(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
19 janvier 2017 (19.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/009577 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10L 3/08 (2006.01) *C25B 1/00* (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051793

(22) Date de dépôt international :
12 juillet 2016 (12.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556743 16 juillet 2015 (16.07.2015) FR
1650497 21 janvier 2016 (21.01.2016) FR

(71) Déposant : **ENGIE** [FR/FR]; 01, Place Samuel de Champlain, 92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : **KARA, Yilmaz**; 04 Ter rue René Lutreau, 95600 Eaubonne (FR). **FORTIN, Stéphane**; 180, chemin Courouble, 59850 Nieppe (FR). **RICARD, Julia**; 24bis rue du Coteau, 94230 Cachan (FR).

(74) Mandataire : **CASSIOPI**; 230 Avenue de l'Aube Rouge, 34170 Castelnau Le Lez (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

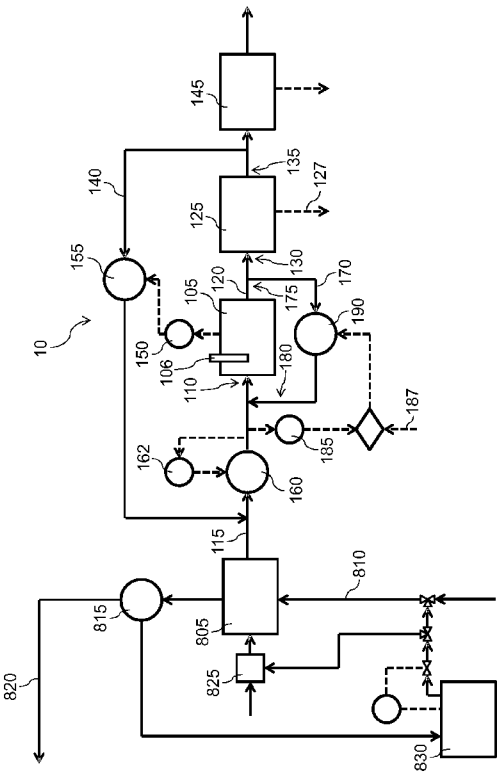
(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SYNTHETIC GAS

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE

Figure 1



(57) Abstract : The invention relates to a synthetic natural gas production device (10) which comprises: a means (805, 905) for high-temperature co-electrolysis of a carbon dioxide and water mixture in order to produce a syngas comprising carbon monoxide, carbon dioxide, water, and hydrogen; an isothermal methanation reactor (105, 205) comprising: an inlet (110, 210) for the syngas produced by the co-electrolysis means, an inlet (110) which is intended for the syngas produced by electrolysis and is connected to a syngas supply channel (115), and an outlet (120) for synthetic natural gas; a water separation means (125) comprising: an inlet (130) for synthetic natural gas and an outlet (135) for dehydrated synthetic natural gas; and a bypass (140) for a portion of the dehydrated synthetic natural gas from the outlet of the water separation means to the syngas supply channel in order to provide a mixture of the bypassed syngas and synthetic natural gas to the reactor.

(57) Abrégé : Le dispositif (10) de production de gaz naturel de synthèse comporte: -un moyen (805, 905) de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène, -un réacteur (105, 205) isotherme de méthanation comportant: -une entrée (110, 210), pour le syngas produit par le moyen de co-électrolyse,

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/009577 A1

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))*

-une entrée (110), pour du syngas produit par électrolyse, reliée à une conduite (115) d'alimentation de syngas et -une sortie (120) pour gaz naturel de synthèse, -un moyen (125) de séparation d'eau comportant: -une entrée (130) pour gaz naturel de synthèse et -une sortie (135) pour gaz naturel de synthèse déshydraté, -une dérivation (140) d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention vise un dispositif et un procédé de production de gaz de synthèse. Elle s'applique, notamment, à la filière de production de gaz naturel de synthèse ou « SNG » (de l'anglais Synthesis Natural Gas, traduit par gaz naturel de synthèse)

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

La production de biométhane, un « SNG » (de Synthesis Natural Gas, traduit par Gaz Naturel de Synthèse) peut être réalisée par la mise en œuvre de procédés Power-to-SNG (traduit par « Energie-vers-SNG »), abréviés « P2G », qui visent à convertir de l'eau, du CO_2 et de l'énergie électrique en un gaz combustible de qualité semblable à celle du biométhane et du gaz naturel.

Pour dégager une rentabilité économique satisfaisante, le P2G est basé sur une utilisation de l'énergie électrique d'origine renouvelable durant les périodes de surproduction de cette énergie. Ainsi, la technologie de méthanation requiert une grande souplesse opérationnelle en termes de puissance, ou débit et de traitement.

Au sein de cette filière, plusieurs options technologiques existent.

La première option consiste à directement co-électrolyser de l'eau, sous forme vapeur, et du CO_2 d'origine anthropique pour produire du CO et du H_2. Cette conversion se fait généralement à haute température et le gaz produit est un syngas dont les caractéristiques compositionnelles sont proches de celles de la gazéification de biomasse (CO, H_2, CO_2 et H_2O). La différence principale relève d'une meilleure maîtrise du ratio H_2/CO sans étape de réaction du gaz à l'eau, abréviée « WGS » (pour Water Gas Shift, traduit par Réaction du Gaz à l'Eau), dite « réaction de Dussan ». Cette réaction de WGS a pour formule :

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow H_2 + CO_2$$

La seconde option consiste à convertir l'eau par électrolyse, alcaline ou à membrane à électrolyte polymère, pour produire du H_2 à la cathode et de l'O_2 à l'anode. Le H_2 ainsi produit est ensuite mélangé à du CO_2 pour former du syngas à l'origine du gaz naturel de synthèse.

La production du biométhane à partir du syngas est basée sur la réaction catalytique de méthanation (ou d'hydrogénation) du CO ou du CO_2 dite « réaction de Sabatier ». La méthanation consiste à convertir le monoxyde ou le dioxyde de carbone en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, généralement à base de nickel ou d'un autre métal de transition plus ou moins noble, pour produire du méthane. Elle est régie par les réactions équilibrées compétitives d'hydrogénation suivantes :

$$CO + 3H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta G_{298K} = -206\ kJ/g.mol$$

$$CO_2 + 4H_2 \Longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \Delta G_{298K} = -27\ kcal/mol$$

La première option met en œuvre, pour produire du SNG à partir du syngas, une réaction de méthanation du CO et du CO_2 résiduel tandis que la deuxième option met en œuvre une réaction de méthanation du CO_2.

La réaction de méthanation est une réaction exothermique avec diminution du nombre de moles ; conformément au principe de Le Chatelier, la réaction est favorisée par l'augmentation de la pression et défavorisée par l'augmentation de la température.

Ces réactions équilibrées fortement exothermiques requièrent une bonne maîtrise du refroidissement du réacteur dans lequel elles ont lieu.

La chaleur dégagée lors de la conversion du CO est d'environ 2,7 kWh lors de la production de 1 Nm^3 de méthane. Le contrôle de la température au sein du réacteur, et donc l'élimination de la chaleur produite par la réaction, est un des points clés pour minimiser la désactivation du catalyseur, par frittage, et maximiser les taux de conversion en méthane.

La valorisation de la chaleur produite lors de la méthanation, soit au sein de l'unité proprement dite soit par vente de chaleur, constitue un des points clés de l'équilibre technico économique du procédé de production de SNG. La production de vapeur est un moyen classique pour obtenir cette valorisation.

Les réactions de méthanation dont les cinétiques sont rapides aux températures mises en œuvre, se caractérisent par une très forte exothermicité.

Pour maximiser la production de CH_4 par hydrogénation du monoxyde de carbone, il convient que H_2 et CO soient dans un rapport stœchiométrique autour de 3 pour 1. Même en respectant ce ratio, la réaction reste incomplète du fait des équilibres chimiques.

Parmi les technologies de réacteur de méthanation, certaines mettent en œuvre un réacteur en lit fluidisé dense, le lit étant formé par le catalyseur de la réaction de méthanation. L'élimination de la chaleur produite par la réaction est alors réalisée par des échangeurs immergés dans le lit fluidisé. Cependant, en raison de la très forte exothermicité de la réaction, les quantités de chaleurs à évacuer, et donc les surfaces d'échange requises, sont importantes. Ainsi, le volume occupé par cet échangeur conduit à un surdimensionnement global de la taille du réacteur et surtout à une complexification de sa conception.

La mise en œuvre d'un réacteur fluidisé est une solution simple pour limiter la température de réaction. La fluidisation du catalyseur par le mélange réactionnel permet une homogénéisation quasi-parfaite des températures en tous points de la couche catalytique et le réacteur peut être assimilé à un réacteur isotherme. L'élimination de la chaleur produite par la réaction s'effectue par l'intermédiaire d'échangeurs immergés au sein de la couche fluidisée. Les coefficients d'échanges thermiques entre la couche fluidisée et une paroi plongée dans le lit sont très importants (de l'ordre de 400 à 600 watt par Kelvin et par mètre carré, noté $W/K.m^2$,

comparables à ceux entre un liquide et une paroi) et permettent de minimiser les dimensions de l'échangeur et donc la taille globale du réacteur.

Dans la gamme de température mise en œuvre dans les réacteurs de méthanation en lit fluidisé, la cinétique de la réaction de méthanation est très rapide, et, par conséquent, la quantité de catalyseur requise du seul fait de la réaction chimique est faible. Aussi la taille du réacteur et la quantité de catalyseur utilisée résultent de l'encombrement de l'échangeur implanté au sein du lit fluidisé et de la surface de transfert requise.

À des températures inférieures à 230°C, le nickel, constituant du catalyseur ou présent dans le matériau constituant les parois du réacteur, est susceptible de réagir avec le monoxyde de carbone pour former du Tétra-carbonyle de nickel ($Ni(CO)_4$), composé très fortement toxique. C'est pourquoi il est indispensable que toutes les parties du réacteur en contact avec du CO soient toujours à une température supérieure à 150°C et préférentiellement supérieure à 230°C.

