellement une fréquence comprise entre 0,5 MHz et 100 MHz, et notamment entre 1 MHz et 20 MHz. Ces caractéristiques du potentiel électrique appliqué, prises de manière indépendantes ou combinées, permettent de favoriser l'apparition de sites actifs sur la surface du catalyseur 6, et ainsi d'augmenter le taux de conversion. Selon le ratio molaire entre le CO₂ et l'H₂, la formation d'un hydrocarbure donné et/ou d'un alcool donné peut être privilégiée. Par exemple, avec un ratio molaire de 1 CO₂ pour 4 H₂, le méthane (CH₄) est formé préférentiellement. De préférence, le procédé est utilisé pour produire un hydrocarbure et plus particulièrement le méthane.

[0070] En référence à la figure 19, un méthaniseur 24 (que l'on peut trouver par exemple dans une ferme) peut avantageusement comprendre un dispositif 16 selon un mode de réalisation de l'invention. Le méthaniseur comprend un digesteur 25. Le digesteur 25 est un réacteur adapté à la fermentation anaérobie de matières organiques. Le digesteur 25 émet un biogaz brut vers une unité de traitement du biogaz 23. L'unité de traitement du biogaz 23 est adaptée à séparer le biométhane des autres composants gazeux du biogaz brut émis par le digesteur 25. L'unité de traitement du biogaz 23 comprend une sortie de biométhane reliée par exemple au réseau de gaz. L'unité de traitement du biogaz 23 comprend une autre sortie, émettant le dioxyde de carbone vers le dispositif 16. Du dihydrogène, par exemple issu de l'hydrolyse de l'eau, est également envoyé vers le dispositif 16 pour permettre la réaction de conversion. Après conversion du dioxyde de carbone par le dispositif 16, le dispositif 16 émet de l'eau et du méthane qui est réinjecté dans l'unité de traitement du biogaz 23. Ainsi, le taux de production de méthane du méthaniseur 24 est maximisé, et les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère sont minimisées. Préférentiellement, un condenseur est relié à la sortie fluide 18 du dispositif 16. Le condenseur est adapté à condenser au moins un élément parmi de l'eau et un hydrocarbure.

Exemples

- [0071] Un réacteur 1 comprenant trois canaux longitudinaux 3 a été testé. Les canaux longitudinaux 3 peuvent être utilisés pour une génération plasma en DBD (Décharge à Barrière Diélectrique) ou en plasma pulsé.
- [0072] *Dispositif pour une génération de plasma en DBD*
- [0073] En référence à la figure 20, la mise en place d'un réacteur 1 commence par la fixation d'un deuxième support 26 inférieur sur la surface extérieure du support 2. La partie cylindrique de maintien du bouchon 8 est ensuite placée dans la cellule en butté contre le deuxième support 26. L'électrode 4 comprend un câble haute tension 27 dénudé. Le câble haute tension 27 est introduit dans un tube de matériau diélectrique en alumine formant une couche électriquement isolante 5. Un manchon 28 de maintien est glissé le long de l'électrode qui est également introduite dans un manchon inférieur 29. La partie en verre fritté 30 est placée autour du manchon inférieur 29 qui est introduit dans le creuset du deuxième support 26 inférieur. Le catalyseur 6 est ensuite versé autour de l'électrode par la partie supérieure du canal longitudinal 3. Une autre partie en verre fritté 30, ainsi que le deuxième support 26 supérieur sont glissés dans le manchon de maintien 28 jusqu'au catalyseur 6. Une cale de câble et de manchon est posée sur le deuxième support 26. Enfin le deuxième support 26 supérieur est fixé sur la surface extérieure du support 2.
- [0074] En référence à la figure 21, et selon un mode de réalisation préféré de l'invention, une couche de matériau diélectrique 31 peut être agencée entre le catalyseur 6 et le support 2. La couche de matériau diélectrique 31 peut par exemple être constituée d'un tube cylindrique en matériau diélectrique 31 inséré dans le canal longitudinal 3, dans lequel on vient insérer l'électrode filaire 4, préférentiellement recouverte d'une couche 5 électriquement isolante et le catalyseur 6. Un tamis est placé entre le support 2 et le tube cylindrique en matériau diélectrique 31 de sorte à maintenir le catalyseur 6. La géométrie du tube cylindrique en matériau diélectrique 31 est adaptée à recevoir le catalyseur 6 sur une longueur selon l'axe principale d'écoulement 15 plus élevée que la longueur du tube longitudinal 3 formé par le support 2. Préférentiellement, le réacteur 1 comprend du catalyseur 6 en amont du canal longitudinal 3 sur une longueur supérieure à 0,5 cm, et notamment supérieure à 1 cm. Préférentiellement, le réacteur 1 comprend du catalyseur 6 en aval du canal longitudinal 3 sur une longueur supérieure à 0,5 cm, et notamment supérieure à 1 cm. Ainsi, la formation de chemins électriques préférentiels, aboutissant potentiellement à formation d'un arc électrique, est évitée. En effet, dans d'autres modes de réalisation, la jonction entre le catalyseur 6 et le bouchon 8 peut favoriser l'apparition de chemins électriques préférentiels. De par la géométrie du tube cylindrique en matériau diélectrique, cette jonction est éloignée du canal lon-

gitudinal 3 formé par le support 2.