Du fait de l'échange thermique et du régime de fluidisation, un inconvénient majeur est imputable à cette technologie pour un fonctionnement à haute pression. En effet, la baisse du volume gazeux due à l'augmentation de pression conduit à une section disponible moins importante pour positionner l'échangeur (à puissance égale). Des solutions de l'homme du métier existent cependant pour pallier l'ajustement de la surface effective ou au régime de fluidisation. Les solutions non-exhaustives sont par exemples :

- la diminution du nombre de tubes et par conséquent l'augmentation de la hauteur de couche de catalyseur avec une limite haute liée au phénomène de « slugging » (traduit par pistonnage) avec des propriétés d'échange thermique réduites, le slugging correspond au déplacement de solide par paquet avec, entre deux paquets, une poche gazeuse qui encombre toute la section d'un réacteur, ce qui a pour effet l'obtention d'une alternance entre paquets solides et gazeuse en lieu d'un mélange de gaz et de solides tels qu'attendus et
- la modification des caractéristiques physiques du catalyseur (granulométrie, densité du support) pour conserver une fluidisation équivalente pour un débit volumique plus faible.

Pour l'optimisation de la souplesse opérationnelle, le lit fluidisé permet par nature une flexibilité plus large en terme de débit et donc de puissance de réacteur autour des conditions de dimensionnement.

Les solutions actuellement proposées pour cette famille technologique ne se distinguent pas entres-elles vraiment sur l'efficacité de conversion mais principalement sur la méthodologie mise en œuvre pour refroidir le réacteur.

Le schéma global de principe pour les systèmes actuels de P2G comporte ainsi les étapes suivantes :

- une co-électrolyse de l'eau vapeur et du CO_2,
- une méthanation du CO par l'hydrogène coproduit en co-électrolyse et

- une mise aux spécifications pour séparer le H_2O et H_2/CO_2 résiduels.

L'étape de mise aux spécifications a pour fonction de séparer les constituants du gaz issu de la méthanation afin d'obtenir un méthane de synthèse répondant aux spécifications d'injection sur le réseau de gaz naturel. Ainsi, cette séparation génère des sous-produits que sont H_2O, CO_2 et H_2. Elles sont le plus souvent réalisées dans des équipements séparés avec des conditions opératoires parfois très différentes.

Avant le conditionnement et l'injection du SNG produit, il convient d'éliminer une fraction importante du H_2 résiduel de la réaction de méthanation afin de répondre aux spécifications. La technique la plus communément utilisée pour cette séparation est la perméation membranaire qui peut présenter un niveau de complexité et des coûts, en termes d'investissement et d'opération, non négligeables avec un impact significatif sur la chaîne de valeur.

La composition du SNG brut en sortie de réacteur est intimement liée aux conditions de fonctionnement du réacteur, en termes de pression, de température, du mode de fonctionnement adiabatique ou isotherme du réacteur, ces conditions gouvernant les équilibres chimiques des réactions de méthanation. Ces réactions forment globalement de l'eau et une séparation de cette espèce est par conséquent requise. Concernant les autres espèces (CO, CO_2 et H_2), leurs teneurs respectives peuvent être modifiées en jouant d'une part sur le mode de fonctionnement du réacteur (adiabatique ou isotherme) et d'autre part sur la température ou la pression. Une pression élevée et une faible température permettent ainsi de réduire considérablement les teneurs de ces composés. Lorsque l'opération est réalisée en réacteur « adiabatique », une succession d'étapes est par ailleurs nécessaire pour atteindre une qualité de conversion équivalente au réacteur isotherme. En tout état de cause, la composition du gaz produit est généralement incompatible avec les spécifications d'injection ou d'utilisation du gaz naturel et des étapes d'amélioration sont nécessaires pour éliminer le CO_2 et/ou le H_2 résiduel. Ainsi, le mode opératoire constitue un verrou pour la simplification de la chaîne des procédés.

On connaît des solutions telles que décrites dans le document US 2013/0317126. Dans ces systèmes, un réacteur de méthanation adiabatique est mis en œuvre et une partie des produits de méthanation est recirculée en entrée dudit réacteur.

Cette recirculation de produits de méthanation vise, d'après ce document, à ajuster la température des réactifs entrant dans le réacteur de méthanation adiabatique en vue de modérer l'exothermicité de la réaction adiabatique se produisant dans le réacteur.

Dans ces solutions, la température atteinte en entrée du réacteur de méthanation est de l'ordre de 310 à 330°C et la température en sortie de ce réacteur est de l'ordre de 620°C, ce qui induit une conversion peu efficace limitée par la thermodynamique de la réaction et donc la présence de composés indésirables, comme par exemple H_2, CO, CO_2 en excès, dans

le flux sorti du réacteur. Cette présence de composés indésirables, notamment du dihydrogène, nécessite une étape de séparation du dihydrogène en aval du réacteur pour répondre par exemple aux spécifications d'injection sur le réseau de distribution ou de transport de gaz naturel.

Le flux est dit aux spécifications d'injection quand celui-ci présente des critères de :

- Pouvoir Calorifique Supérieur, dit « PCS »,
- indice de Wobbe et
- teneur en dihydrogène

compris dans des plages de valeur prédéterminées correspondant aux particularités du réseau de distribution ou de transport du gaz naturel.

On connaît également des solutions telles que décrites dans le document US 3 967 936. Dans ces systèmes, une succession de réacteurs de méthanation adiabatiques est mise en œuvre et une partie des produits de méthanation est recirculée en entrée de chaque réacteur de la succession.

Cette recirculation de produits de méthanation vise, d'après ce document, à ajuster la température des réactifs entrant dans le réacteur de méthanation adiabatique en vue de modérer l'exothermicité de la réaction adiabatique se produisant dans le réacteur.

De la même manière, ces solutions nécessitent la séparation, en aval du réacteur, de composés indésirables, tels du dihydrogène pour répondre par exemple aux spécifications d'injection sur le réseau de distribution ou de transport du gaz naturel.

On connaît enfin des systèmes tels que décrits dans le document US 2009/0247653. Dans ces systèmes, une succession de trois réacteurs de méthanation adiabatiques est mise en œuvre, le dernier réacteur de la succession visant produire du méthane de synthèse complémentaire. Dans ces systèmes, une partie des produits de la méthanation du CO et du H_2 est recirculée après le deuxième réacteur vers le flux d' entrée du premier réacteur de la succession pour ajuster le ratio de CO et de H_2 et ajuster la température du flux d'entrée du premier réacteur pour modérer l'exothermicité de la réaction adiabatique se produisant dans le réacteur dans le premier réacteur.

Ces solutions nécessitent toutefois également la séparation, en aval du réacteur, de composés indésirables, tels du dihydrogène.

Les réacteurs adiabatiques, s'ils ne supposent pas de refroidissement interne au réacteur de méthanation, présentent plusieurs désavantages :

- une pluralité de réacteurs en succession est nécessaire pour obtenir un rendement satisfaisant de méthanation et
- dans le cas de la méthanation du CO, une préparation spécifique du gaz de synthèse, par ajout d'une étape catalytique dite du gaz à l'eau est nécessaire pour obtenir une stœchiométrie satisfaisante.

En contrepartie, la conception des réacteurs adiabatiques est plus simple car ils sont essentiellement constitués d'une enceinte devant résister à des pressions généralement élevées (>30 bar) pour atteindre une conversion satisfaisante.

Dans le cas de la méthanation en réacteur isotherme, la pression opératoire n'a pas besoin d'être aussi importante (<20 bar) mais nécessite la disposition de surfaces immergées au sein de la couche catalytique ce qui génère une complexité de conception et un surcoût lié au système de refroidissement.

En conclusion, les techniques actuelles de l'état de l'art ne permettent pas une maîtrise satisfaisante de l'exothermicité de la réaction de méthanation et ne donnent pas au dispositif une souplesse satisfaisante aux fluctuations de puissance directement liées à la surproduction électrique. De plus, ces techniques actuelles nécessitent une séparation systématique de H_2 et/ou de CO_2, lorsque la pression opératoire est inférieure à 40 bars, pour répondre aux spécifications d'injection ou d'utilisation en substitution du gaz naturel du réseau.

Ainsi, les systèmes actuels ne permettent pas la mise aux spécifications d'injection sur un réseau de distribution ou de transport de gaz naturel sans qu'une étape de séparation du dihydrogène, en aval de la réaction de méthanation, ait lieu.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention vise à remédier à tout ou partie de ces inconvénients.

À cet effet, selon un premier aspect, la présente invention vise un dispositif de production de gaz naturel de synthèse, qui comporte :

- un moyen de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- un réacteur isotherme de méthanation comportant :
  - une entrée, pour le syngas produit par le moyen de co-électrolyse, reliée à une conduite d'alimentation de syngas et
  - une sortie pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen de séparation d'eau comportant :
  - une entrée pour gaz naturel de synthèse et
  - une sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivé, soit fourni au réacteur.

Le moyen de séparation d'eau refroidissant le gaz naturel de synthèse, la fourniture d'une partie de ce gaz naturel de synthèse en entrée du réacteur permettent un refroidissement du syngas dans le mélange d'entrée, et permettent au réacteur de ne pas

nécessiter d'échangeur thermique. La conception d'un tel réacteur, notamment en termes de dimensionnement, est d'autant plus simplifiée. De plus, la fourniture du gaz naturel de synthèse déshydraté dans la conduite d'alimentation améliore l'indice de Wobbe et le PCS des produits de la réaction de méthanation par la modification favorable des équilibres réactionnels. Ainsi, le dispositif objet de la présente invention permet un dimensionnement simplifié du réacteur ainsi que la simplification de la mise aux spécifications nécessitant une séparation du dioxyde de carbone avant conditionnement pour injection dans un réseau gazier.

De plus, la mise en œuvre d'un réacteur isotherme permet la réalisation d'une étape unique de méthanation pour obtenir une conversion efficace en gaz naturel de synthèse et obtenir un gaz de qualité proche des spécifications d'injection sur le réseau de distribution ou de transport du gaz naturel.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse, ce moyen de séparation étant positionné en aval de la dérivation.