[0075] *Dispositif pour une génération de plasma pulsé*

[0076] En référence à la figure 22, l'électrode 4 filaire n'est pas insérée dans un tube de diélectrique rigide. Il est donc nécessaire de mettre en tension le câble électrique entre deux points fixes. La mise en place de la cellule commence par la fixation du deuxième support 26 inférieur sur la surface extérieure du support 2. La partie cylindrique du bouchon 8 est ensuite placée dans la cellule en butté contre le deuxième support inférieur 26. Un manchon de maintien 28 supérieur est glissé le long du câble haute tension 27. Le câble est ensuite introduit dans le manchon inférieur 29 qui peut être ouvert en deux pour l'introduction et la fixation du câble électrique. Le manchon inférieur 29 est ensuite fermé et fixé à la partie cylindrique du bouchon via un joints auto-serrant en polymère. La partie en verre fritté 30, en forme d'anneau, est placée autour du manchon inférieur 29 qui est introduit dans le creuset de la partie cylindrique du bouchon 8. Le catalyseur 6 est ensuite versé autour de l'électrode par la partie supérieure du canal longitudinal 3. Une autre partie en verre fritté, ainsi que la partie cylindrique du bouchon 8 sont glissés dans le manchon supérieur 28 jusqu'au catalyseur 6. Le câble haute tension est ensuite tendu, une cale de câble et de manchon contenant un mors de gaine et un joints auto-serrant, permettant de garder la tension du câble, est posée sur la partie cylindrique du bouchon. Enfin le deuxième support 26 supérieur est fixé sur la surface extérieure du support 2.

[0077] *Conversion*

[0078] La réaction de conversion de CO_2 en hydrocarbure par le dihydrogène est exothermique. Pour la production de méthane, le meilleur rendement est obtenu pour une température du réacteur 1 comprise entre 250°C et 300°C . Le fluide caloporteur 13, en l'occurrence de l'huile, est préchauffée à 200°C par une résistance chauffante. Une pompe est mise en marche de manière à faire circuler l'huile en boucle dans le canal d'écoulement 10. Du CO_2 et du dihydrogène sont ensuite envoyés dans le réacteur 1. Le ratio de CO_2 et de dihydrogène est maintenu constant. Le rapport entre la quantité de CO_2 injecté sous forme gazeuse dans le réacteur 1 et la quantité de dihydrogène injecté sous forme gazeuse dans le réacteur 1) est préférentiellement compris entre 0,20 et 0,30 et notamment sensiblement égal à un quart. Ainsi, la production de méthane est favorisée devant la production d'autres produits de réaction possibles. Si du CO est utilisé à la place de CO_2 , le rapport entre la quantité de CO injecté sous forme gazeuse dans le réacteur 1 et la quantité de dihydrogène injecté sous forme gazeuse dans le réacteur 1) est préférentiellement compris entre 0,25 et 0,40 et notamment sensiblement égal à un tiers. Ainsi, la production de méthane est également favorisée devant la production d'autres produits de réaction possibles.

[0079] Un générateur de potentiel électrique, connecté à l'anode et à la cathode est allumé à

une fréquence de 72kHz. La tension est contrôlée entre 15 et 25kV. Un ballon séparateur est relié fluidiquement à la sortie fluidique 18 de la conduite 14. Le ballon peut être refroidi. La production d'hydrocarbure est mesurée en collectant et analysant le gaz et le liquide obtenus en sortie de la conduite 14. Le débit de la pompe d'huile est ajusté en régime continu en fonction de la température des gaz en sortie du réacteur 1 et de la température de l'huile de retour.

- [0080] La phase gazeuse en sortie de la conduite 14 comprend, après mesure, 50 % de méthane, 12,5 % de CO₂, et 37,5 % dihydrogène. La phase liquide en sortie de la conduite 14 comprend, après mesure, 100 % d'eau.
- [0081] Ainsi, le réacteur 1 peut permettre la capture et le stockage de CO₂, par exemple émis de manière industrielle par une cimenterie ou une aciérie.
- [0082] Le procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone selon un mode de réalisation de l'invention peut par exemple permettre de traiter les produits de pyrogazéification des déchets de bois. En effet, la pyrogazéification du bois permet de produire, après pyrolyse et gazéification, principalement du CO₂, CO et H₂. Il est ainsi possible de produire un hydrocarbure, tel que du méthane, par un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

Liste des documents cités

- [0083] [1] Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). *A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas*. *RSC Advances*, 2(6), 2358-2368.
- [0084] [2] E&E Consultant, Hespul, S. (2014). *Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire*. E&E Consultant, Hespul, Solagro: Cassel, France.
- [0085] [3] Ocampo, F., Louis, B., & Roger, A. C. (2009). *Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method*. *Applied Catalysis A: General*, 369(1-2), 90-96.
- [0086] [4] Hoeben, W. F. L. M., van Heesch, E. J. M., Beckers, F. J. C. M., Boekhoven, W., & Pemen, A. J. M. (2015). *Plasma-Driven Water Assisted CO₂ Methanation*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 43(6), 1954-1958.