Ces modes de réalisation améliorent la mise aux spécifications des produits de la réaction de méthanation.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse, ce moyen de séparation étant positionné en amont de la dérivation.

Ces modes de réalisation améliorent davantage la simplification de la mise aux spécifications des produits de la réaction de méthanation.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte en amont de la conduite d'alimentation de syngas, un moyen de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte :

- un moyen d'injection d'un gaz de balayage pour balayer une anode du moyen de co-électrolyse et
- un moyen de séparation d'eau de produits de la co-électrolyse,
- un moyen de récupération de dioxygène ou d'air enrichi en dioxygène en sortie du moyen de séparation.

Ces modes de réalisation permettent à la vapeur injectée de réaliser une contre-pression par rapport à la pression opératoire cathodique du moyen de co-électrolyse.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte un moyen de compression, du dioxyde de carbone destiné à être mélangé à l'eau.

Ces modes de réalisation permettent d'améliorer le fonctionnement du moyen de co-électrolyse mis en œuvre.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte en amont de l'entrée du réacteur, un moyen de refroidissement du mélange à une température supérieure à la température de rosée du mélange pour éviter toute pré-condensation de l'eau du mélange et inférieure à la température opératoire du réacteur pour permettre le refroidissement du réacteur.

Ces modes de réalisation permettent de mettre le syngas en conformité avec les températures de fonctionnement du réacteur de méthanation.

Dans des modes de réalisation, le moyen de refroidissement du mélange refroidit ce mélange à une température comprise entre 150°C et 300°C.

Dans des modes de réalisation, le moyen de refroidissement du mélange refroidit ce mélange à une température supérieure à 230°C et inférieure à la température de fonctionnement du réacteur.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte :

- un capteur d'une température à l'intérieur ou en sortie du réacteur et
- un recirculateur, du gaz naturel entré dans la dérivation, commandé en fonction d'une valeur de la température captée.

Ces modes de réalisation permettent de réguler le débit de produits de réaction recirculés en fonction de la température captée. Si la température captée est supérieure à une température prédéterminée, correspondant à des conditions de réaction de méthanation optimales, le débit de produits recirculés est augmenté pour refroidir le milieu réactionnel du réacteur. Inversement, si la température captée est inférieure à la température prédéterminée, le débit de produits recirculés est diminué.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte une conduite de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation, comportant :

- une entrée positionnée entre la sortie du réacteur et le moyen de séparation d'eau et
- une sortie positionnée en amont de l'entrée du réacteur et en aval du moyen de refroidissement.

Ces modes de réalisation permettent de réguler le débit entrant dans le réacteur de manière à conférer au dispositif une grande flexibilité, quelle que soit la quantité d'énergie électrique produite en amont.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte :

- un moyen de mesure du débit du syngas en aval du lieu du mélange et en amont du réacteur de méthanation et
- un recirculateur, de produits chauds de réactions de méthanation entrés dans la conduite de dérivation, commandé en fonction du débit de syngas mesuré.

Ces modes de réalisation permettent de réguler le débit entrant dans le réacteur en fonction du débit de syngas mesuré.

Dans des modes de réalisation, le moyen de séparation d'eau est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température comprise entre -5°C et +60°C.

Dans des modes de réalisation, le moyen de séparation d'eau est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température inférieure à la température de rosée aux conditions de fonctionnement du réacteur.

Ces modes de réalisation permettent la séparation de la quasi-totalité de l'eau contenue dans le SNG en sortie du réacteur de méthanation.

Dans des modes de réalisation, le réacteur isotherme est un réacteur à lit fluidisé.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte au moins une surface d'échange thermique positionnée dans le lit fluidisé.

Ces modes de réalisation permettent de réguler la température à l'intérieur du réacteur de méthanation.

Ces modes de réalisation permettent d'homogénéiser simplement la température dans la couche catalytique du réacteur isotherme.

Selon un deuxième aspect, la présente invention vise un procédé de production de gaz naturel de synthèse, qui comporte :

- une étape de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- une étape de réaction de méthanation comportant :
    - une étape d'entrée dans un réacteur isotherme de méthanation, du syngas issu de l'étape de co-électrolyse, par une conduite d'alimentation de syngas et
    - une étape de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape de séparation d'eau comportant :
    - une étape d'entrée pour gaz naturel de synthèse et
    - une étape de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté,
- une étape de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivé, soit fourni au réacteur.

Le procédé objet de la présente invention correspondant au dispositif objet de la présente invention, les buts, avantages et caractéristiques particulières de ce procédé sont identiques à ceux du dispositif objet de la présente invention. Ces buts, avantages et caractéristiques ne sont pas rappelés ici.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte une étape de séparation du dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de séparation de l'eau.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte une étape de déviation d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape de méthanation.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres avantages, buts et caractéristiques particulières de l'invention ressortiront de la description non limitative qui suit d'au moins un mode de réalisation particulier du dispositif et du procédé de production de gaz naturel de synthèse objets de la présente invention, en regard des dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente, schématiquement, un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- la figure 2 représente, schématiquement, un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- la figure 3 représente, schématiquement et sous forme d'un logigramme, une succession d'étapes particulières du procédé objet de la présente invention,
- la figure 4 représente, sous forme d'une courbe, l'indice de Wobbe de gaz de synthèse obtenu par le premier et le deuxième mode de réalisation du dispositif et le procédé objets de la présente invention,
- la figure 5 représente, sous forme d'une courbe, le PCS de gaz de synthèse obtenu par le premier et le deuxième mode de réalisation du dispositif et le procédé objets de la présente invention,
- la figure 6 représente, sous forme d'une courbe, la baisse relative du flux molaire de dihydrogène à l'intérieur du réacteur lors de la mise en œuvre du premier et du deuxième mode de réalisation du dispositif par rapport à un dispositif comparable sans recirculation,
- la figure 7 représente, sous forme d'une courbe, l'exothermicité de la réaction de méthanation lors de la mise en œuvre du premier et du deuxième mode de réalisation du dispositif et du procédé objets de la présente invention et
- la figure 8 représente, schématiquement, un exemple de système mis en œuvre dans l'état de l'art.

DESCRIPTION D'EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

La présente description est donnée à titre non limitatif, chaque caractéristique d'un mode de réalisation pouvant être combinée à toute autre caractéristique de tout autre mode de réalisation de manière avantageuse.

On note dès à présent que les figures ne sont pas à l'échelle.

On observe, sur la figure 8, une vue schématique d'un exemple de système 80 mis en œuvre dans l'état de l'art.

Dans ces systèmes 80, des réactifs de méthanation entrent dans un réacteur 805 de méthanation qui peut faire partie d'une série (non représentée) de tels réacteurs.

En sortie de l'étape de méthanation, l'eau est séparée des produits de méthanation via un moyen de séparation 825 de cette eau, telle un échangeur thermique par exemple.

Le gaz naturel de synthèse déshydraté est ensuite traité par un moyen de séparation 845 du dioxyde de carbone.

Enfin, le gaz naturel de synthèse est traité par un moyen de séparation 855 du dihydrogène pour que ce gaz naturel de synthèse soit aux spécifications d'injection sur un réseau de distribution.

Les étapes de séparation d'eau, de dioxyde de carbone et de dihydrogène peuvent être réalisées dans n'importe quel ordre.

On observe, sur la figure 1, qui n'est pas à l'échelle, une vue schématique d'un premier mode de réalisation du dispositif 10 objet de la présente invention. Ce dispositif 10 de production de gaz naturel de synthèse, comporte :

- un moyen 805 de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et de l'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- un réacteur 105 isotherme de méthanation comportant :
    - une entrée 110 pour le syngas produit par le moyen de co-électrolyse, reliée à une conduite 115 d'alimentation de syngas et
    - une sortie 120 pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen 125 de séparation d'eau comportant :
    - une entrée 130 pour gaz naturel de synthèse,
    - une sortie 135 pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une sortie 127 pour l'eau séparée du gaz naturel de synthèse et une dérivation 140 d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite 115 d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

L'eau, H_2O et le CO_2 sont co-électrolysés à haute température, de l'ordre de 750 à 850°C, pour produire du syngas comportant du CO, CO_2, H_2O et du H_2 qui aboutit, par réaction

catalytique, à des hydrocarbures dans le réacteur 105. Ce système utilise à la fois de l'énergie électrique et de la chaleur pour électrolyser les molécules de CO_2 et de H2O.

Le réacteur 105 est, préférentiellement, un réacteur isotherme de méthanation à lit fluidisé fonctionnant à une température prédéterminée. La fluidisation du catalyseur par le mélange réactionnel permet une homogénéisation quasi-parfaite des températures en tous points de la couche catalytique et le réacteur peut être assimilé à un réacteur isotherme. Dans des variantes, ce réacteur 105 peut être un réacteur à eau bouillante, connu de l'homme du métier sous l'abréviation « BWR » (pour Boiling Water Reactor). Dans d'autres variantes, ce réacteur 105 peut être un réacteur à lit refroidit par les parois ou un réacteur échangeur.

Dans des modes de réalisation, le réacteur 105 comporte au moins une surface 106 d'échange thermique positionnée dans le lit fluidisé du réacteur 105 isotherme.

Cette surface 106 est, par exemple, un tube configuré pour former une boucle de circulation d'un fluide depuis l'extérieur du réacteur 105 vers l'intérieur de ce réacteur 105, le fluide étant refroidit à l'extérieur du réacteur 105.

Ce fluide est, par exemple, de la vapeur d'eau saturée ou surchauffée.

Ce réacteur 105 est configuré pour réaliser la méthanation du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone.

Ce réacteur 105 comporte l'entrée 110 pour syngas qui est, par exemple, un orifice du réacteur 105 muni d'une connectique (non représentée) compatible avec la conduite d'alimentation 115 de syngas.

Les gaz naturels de synthèse quittent le réacteur 105 par la sortie 120 du réacteur. Cette sortie 120 est, par exemple, un orifice relié à une connectique (non représentée) permettant la fixation d'une conduite étanche de transport du gaz naturel de synthèse.