Revendications

- [Revendication 1] Réacteur (1) pour la conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool comprenant :
- un support (2) en matériau électriquement et thermiquement conducteur, ledit support (2) formant la ou les parois d'au moins un canal longitudinal (3) qui traverse le support (2) et jouant également le rôle de cathode du réacteur (1),
 - au moins une électrode (4) filaire formant une anode du réacteur (1), chaque électrode (4) filaire s'étendant à l'intérieur de chaque canal longitudinal (3), le long dudit canal longitudinal (3), et étant arrangée à distance de la ou des parois dudit canal longitudinal (3), chaque électrode (4) filaire étant éventuellement recouverte d'une couche (5) électriquement isolante le long de la partie de l'électrode (4) filaire s'étendant à l'intérieur dudit canal longitudinal (3),
 - un catalyseur (6) adapté à catalyser une réaction de conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, le catalyseur (6) étant situé entre l'électrode (4) filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal (3).
- [Revendication 2] Réacteur (1) selon la revendication 1, dans lequel le canal longitudinal (3) est un cylindre de révolution, et dans lequel l'électrode (4) filaire est disposée le long de l'axe de révolution (7) du cylindre de révolution.
- [Revendication 3] Réacteur (1) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel chaque canal longitudinal (3) est muni de deux bouchons (8) en matériau électriquement isolant disposés respectivement à chacune des extrémités dudit canal longitudinal, chaque bouchon (8) étant perméable au gaz et présentant un passage (9) traversant dans lequel est insérée l'électrode (4) filaire.
- [Revendication 4] Réacteur (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support (2) est en métal, notamment en acier et préférentiellement en acier inoxydable.
- [Revendication 5] Réacteur (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le canal longitudinal (3) présente un diamètre inférieur à 2 cm, notamment inférieur à 1 cm, et dans lequel la longueur du canal est inférieure à 20 cm, notamment inférieure à 10 cm et préférentiellement inférieure à 5 cm.
- [Revendication 6] Réacteur (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur (6) comprend au moins un élément choisi parmi du dioxyde de cérium, du dioxyde de cérium mésoporeux, du nickel, du dioxyde de

- zirconium, de l'hydrotalcite, de l'argile et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Réacteur (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le support (2) forme également :
- un canal d'écoulement (10) d'un fluide caloporteur (13), et
 - au moins un obstacle (11), préférentiellement un pilier, dans le canal d'écoulement (10) du fluide caloporteur (13), chaque obstacle (11) comprenant un unique canal longitudinal (3), le canal d'écoulement (10) du fluide caloporteur (13) et ledit canal longitudinal (3) étant séparés par le support (2).
- [Revendication 8] Réacteur (1) selon l'une des revendications précédentes, comprenant un réseau (12) bidimensionnel de canaux longitudinaux selon un plan du réseau (12), préférentiellement un réseau (12) hexagonal de canaux longitudinaux (3), les canaux longitudinaux (3) étant parallèles entre eux et perpendiculaires au plan du réseau (12).
- [Revendication 9] Réacteur (1) selon la revendication 8, dans lequel le réseau (12) présente une maille définissant une surface de maille, et dans lequel la forme du support (2) est adaptée à ce que la vitesse moyenne du fluide caloporteur (13) en écoulement mesurée sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau (12) et centrée sur un axe de révolution d'un premier cylindre, soit comprise entre 0,5 et 1,5 fois la vitesse moyenne du fluide caloporteur (13) sur une surface de maille dans un plan parallèle au plan du réseau (12) et centrée sur un axe de révolution (7) d'un deuxième cylindre voisin du premier cylindre.
- [Revendication 10] Dispositif (16) de conversion du dioxyde carbone ou du monoxyde de carbone en hydrocarbure et/ou en alcool, comprenant une conduite (14) présentant un axe principal d'écoulement (15), la conduite (14) comprenant une pluralité de réacteurs (1) selon la revendication 8 ou 9, disposés le long d'au moins une partie de la conduite (14), chaque support (2) de chaque réacteur (1) s'étendant principalement selon au moins une partie d'une section normale à l'axe principal d'écoulement (15) de la conduite (14), le support (2) étant formé et disposé dans la conduite (14) de sorte que les canaux longitudinaux (3) soient parallèles à l'axe principal d'écoulement (15) de la conduite (14).
- [Revendication 11] Dispositif (16) selon la revendication précédente, dans lequel la conduite (14) présente une entrée fluidique (17) et une sortie fluidique (18), et comprenant :
- un diffuseur de gaz comprenant du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, relié à l'entrée fluidique, et

- au moins un condenseur, relié à la sortie fluide et adapté à condenser au moins un élément parmi de l'eau et un hydrocarbure.

[Revendication 12]

Procédé de conversion du dioxyde de carbone et/ou du monoxyde de carbone, comprenant les étapes de :

- (a) fourniture d'un réacteur (1) selon l'une des revendications 1 à 9,
- (b) injection dans le ou les canaux longitudinaux (3) du réacteur (1) d'un gaz comprenant du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone et du dihydrogène,
- (c) application d'un potentiel électrique entre le support (2) servant de cathode et la ou les électrodes (4) filaires servant d'anode, le potentiel étant adapté à générer un plasma dans le volume du ou des canaux longitudinaux (3) compris entre l'électrode (4) filaire et la ou les parois de chaque canal longitudinal (3).

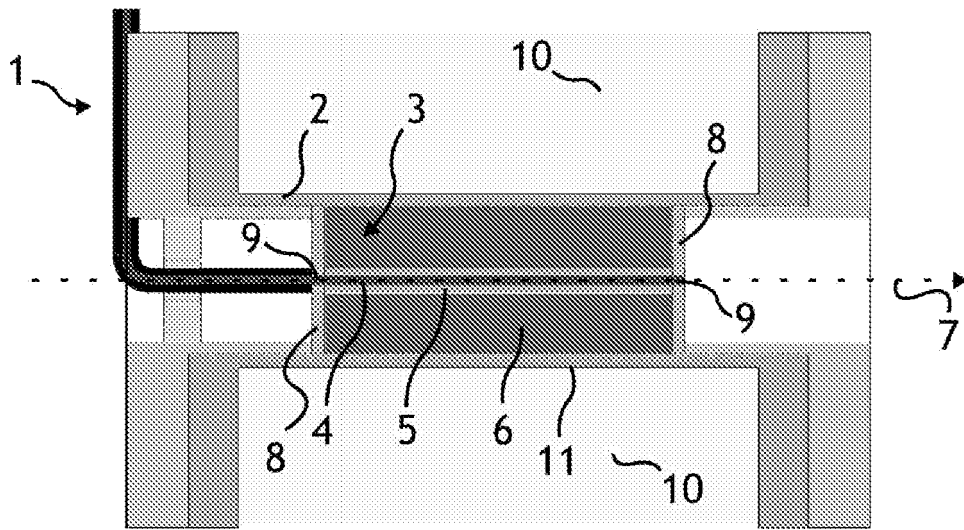
[Revendication 13]

Procédé selon la revendication 12, comprenant en outre une étape (d) de contrôle de la température entre 150°C et 300°C, et préférentiellement entre 250°C et 300°C, à l'intérieur du réacteur (1).

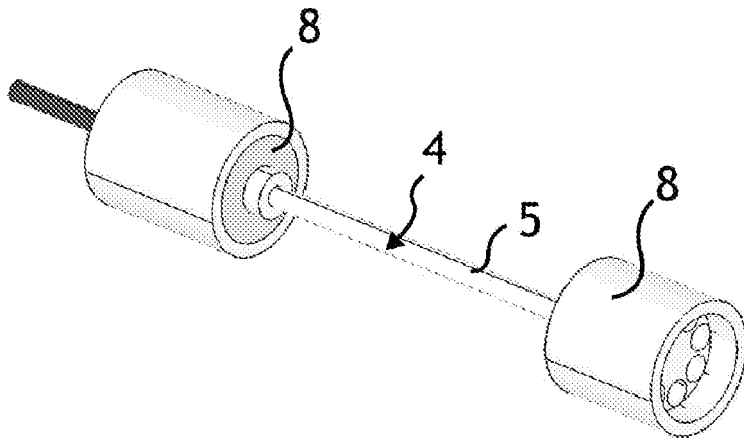
[Revendication 14]

Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel le potentiel électrique appliqué dans l'étape (c) présente une fréquence comprise entre 1 MHz et 20 MHz.

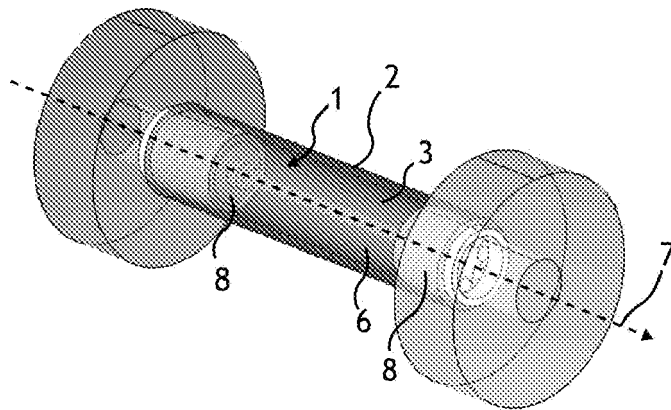
[Fig. 1]



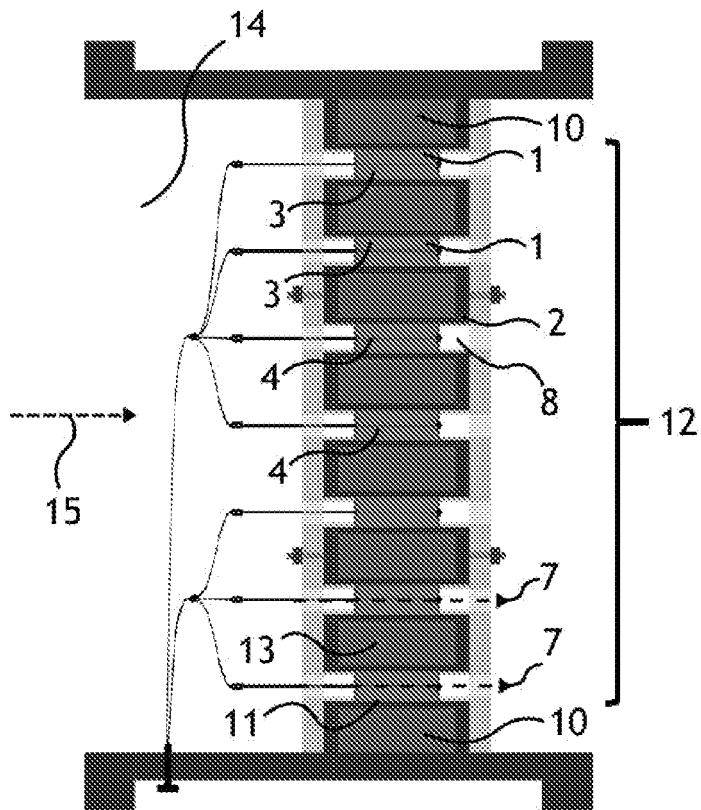
[Fig. 2]



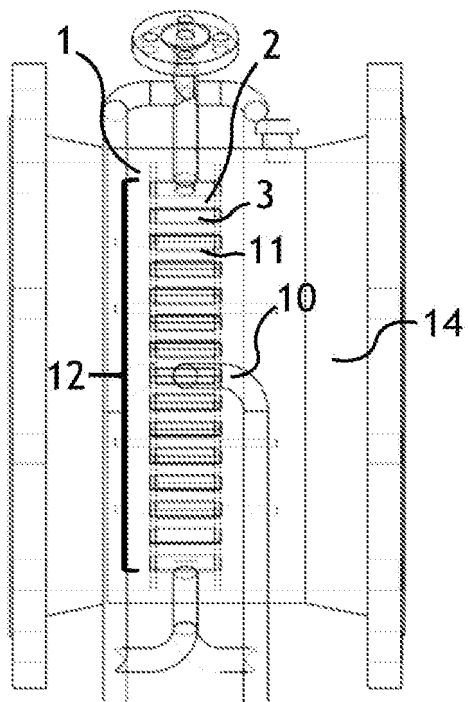
[Fig. 3]