Le moyen de séparation 125 d'eau est, par exemple, un échangeur thermique pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température inférieure à la température de rosée de l'eau. Cette température est de préférence comprise entre -5°C et +60°C. Préférentiellement, cette température est comprise entre 5°C et 40°C. Préférentiellement, cette température est inférieure à la température de rosée de l'eau aux conditions d'exploitation de la présente invention pour éviter toute pré-condensation de l'eau du mélange et inférieure à la température opératoire du réacteur pour permettre le refroidissement du réacteur 105.

L'eau ainsi séparée est collectée par une sortie 127 pour eau et peut être injectée dans le moyen de production 830 de vapeur ou utilisée par un dispositif externe ou chauffée pour être transformée en vapeur d'eau pouvant, comme indiqué ci-dessous, être injectée dans le moyen de compression 825.

Le moyen de séparation 125 d'eau comporte l'entrée 130 pour gaz naturel de synthèse. Cette entrée 130 est, par exemple, un orifice associé à une connectique (non représentée)

pour être relié à la conduite étanche de transport du gaz naturel de synthèse issu du réacteur 105.

Le moyen de séparation 125 d'eau comporte la sortie 135 pour gaz naturel de synthèse déshydraté. Cette sortie 135 est, par exemple, un orifice associé à une connectique (non représentée) pour être reliée à une conduite (non représentée) étanche de transport du gaz naturel de synthèse déshydraté.

La dérivation 140 est, par exemple, une conduite étanche reliée à la conduite de transport du gaz naturel de synthèse déshydraté pour capter une partie du flux traversant cette conduite de transport.

Cette dérivation 140 injecte les gaz naturels de synthèse déshydraté dans la conduite d'alimentation 115 de syngas.

De cette manière, le syngas et le gaz naturel de synthèse déshydraté, refroidis par le processus de séparation de l'eau, forment un mélange qui, dans le réacteur 105, réduit l'exothermicité de la réaction de méthanation, et améliore par ailleurs les spécifications du gaz naturel de synthèse issu du réacteur 105.

En particulier, le mélange réalisé permet d'éviter la séparation avale de H_2 dans le SNG.

La conduite d'alimentation 115 est étanche et reçoit, par exemple, du CO, CO_2, H_2O et du H_2 issu d'un moyen de co-électrolyse d'eau et de dioxyde de carbone.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte

- un moyen 810 d'injection d'un gaz de balayage, tel de la vapeur d'eau ou un mélange d'air et de vapeur d'eau, pour balayer une anode du moyen 805 de co-électrolyse,
- un moyen 815 de séparation d'eau de produits de la co-électrolyse,
- un moyen 820 de récupération de dioxygène ou d'air enrichi en dioxygène en sortie du moyen 815 de séparation.

Le moyen d'injection 810 est, par exemple, une conduite associée à une vanne d'injection permettant le balayage d'une anode du moyen 805 de co-électrolyse.

Cette conduite d'injection est alimentée en eau depuis un moyen 830 de production de vapeur d'eau.

Le dioxygène produit au cours de la co-électrolyse est évacué du moyen 805 de co-électrolyse par une conduite différente de la conduite connectée à la conduite d'alimentation 115. Cette conduite d'évacuation du dioxygène traverse le moyen de séparation d'eau 815 de produits de la co-électrolyse. Ce moyen de séparation d'eau est, par exemple, un échangeur thermique pour refroidir le dioxygène et l'eau ou l'air enrichi et l'eau à une température inférieure au point de rosée de l'eau. L'eau ainsi séparée est dirigée vers le réservoir qui fournit l'eau au moyen d'injection 810 de vapeur.

Le moyen de récupération 820 de dioxygène ou d'air enrichi est, par exemple, une conduite associée au moyen 830 de production de vapeur d'eau.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte un moyen 825 de compression, du dioxyde de carbone destiné à être mélangé à l'eau. Ce moyen de compression peut être de tout type connu de l'Homme du Métier.

Préférentiellement, le moyen de compression 825 est, par exemple, un éjecteur mettant de la vapeur en œuvre en tant que fluide vecteur. Cette vapeur provient, par exemple, de la conduite d'injection de vapeur qui constitue le moyen d'injection 810 de vapeur.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte, en amont de l'entrée du réacteur 105, un moyen 160 de refroidissement du mélange à une température supérieure à la température de rosée du mélange et inférieure à la température opératoire du réacteur.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le moyen 160 de refroidissement du mélange refroidit ce mélange à une température comprise entre 150°C et 300°C et de préférence à une température supérieure ou égale à 230°C pour éviter la formation de composés toxiques comme par exemple le tétra-carbonyle de nickel.

Ce moyen de refroidissement 160 est, par exemple, un échangeur thermique pour refroidir le syngas.

De plus, le dispositif 10 peut comporter, dans ces modes de réalisation, un capteur 162 de température du mélange en aval du moyen de refroidissement 160. La température du moyen de refroidissement 160 varie en fonction de la température captée et d'une température-consigne prédéterminée. Si la température captée est supérieure à la température-consigne, la puissance du moyen de refroidissement 160 est augmentée. Inversement, la puissance du moyen de refroidissement 160 est réduite lorsque la température captée est inférieure à la température-consigne.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte :

- un capteur 150 d'une température à l'intérieur ou en sortie 120 du réacteur 105 et
- un recirculateur 155, de produits chauds de réactions de méthanation entrés dans la dérivation, commandé en fonction de la température captée.

Le capteur 150 est positionné à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur 105. Ce capteur 150 capte la température du catalyseur formant le lit fluidisé, de l'atmosphère du réacteur 105 et/ou de la paroi du réacteur 105 et/ou de la température de la sortie 120 du réacteur 105.

Le recirculateur 155 vise à compenser les pertes de charge, ou de pression, successivement dans :

- le moyen de préchauffage 160, le réacteur 105, le moyen de séparation 125 d'eau particulièrement pour le dispositif 10 décrit en regard de la figure 1 et
- le moyen de préchauffage 260, le réacteur 205, le moyen de séparation 225 d'eau et le moyen de séparation 245 de dioxyde de carbone pour le dispositif 20 décrit en regard de la figure 2

et de l'ensemble des canalisations de connections de ces différents équipements.

Une telle perte de charge est estimée entre 200 et 800 mbar, par exemple. Le recirculateur 155 est, par exemple, un ventilateur, un surpresseur ou un éjecteur. Dans le cas d'un éjecteur, le fluide utilisé pour réaliser le mécanisme d'éjection est, par exemple, de la vapeur d'eau pour permettre la réaction de WGS ayant lieu dans le réacteur 105.

Si la température captée est supérieure à une température prédéterminée, correspondant à des conditions de réaction de méthanation optimales, le débit de produits recirculés est augmenté pour refroidir le milieu réactionnel du réacteur 105. Inversement, si la température captée est inférieure à la température prédéterminée, le débit de produits recirculés est diminué.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte une conduite 170 de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation, comportant :

- une entrée 175 positionnée entre la sortie du réacteur 105 et le moyen 125 de séparation d'eau et
- une sortie180 positionnée en amont de l'entrée 110 du réacteur 105 et en aval du moyen de refroidissement 160.

La conduite de déviation 170 est, par exemple, une conduite étanche. L'entrée 175 est, par exemple, un orifice débouchant sur l'intérieur de la conduite de transport de gaz naturel de synthèse, en amont du moyen de séparation 125 d'eau. La sortie 180 est, par exemple, un orifice d'injection du gaz naturel de synthèse dans le mélange, en aval du moyen de refroidissement 160.

Les gaz naturels de synthèse, chauds, permettent de maintenir constant le débit dans le réacteur 105.

Le débit du syngas est entièrement fonction des quantités d'énergie électriques disponibles. Afin de conserver la stabilité de conversion au cours de l'opération de méthanation, les conditions hydrodynamiques doivent être maintenues les plus constantes possibles. Néanmoins, si la puissance électrique disponible est insuffisante et par conséquent le débit de syngas est réduit, il convient de maintenir un débit global entrant dans le réacteur 105 constant ou d'opter pour une technologie très flexible. Même dans le cas du lit fluidisé capable de fonctionner dans une gamme de débits d'un à six, des débits trop faibles peuvent engendrer une dégradation du refroidissement et donc de la conversion. Pour pallier cette

difficulté, en cas de baisse importante de débit de syngas, le flux en sortie de moyen de refroidissement 160 est complété par une recirculation chaude provenant directement de la sortie 120 du réacteur 105 par le biais de la conduite de déviation 170. Le fait d'utiliser un fluide de recirculation chaud ne provoque pas de déséquilibre thermique du réacteur 105 mais permet de rendre le dispositif 10 très flexible.

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte :

- un moyen de mesure 185 du débit du syngas en aval du lieu du mélange et en amont du réacteur 105 et
- un recirculateur 190, du gaz naturel entré dans la conduite170 de déviation, commandé en fonction du débit mesuré.

Le moyen de mesure 185 du débit peut être de tout type connu de l'homme du métier qui soit adapté à mesurer le débit de gaz, tel un anémomètre, un débitmètre à effet Coriolis, un débitmètre à effet vortex ou un débitmètre électromagnétique par exemple.

Le recirculateur 190 est similaire au recirculateur 155 en termes structurels. La commande de ce recirculateur 190 est réalisée en fonction du débit mesuré par le moyen de mesure 185 du débit et d'une valeur de débit-consigne 187. Si le débit mesuré est inférieur à un débit-consigne 187 prédéterminé, le recirculateur 190 est actionné de manière à combler la différence entre le débit mesuré et le débit-consigne 187 par un débit équivalent de gaz naturel de synthèse.

Dans des modes de réalisation préférentiels, le dispositif 10 comporte un moyen de séparation 145 de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse positionné en aval de la dérivation 140. La mise en œuvre du dispositif 10, soit l'objet de la présente invention, permet d'obtenir du gaz de synthèse proche des spécifications du réseau gazier nécessitant peu d'opérations supplémentaires.