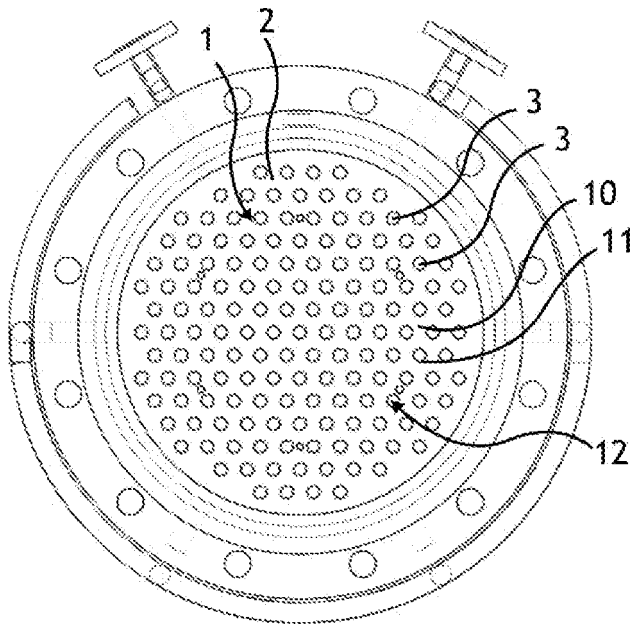
[Fig. 4]



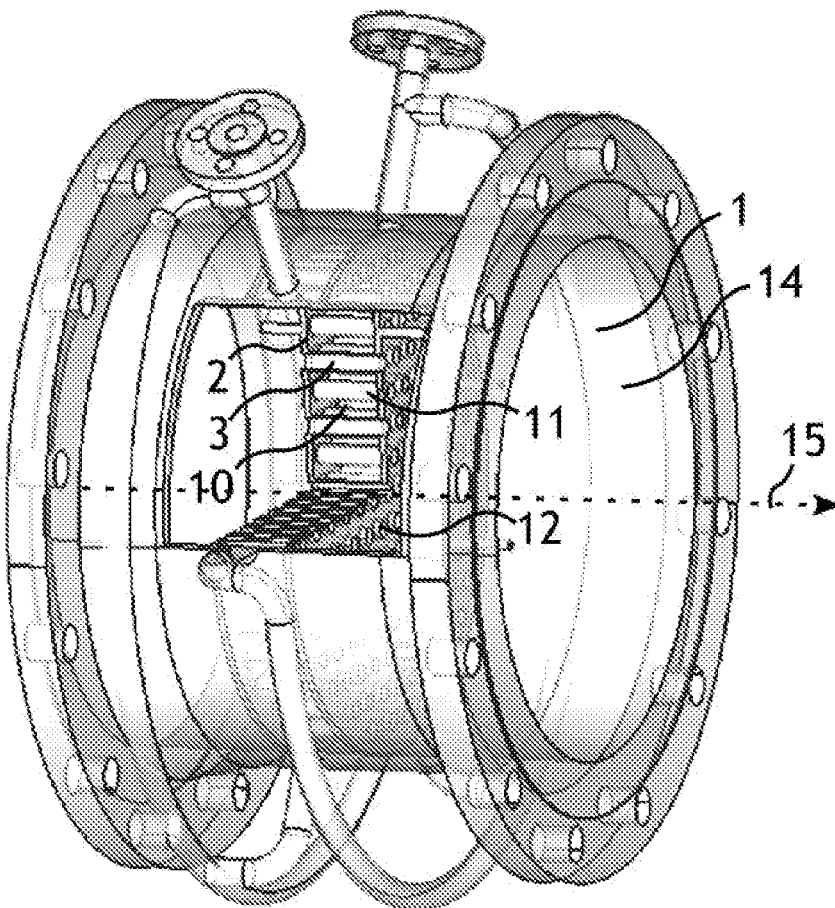
[Fig. 5]



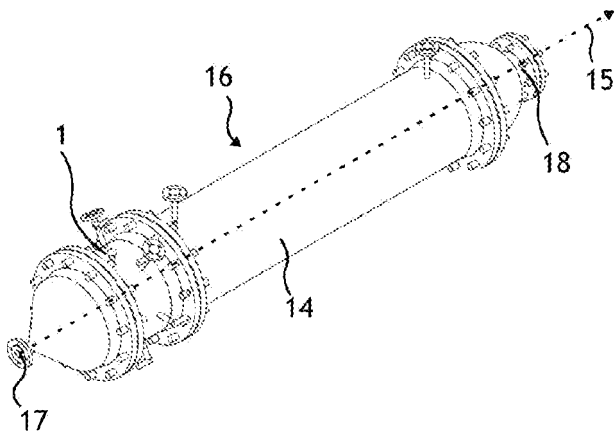
[Fig. 6]



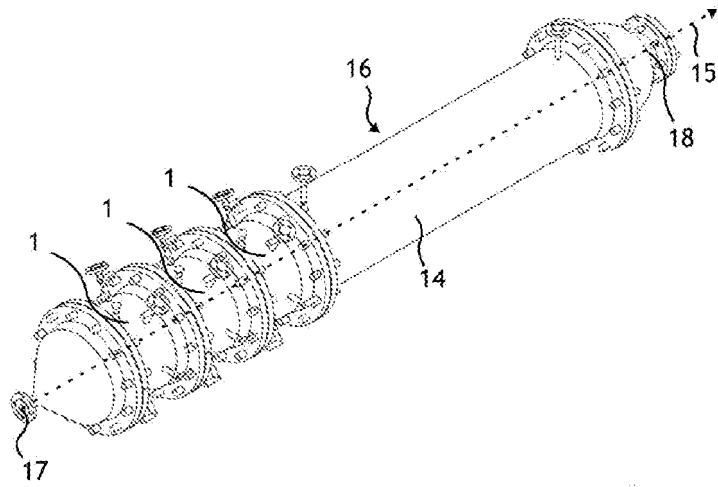
[Fig. 7]



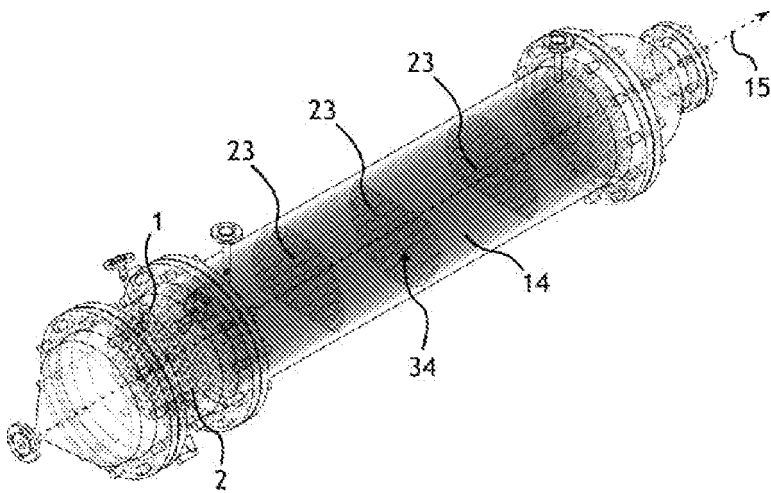
[Fig. 8]



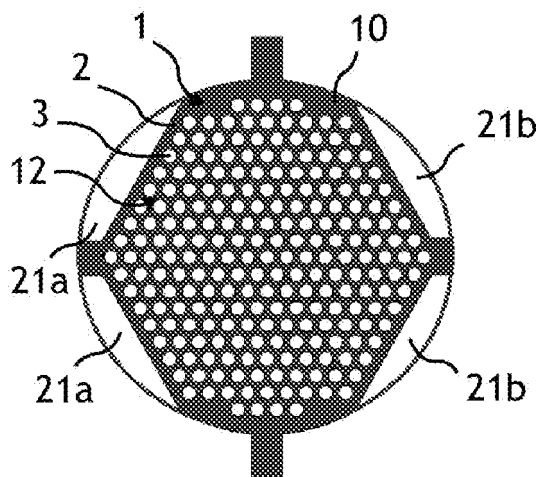
[Fig. 9]



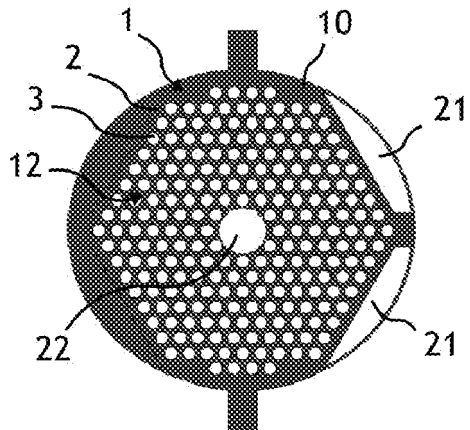
[Fig. 10]



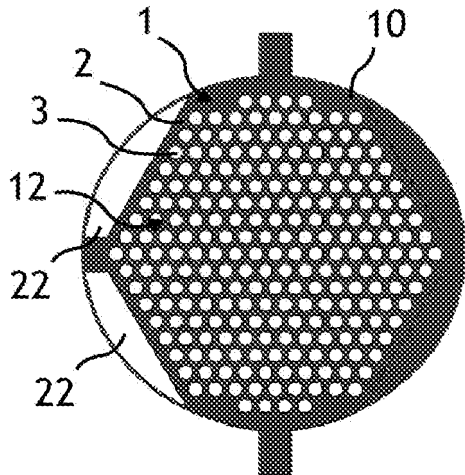
[Fig. 11]



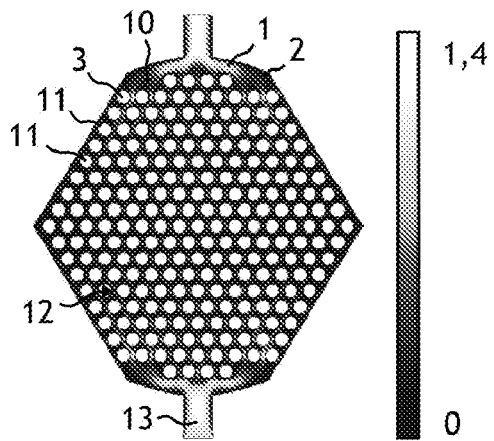
[Fig. 12]



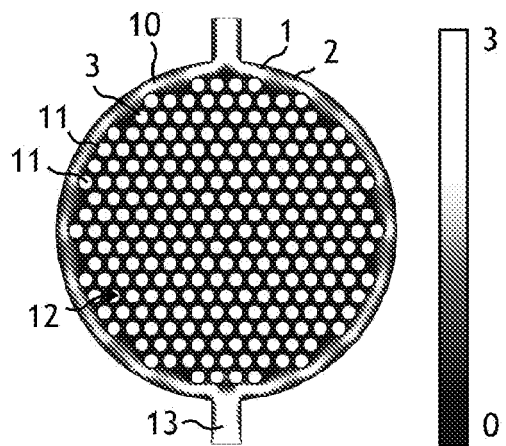
[Fig. 13]