De plus, le dispositif 10 peut ainsi être mis en œuvre pour un domaine de pression compris entre 1 bar et 100 bars et un domaine de températures prédéterminées compris entre 230°C et 700°C.

On observe, sur la figure 2, qui n'est pas à l'échelle, une vue schématique d'un deuxième mode de réalisation du dispositif 20 objet de la présente invention. Ce dispositif 20 de production de gaz de synthèse est similaire au dispositif 10 décrit en regard de la figure 1. Ainsi, les références 205, 210, 215, 220, 225, 227, 230, 235, 240, 250, 255, 260, 262, 270, 275, 280, 285, 287, 290, 905, 910, 915, 920, 925 et 930 du dispositif 20 correspondent respectivement aux références 105, 110, 115, 120, 125, 127, 130, 135, 140, 150, 155, 160, 162, 170, 175, 180, 185, 187, 190, 805, 810, 815, 820, 825 et 830 du dispositif 10.

Le dispositif 20 comporte, de plus, un moyen de séparation 245 de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse positionné en amont de la dérivation 240. Ce moyen de séparation 245 peut être positionné en amont ou en aval du moyen de séparation 225 d'eau.

On observe, sur la figure 3, sous forme d'un logigramme d'étapes, un mode de réalisation particulier du procédé 30 objet de la présente invention. Ce procédé 30 de production de naturel gaz de synthèse comporte :

- une étape 340 de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- une étape 305 de réaction de méthanation comportant :
  - une étape d'entrée 310 dans un réacteur isotherme de méthanation, du syngas issu de l'étape 340 de co-électrolyse, par une conduite d'alimentation de syngas et
  - une étape 315 de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape 320 de séparation d'eau comportant :
  - une étape 325 d'entrée pour gaz naturel de synthèse et
  - une étape 330 de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté,
- une étape 335 de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de sortie de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivé, soit fourni au réacteur,
- préférentiellement, une étape 345 de séparation du dioxyde de carbone contenu dans le gaz naturel de synthèse déshydraté, cet étape 345 de séparation pouvant être réalisée entre l'étape 305 de réaction et l'étape de séparation 320 d'eau ou en aval de l'étape 320 de séparation d'eau et
- préférentiellement, une étape 350 de déviation d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape de méthanation.

Ce procédé 30 est mis en œuvre, par exemple, par un dispositif 10 ou 20 objet de la présente invention et décrit en regard des figures 1 et 2.

On note que les figures 4 à 7 sont le résultat de simulations réalisées pour déterminer l'impact du dispositif et du procédé objet de la présente invention. Ces résultats sont comparés à une simulation d'un cas de recirculation sans déshydratation. L'objectif du dispositif et du procédé objets de la présente invention est également de minimiser les étapes de mise aux spécifications tout en opérant une méthanation mono-étagée à pression modérée et acceptable en terme de coûts. Pour ces mêmes raisons, le SNG est préférentiellement comprimé en fin de chaîne de production après les séparations requises pour l'injection sur le

réseau. Les simulations réalisées et présentées ci-après ont été réalisées à 8 bars et une température de méthanation de 320°C.

Les figures 4 et 5 représentent respectivement l'indice de Wobbe et le PCS du SNG avant la séparation de H_2 pour la configuration de référence avec recirculation du SNG humide, la recirculation du SNG déshydraté et la recirculation du SNG déshydraté et décarbonaté.

Ces résultats sont présentés en fonction du taux de recirculation qui correspond au rapport des débits volumiques aux conditions normales de pression et de température du flux recirculé et du flux de syngas. Pour la « configuration de référence », le flux recirculé est remplacé par un débit de SNG humide équivalent au flux traversant la conduite de déviation.

On observe, sur la figure 4, en ordonnée, l'indice de Wobbe du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif, 10 ou 20, en fonction du taux de recirculation, en abscisse, et de la nature du gaz naturel de synthèse recirculé en entrée du réacteur, 105 ou 205, de méthanation.

On observe, notamment, que la recirculation de gaz naturel de synthèse humide 405 n'a pas d'effet sur l'indice de Wobbe du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif.

On observe, enfin, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté et décarbonaté 415 améliore l'indice de Wobbe du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif, et ce même avec un taux de recirculation inférieur à un.

On observe, de plus, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté 410 améliore d'avantage l'indice de Wobbe du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif.

On observe, sur la figure 5, en ordonnée, le PCS du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif, 10 ou 20, en fonction du taux de recirculation, en abscisse, et de la nature du gaz naturel de synthèse recirculé en entrée du réacteur, 105 ou 205, de méthanation.

On observe, notamment, que la recirculation de gaz naturel de synthèse humide 505 n'a pas d'effet sur le PCS du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif.

On observe, enfin, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté et décarbonaté 515 améliore le PCS du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif, et ce même avec un taux de recirculation inférieur à un.

On observe, de plus, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté 510 améliore d'avantage le PCS du gaz naturel de synthèse produit par le dispositif.

D'après les résultats obtenus en terme d'indice de Wobbe et de PCS, le taux de recirculation du gaz humide, c'est à dire la configuration de référence, n'a aucune incidence sur la qualité du gaz et montre que la séparation du H_2 est indispensable pour atteindre les spécifications d'injection. La recirculation après déshydratation simple ou avec décarbonatation conduit à une augmentation plus ou moins importante de l'indice de Wobbe et du PCS. Ces améliorations pourraient être interprétées comme étant le résultat d'une simple

dilution mais la figure 6 met en exergue une réelle amélioration des équilibres réactionnels avec une baisse drastique du flux molaire de H_2 en sortie de dispositif 10 ou 20.

On observe, sur la figure 6, en ordonnée, le flux molaire relatif de H_2 en sortie du dispositif, 10 ou 20, en fonction du taux de recirculation, en abscisse, et de la nature du gaz naturel de synthèse recirculé en entrée du réacteur, 105 ou 205, de méthanation par rapport à un dispositif à recirculation de gaz naturel de synthèse humide ou sans recirculation.

On observe, notamment, que la recirculation de gaz naturel de synthèse humide 605 n'a pas d'effet sur le flux molaire de H_2 en sortie du dispositif.

On observe, de plus, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté 610 provoque une réduction du flux molaire de H_2 en sortie du dispositif.

On observe, enfin, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté et décarbonaté 615 provoque également une réduction du flux molaire de H_2 en sortie du dispositif.

Malgré la dilution par recirculation, le ratio CO/H_2O après recirculation est conservé en entrée de réacteur par rapport au ratio CO/H_2O initial sans recirculation. Ainsi, le risque lié à une désactivation du catalyseur de méthanation par cokage reste relativement faible. Entre les deux dispositifs, 10 et 20, la décarbonatation en aval de la recirculation du gaz naturel de synthèse paraît d'avantage efficace en termes de réduction molaire du H_2. Ainsi, pour respecter les critères d'injectabilité, un débit de recirculation deux à trois fois plus faible est requis en déshydratation simple comparativement à la solution avec décarbonatation. Pour les conditions opératoires retenues pour la simulation, et lorsque seule la déshydratation est mise en œuvre avant la recirculation, le taux minimum de recirculation nécessaire pour éviter la séparation de H_2 est estimé à 0.4. Lorsque la déshydratation est complétée par une étape de décarbonatation, le taux requis est de l'ordre de 1. Ces taux respectifs permettent effectivement de répondre aux contraintes liées à l'injection mais requièrent toutefois un système interne de refroidissement du réacteur pour conserver l'isothermicité et ne peuvent dans ce cas pas s'appliquer aux technologies à lits fixes non refroidies. Pour ce qui concerne les réacteurs échangeurs, le réacteur à eau bouillante ou à lit fluidisé, cette nouveauté, dans ces conditions d'exploitation, permet de réduire la surface d'échangeur de respectivement 15 % et 5 %.

La figure 7 permet de visualiser l'évolution de l'exothermicité normalisée du réacteur, c'est à dire la chaleur à évacuer par rapport à un cas sans recirculation, en fonction du taux de recirculation pour la configuration de référence et les deux dispositifs, 10 et 20, décrits ci-dessus.

On observe, sur la figure 7, en ordonnée, l'exothermicité du réacteur de méthanation du dispositif, 10 ou 20, en fonction du taux de recirculation, en abscisse, et de la nature du gaz naturel de synthèse recirculé en entrée du réacteur, 105 ou 205, de méthanation.

On observe, notamment, que la recirculation de gaz naturel de synthèse humide 705 réduit l'exothermicité du réacteur de méthanation.

On observe, de plus, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté 710 réduit également l'exothermicité du réacteur de méthanation.

On observe, enfin, que la recirculation de gaz naturel de synthèse déshydraté et décarbonaté 715 réduit également l'exothermicité du réacteur de méthanation.

Il apparaît que l'augmentation du taux de recirculation entraîne une baisse linéaire de l'exothermicité du réacteur. Ici, le SNG recirculé joue le rôle de volant thermique qui est plus marqué en présence de H_2O du fait d'une capacité calorifique plus importante. Le fait d'atteindre un niveau de recirculation correspondant à une température idéale de fonctionnement des dispositifs, 10 et 20, permet de s'affranchir de l'échangeur interne du réacteur et de la séparation de H_2 de mise aux spécifications. Au-delà, le réacteur est allothermique et nécessite donc un appoint de chaleur pour entretenir les réactions.

Les fractions molaires des espèces H_2, CO_2, CO et CH_4 en fonction du taux de recirculation pour les différentes configurations simulées évoluent dans le sens de l'amélioration de la qualité du SNG. Toutefois, la fraction molaire de CO augmente avec le dispositif 10 de recirculation du SNG déshydraté. Pour les conditions opératoires considérées, la valeur consigne n'est cependant jamais dépassée. Dans ce cas, la déshydratation simple conduit à concentrer la teneur en CO_2 en entrée de réacteur et déplace l'équilibre de la réaction WGS vers la production de CO et la consommation de H_2. Pour le dispositif 20, l'extraction de CO_2 intégrée dans la boucle de recirculation permet de favoriser la réaction de WGS vers la production de H_2 qui est ensuite converti en CH_4.

REVENDICATIONS

1. Dispositif (10, 20) de production de gaz naturel de synthèse, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un moyen (805, 905) de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- un réacteur (105, 205) isotherme de méthanation comportant :
  - une entrée (110, 210), pour le syngas produit par le moyen de co-électrolyse, reliée à une conduite (115, 215) d'alimentation de syngas et
  - une sortie (120, 220) pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen (125, 225) de séparation d'eau comportant :
  - une entrée (130, 230) pour gaz naturel de synthèse et
  - une sortie (135, 235) pour gaz naturel de synthèse déshydraté,
- une dérivation (140, 240) d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

2. Dispositif (10) selon la revendication 1, qui comporte un moyen (145) de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse, ce moyen de séparation étant positionné en aval de la dérivation (140).

3. Dispositif (20) selon l'une des revendications 1 ou 2, qui comporte un moyen (245) de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse, ce moyen de séparation étant positionné en amont de la dérivation (240).

4. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 3, qui comporte un moyen (825, 925) de compression, du dioxyde de carbone destiné à être mélangé à l'eau.

5. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 4, qui comporte, en amont de l'entrée du réacteur (105, 205), un moyen (160, 260) de refroidissement du mélange à une température supérieure à la température de rosée du mélange pour éviter toute pré-condensation de l'eau du mélange et inférieure à la température opératoire du réacteur pour permettre le refroidissement du réacteur (105, 205).

6. Dispositif (10, 20) selon la revendication 5, dans lequel le moyen (160, 260) de refroidissement du mélange refroidit ce mélange à une température comprise entre 150°C et 300°C.

7. Dispositif (10, 20) selon la revendication 6, dans lequel le moyen (160, 260) de refroidissement du mélange refroidit ce mélange à une température supérieure à 230°C et inférieure à la température de fonctionnement du réacteur (105, 205).

8. Dispositif (10, 20) selon la revendication 7, qui comporte une conduite (170, 270) de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation, comportant :

- une entrée (175, 275) positionnée entre la sortie du réacteur (105, 205) et le moyen (125, 225) de séparation d'eau et
- une sortie (180, 280) positionnée en amont de l'entrée du réacteur et en aval du moyen (160, 260) de refroidissement.

9. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 8, qui comporte :

- un capteur (150, 250) d'une température à l'intérieur ou en sortie du réacteur (105, 205) et
- un recirculateur (155, 255), de produits chauds de réactions de méthanation entrés dans la dérivation (140, 240), commandé en fonction d'une valeur de la température captée.

10. Dispositif (10, 20) selon la revendication 9, qui comporte :

- un moyen de mesure (185, 285) du débit du syngas en aval du lieu du mélange et en amont du réacteur de méthanation (105, 205) et
- un recirculateur (190, 290), du gaz naturel entré dans la conduite (170, 270) de déviation, commandé en fonction du débit de syngas mesuré.

11. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 10, qui comporte :

- un moyen (810, 910) d'injection d'un gaz de balayage pour balayer une anode du moyen (805, 905) de co-électrolyse et
- un moyen (815, 915) de séparation d'eau de produits de la co-électrolyse,
- un moyen (820, 920) de récupération de dioxygène ou d'air enrichi en dioxygène en sortie du moyen de séparation.

12. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le moyen (125, 225) de séparation est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température comprise entre -5°C et +60°C.

13. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le moyen de séparation (125, 225) d'eau est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température inférieure à la température de rosée aux conditions de fonctionnement du réacteur.

14. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel le réacteur (105) isotherme est un réacteur à lit fluidisé.

15. Dispositif (10, 20) selon la revendication 14, qui comporte au moins une surface (106) d'échange thermique positionnée dans le lit fluidisé.

16. Procédé (30) de production de gaz naturel de synthèse, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape (340) de co-électrolyse à haute température d'un mélange de dioxyde de carbone et d'eau pour produire un syngas comportant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dihydrogène,
- une étape (305) de réaction de méthanation comportant :
    - une étape d'entrée (310) dans un réacteur isotherme de méthanation, du syngas issu de l'étape de co-électrolyse, par une conduite d'alimentation de syngas et
    - une étape (315) de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape (320) de séparation d'eau comportant :
    - une étape (325) d'entrée pour gaz naturel de synthèse et
    - une étape (330) de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une étape (335) de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

17. Procédé (30) selon la revendication 16, qui comporte une étape (340) de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape (320) de séparation.

18. Procédé (30) selon l'une des revendications 16 ou 17, qui comporte une étape de dérivation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape (305) de méthanation.

Figure 1

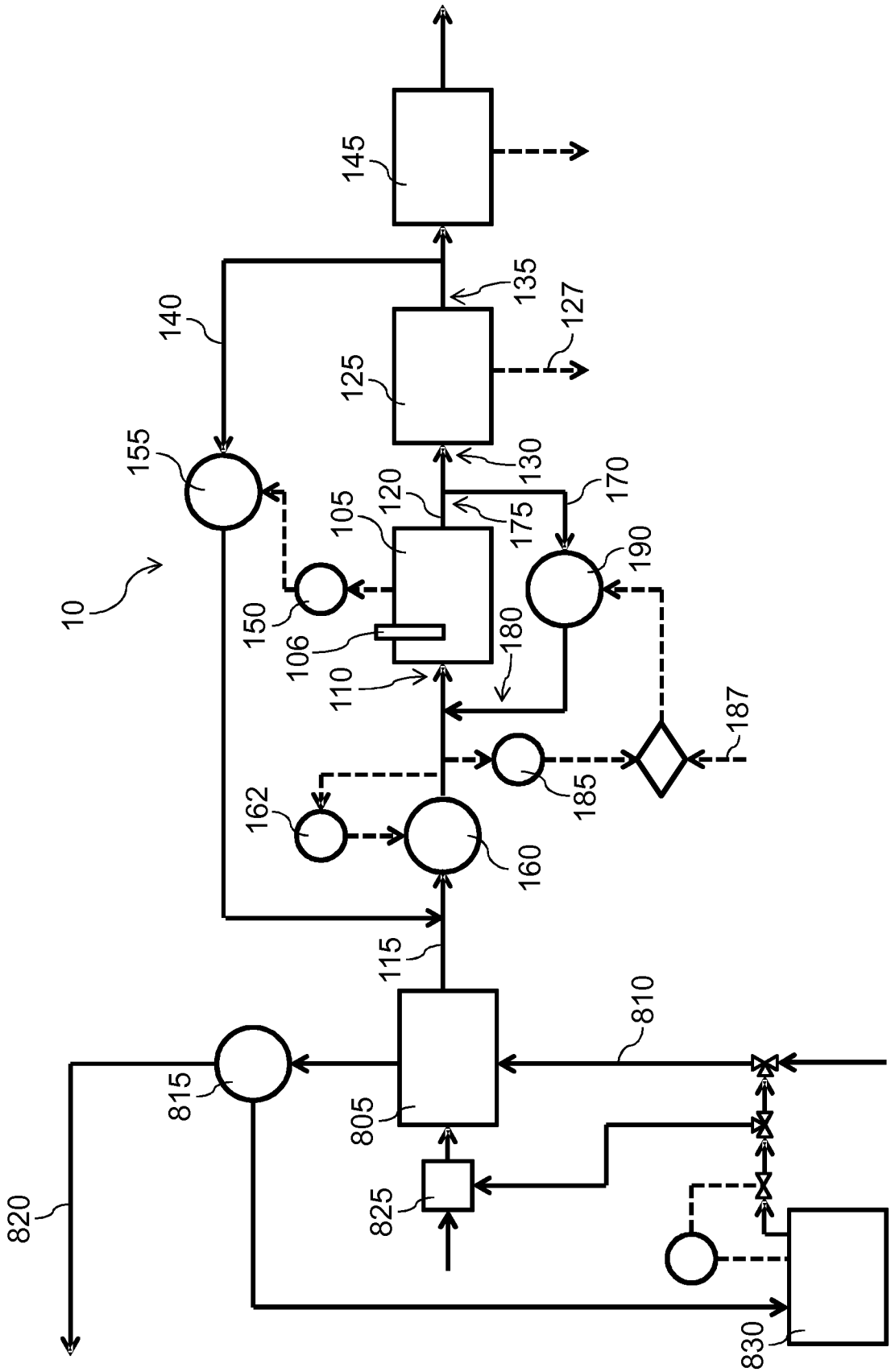
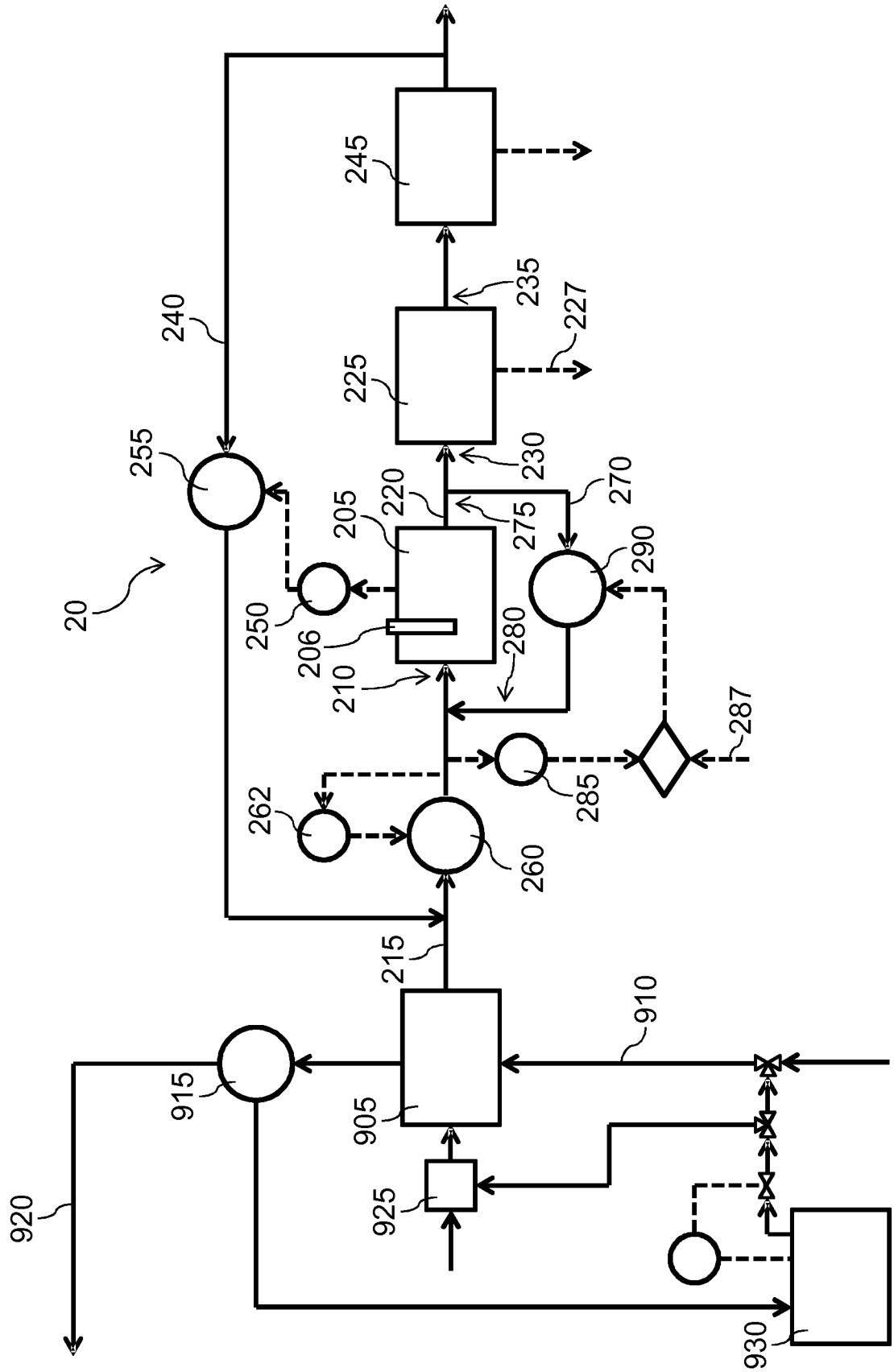