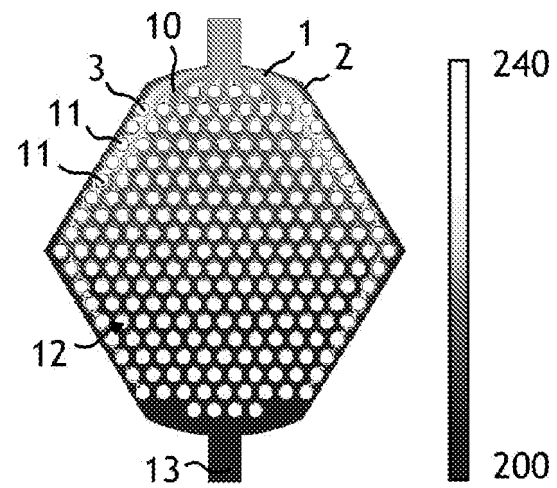
[Fig. 14]



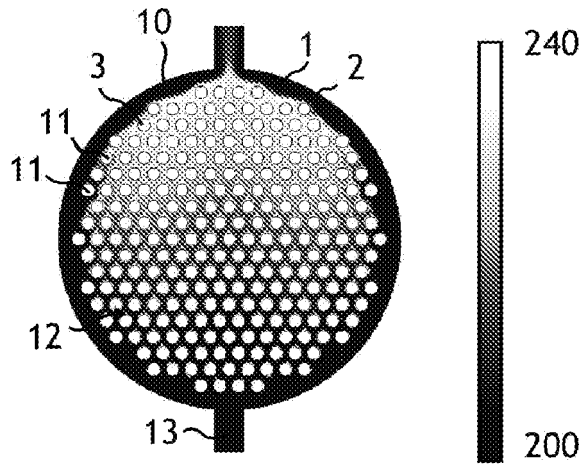
[Fig. 15]



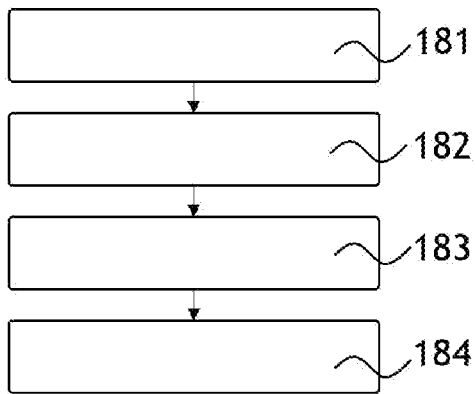
[Fig. 16]



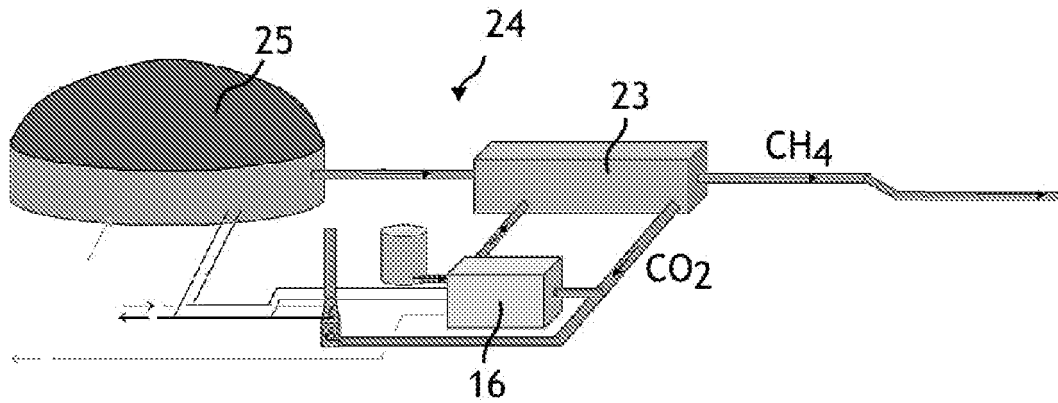
[Fig. 17]



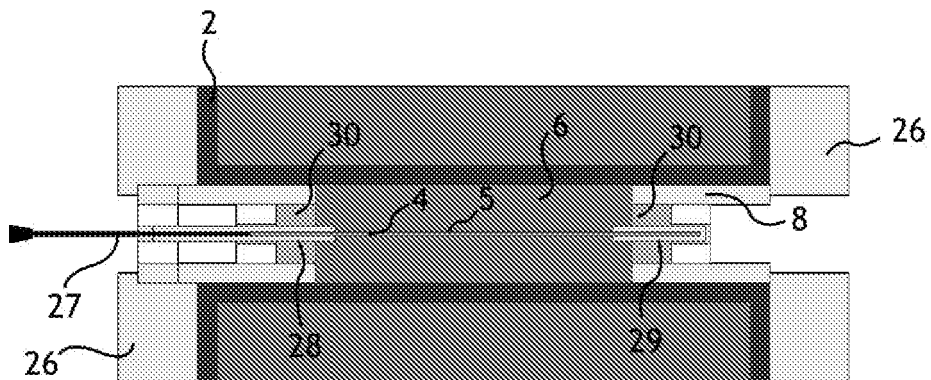
[Fig. 18]