145
140
135
127
125
155
130
170
120
105
175
190
10
150
106
180
110
187
185
162
160
115
810
815
805
820
825
830

Figure 2


245
235
227
240
225
255
230
270
220
205
275
290
20
250
206
280
210
287
285
262
260
215
910
915
905
925
920
930

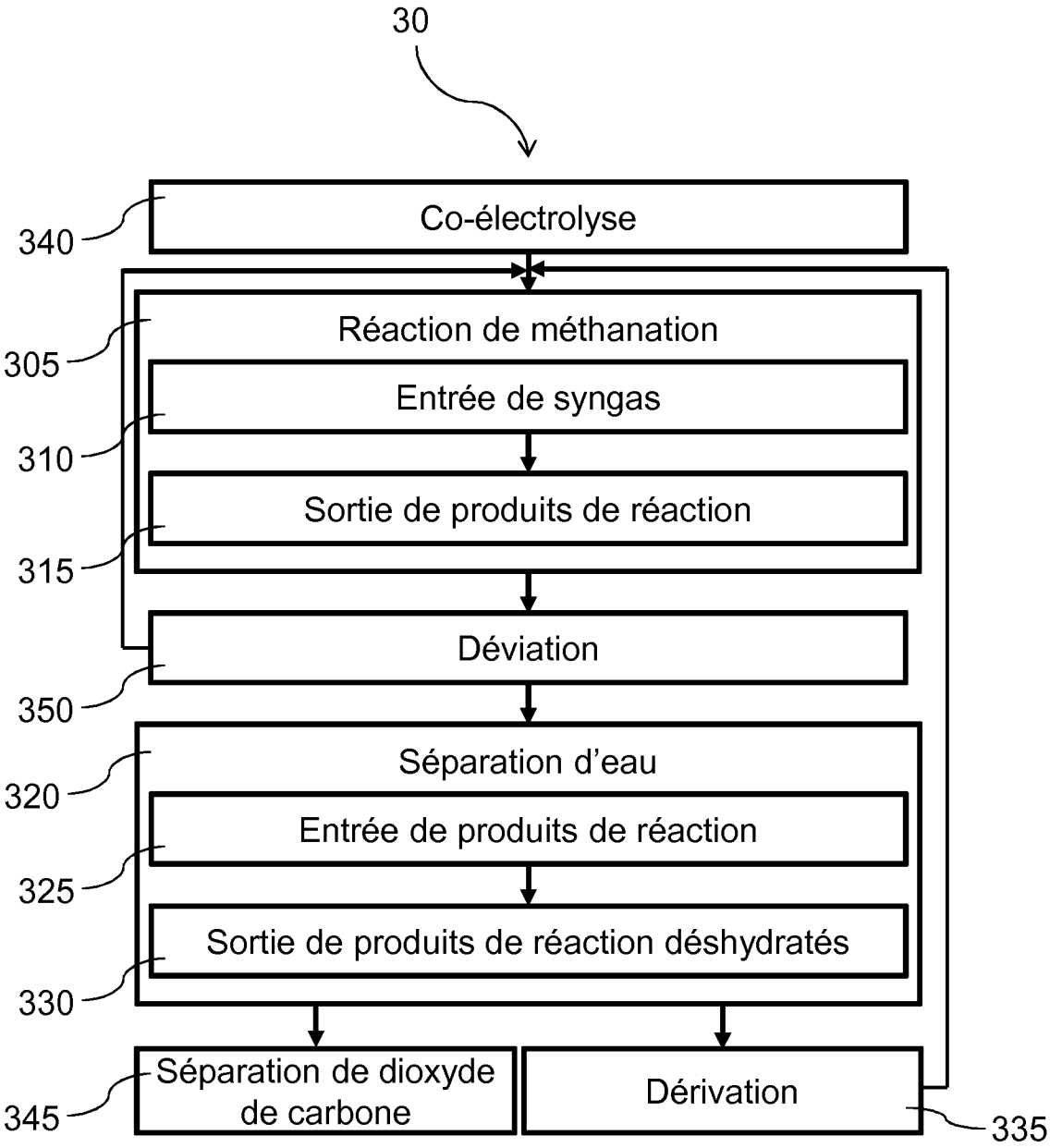

30
Co-électrolyse
340
Réaction de méthanation
305
Entrée de syngas
310
Sortie de produits de réaction
315
Déviation
350
Séparation d'eau
320
Entrée de produits de réaction
325
Sortie de produits de réaction déshydratés
330
Séparation de dioxyde de carbone
345
Dérivation
335

Figure 3

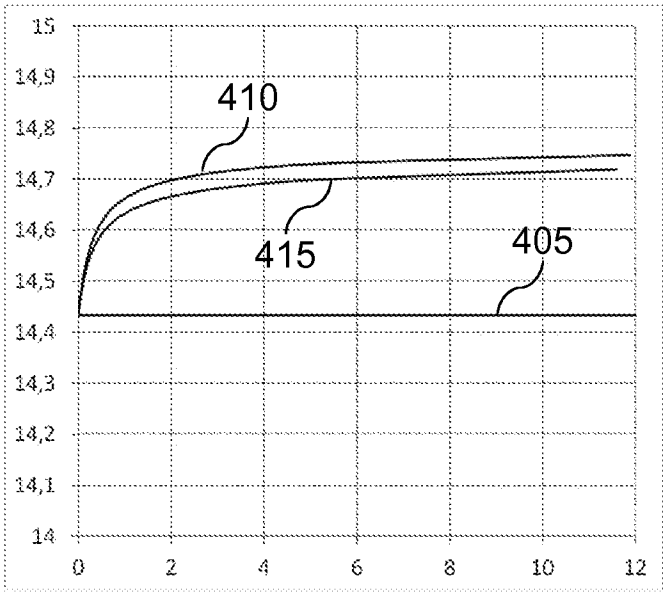


Figure 4

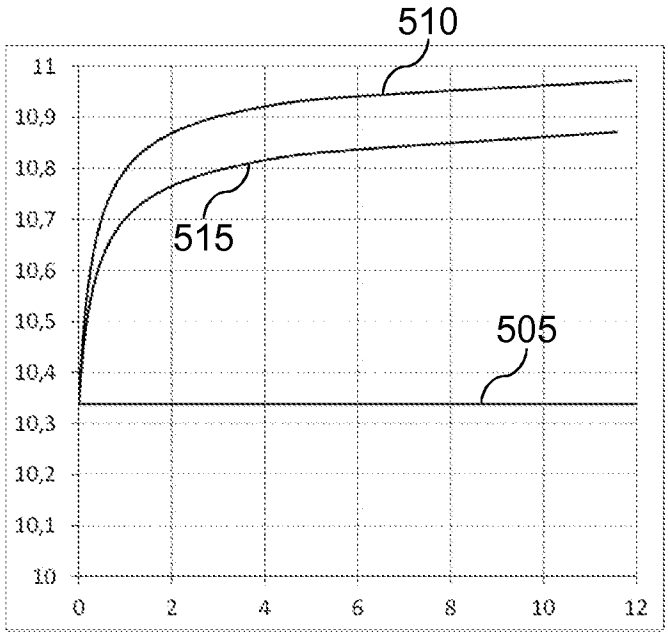


Figure 5

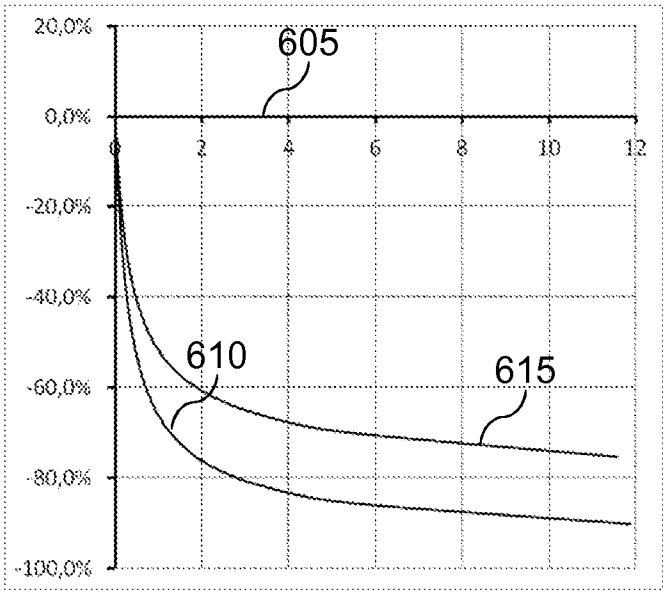


Figure 6

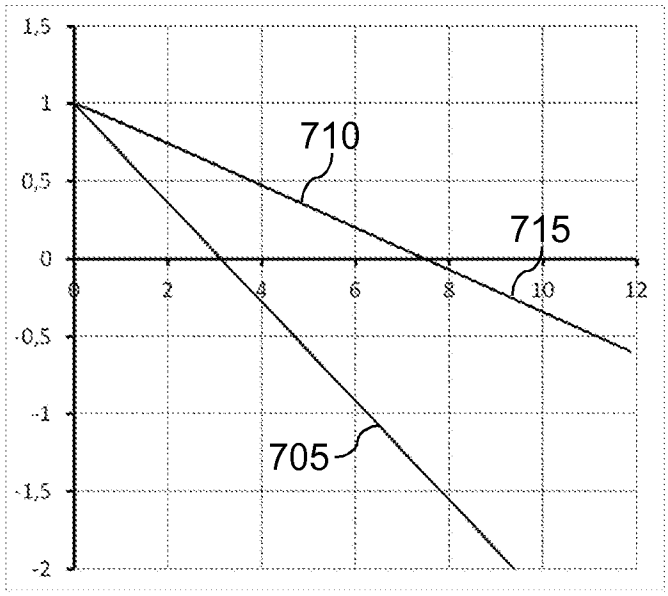


Figure 7

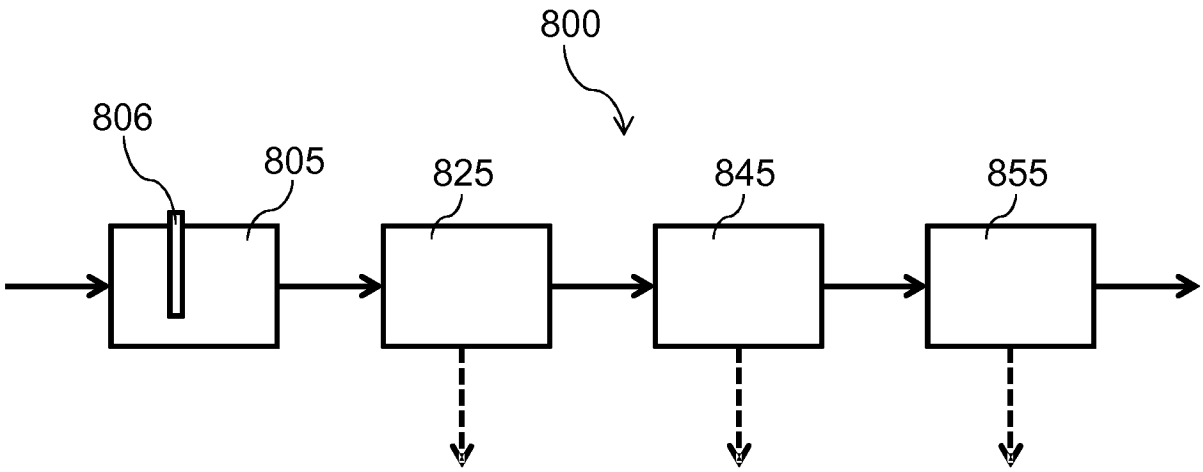


Figure 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L3/08 C10L3/10 C25B1/00
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)
C10L C25B

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.
X	US 2013/317126 A1 (ABBOTT PETER EDWARD JAMES [GB] ET AL) 28 November 2013 (2013-11-28) paragraph [0031]; figure 1	1-18
X	US 2009/247653 A1 (RAVIKUMAR RAVI [US] ET AL) 1 October 2009 (2009-10-01) paragraph [0018] - paragraph [0019]; figure 2	1-18
X	US 3 967 936 A (TAJBL DANIEL G ET AL) 6 July 1976 (1976-07-06) column 4, line 15 - column 5, line 6; figure 1	1-18
A	WO 2015/063411 A1 (GDF SUEZ [FR]) 7 May 2015 (2015-05-07) figure 1	2,3,17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
28 September 2016	06/10/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Engelen, Karen

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051793

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 467 834 A1 (CONOCO INC [US]) 30 April 1981 (1981-04-30) figure 1	8,18
A	EP 2 110 425 A1 (METHANOL CASALE SA [CH]) 21 October 2009 (2009-10-21) figure 1	8,18
A	WO 2015/082130 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 11 June 2015 (2015-06-11) claim 1	1,16

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/051793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013317126 A1	28-11-2013	AU 2011327937 A1	30-05-2013
		CA 2815704 A1	18-05-2012
		CN 103380199 A	30-10-2013
		GB 2499742 A	28-08-2013
		KR 20130102621 A	17-09-2013
		US 2013317126 A1	28-11-2013
		WO 2012063034 A2	18-05-2012
US 2009247653 A1	01-10-2009	CA 2644457 A1	18-10-2007
		US 2009247653 A1	01-10-2009
		WO 2007117597 A2	18-10-2007
US 3967936 A	06-07-1976	NONE	
WO 2015063411 A1	07-05-2015	CA 2928996 A1	07-05-2015
		EP 3063255 A1	07-09-2016
		FR 3012468 A1	01-05-2015
		KR 20160082246 A	08-07-2016
		US 2016257897 A1	08-09-2016
		WO 2015063411 A1	07-05-2015
FR 2467834 A1	30-04-1981	DE 3032123 A1	30-04-1981
		FR 2467834 A1	30-04-1981
		GB 2060686 A	07-05-1981
		IT 1133885 B	24-07-1986
EP 2110425 A1	21-10-2009	AT 517971 T	15-08-2011
		CN 101560423 A	21-10-2009
		CN 105018166 A	04-11-2015
		DK 2110425 T3	31-10-2011
		EP 2110425 A1	21-10-2009
		RU 2009114209 A	20-10-2010
		UA 101947 C2	27-05-2013
		US 2009264542 A1	22-10-2009
		US 2012017508 A1	26-01-2012
		US 2013046031 A1	21-02-2013
		US 2015307797 A1	29-10-2015
WO 2015082130 A1	11-06-2015	EP 3077575 A1	12-10-2016
		FR 3014451 A1	12-06-2015
		WO 2015082130 A1	11-06-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/051793

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10L3/08 C10L3/10 C25B1/00
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)
C10L C25B

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
X	US 2013/317126 A1 (ABBOTT PETER EDWARD JAMES [GB] ET AL) 28 novembre 2013 (2013-11-28) alinéa [0031]; figure 1	1-18
X	US 2009/247653 A1 (RAVIKUMAR RAVI [US] ET AL) 1 octobre 2009 (2009-10-01) alinéa [0018] - alinéa [0019]; figure 2	1-18
X	US 3 967 936 A (TAJBL DANIEL G ET AL) 6 juillet 1976 (1976-07-06) colonne 4, ligne 15 - colonne 5, ligne 6; figure 1	1-18
A	WO 2015/063411 A1 (GDF SUEZ [FR]) 7 mai 2015 (2015-05-07) figure 1	2,3,17

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 septembre 2016	06/10/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Engelen, Karen

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 467 834 A1 (CONOCO INC [US]) 30 avril 1981 (1981-04-30) figure 1	8,18
A	EP 2 110 425 A1 (METHANOL CASALE SA [CH]) 21 octobre 2009 (2009-10-21) figure 1	8,18
A	WO 2015/082130 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 11 juin 2015 (2015-06-11) revendication 1	1,16

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/051793

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013317126 A1	28-11-2013	AU 2011327937 A1	30-05-2013
		CA 2815704 A1	18-05-2012
		CN 103380199 A	30-10-2013
		GB 2499742 A	28-08-2013
		KR 20130102621 A	17-09-2013
		US 2013317126 A1	28-11-2013
		WO 2012063034 A2	18-05-2012
US 2009247653 A1	01-10-2009	CA 2644457 A1	18-10-2007
		US 2009247653 A1	01-10-2009
		WO 2007117597 A2	18-10-2007
US 3967936 A	06-07-1976	AUCUN	
WO 2015063411 A1	07-05-2015	CA 2928996 A1	07-05-2015
		EP 3063255 A1	07-09-2016
		FR 3012468 A1	01-05-2015
		KR 20160082246 A	08-07-2016
		US 2016257897 A1	08-09-2016
		WO 2015063411 A1	07-05-2015
FR 2467834 A1	30-04-1981	DE 3032123 A1	30-04-1981
		FR 2467834 A1	30-04-1981
		GB 2060686 A	07-05-1981
		IT 1133885 B	24-07-1986
EP 2110425 A1	21-10-2009	AT 517971 T	15-08-2011
		CN 101560423 A	21-10-2009
		CN 105018166 A	04-11-2015
		DK 2110425 T3	31-10-2011
		EP 2110425 A1	21-10-2009
		RU 2009114209 A	20-10-2010
		UA 101947 C2	27-05-2013
		US 2009264542 A1	22-10-2009
		US 2012017508 A1	26-01-2012
		US 2013046031 A1	21-02-2013
		US 2015307797 A1	29-10-2015
WO 2015082130 A1	11-06-2015	EP 3077575 A1	12-10-2016
		FR 3014451 A1	12-06-2015
		WO 2015082130 A1	11-06-2015