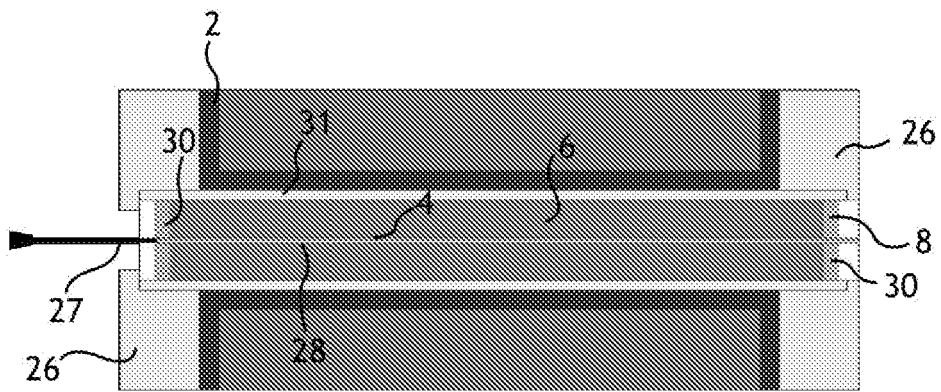
[Fig. 19]



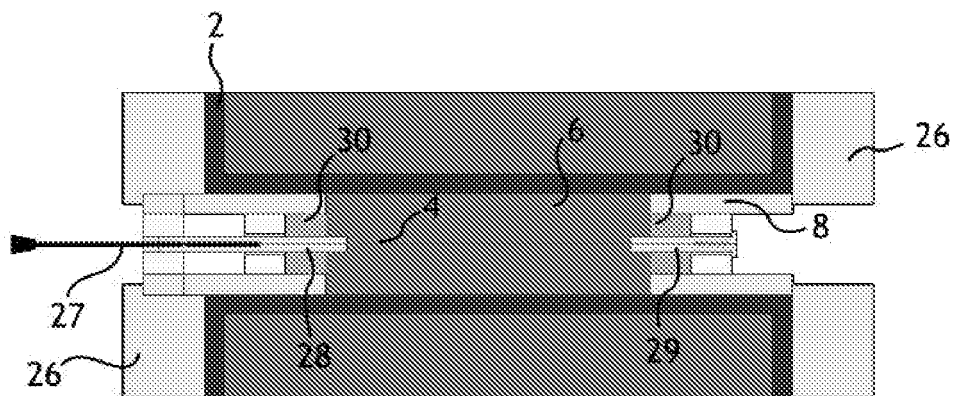
[Fig. 20]



[Fig. 21]



[Fig. 22]



**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 863773
 FR 1874033

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 2017/355919 A1 (KIM TAE GYU [KR] ET AL) 14 décembre 2017 (2017-12-14)	1-7, 11-14	B01J19/08 C10K3/02
Y	* abrégé; figures 1-3 * * revendications 1, 6, 10, 12 *	8-10	
Y	EP 1 052 220 A2 (21 CENTURY ENVIRONMENT CO LTD [KR]) 15 novembre 2000 (2000-11-15) * abrégé; figures 1-3 * * alinéa [0020]; revendication 1 *	8-10	
A	WO 00/49278 A1 (AEA TECHNOLOGY PLC [GB]; ANDREWS PETER JAMES [GB] ET AL.) 24 août 2000 (2000-08-24) * abrégé; revendication 1; figures 1-3 *	1-14	
A	FR 2 836 397 A1 (RENAULT [FR]; PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 29 août 2003 (2003-08-29) * abrégé; revendication 1; figures 1-4 *	1-14	
A	US 5 843 383 A (WILLIAMSON WELDON S [US] ET AL) 1 décembre 1998 (1998-12-01) * abrégé; revendication 1; figure 1 *	1-14	
A	US 2014/284206 A1 (GUO HONGCHEN [CN] ET AL) 25 septembre 2014 (2014-09-25) * abrégé; revendication 1; figures 1-5 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C10L C07C H05H
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 septembre 2019		Biscarat, Jennifer	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1874033 FA 863773**

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 **17-09-2019**
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 2017355919	A1	14-12-2017	KR 20170061325 A	05-06-2017
			US 2017355919 A1	14-12-2017
			WO 2017090933 A1	01-06-2017

EP 1052220	A2	15-11-2000	CN 1278511 A	03-01-2001
			EP 1052220 A2	15-11-2000
			JP 2001058803 A	06-03-2001

WO 0049278	A1	24-08-2000	AT 226276 T	15-11-2002
			AU 2448100 A	04-09-2000
			DE 60000609 T2	26-06-2003
			EP 1153207 A1	14-11-2001
			ES 2185564 T3	01-05-2003
			JP 2002537510 A	05-11-2002
			US 6645441 B1	11-11-2003
			WO 0049278 A1	24-08-2000

FR 2836397	A1	29-08-2003	DE 60320090 T2	04-06-2009
			EP 1478455 A2	24-11-2004
			ES 2304506 T3	16-10-2008
			FR 2836397 A1	29-08-2003
			JP 2005518492 A	23-06-2005
			US 2005106085 A1	19-05-2005
			WO 03072239 A2	04-09-2003

US 5843383	A	01-12-1998	DE 69610523 D1	09-11-2000
			DE 69610523 T2	17-05-2001
			EP 0744802 A2	27-11-1996
			JP 2702105 B2	21-01-1998
			JP H0999211 A	15-04-1997
			KR 960043397 A	23-12-1996
			US 5695619 A	09-12-1997
			US 5843383 A	01-12-1998

US 2014284206	A1	25-09-2014	AUCUN	
