(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 142 477**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 12358**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 C 1/04*** *(2023.01), C 10 G 2/00, C 10 L 1/04, F 23 C 9/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 25.11.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 31.05.24 Bulletin 24/22.

(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) :** *IFP Energies nouvelles EPIC* — FR.

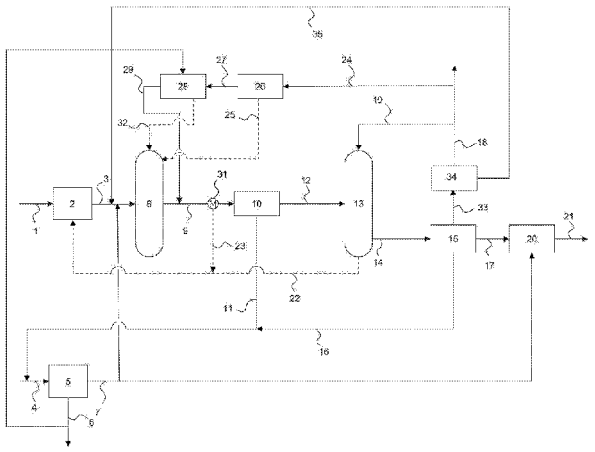
(72) **Inventeur(s) :** LAROCHE Catherine, JOLY Jean-François, DEHLINGER Marie et HERAUD Jean-Philippe.

(73) **Titulaire(s) :** IFP Energies nouvelles EPIC.

(54) **Procédé de production de carburants de synthèse à partir de CO2 avec oxycombustion partielle de sous-produits et séparation de CO2.**

(57) Dispositif/procédé de captage/conversion de CO2, comprenant/utilisant une unité de captage de CO2 (2) produisant du CO2 (3), une unité d'électrolyse d'eau (5) convertissant de l'eau (4) en oxygène (6) et hydrogène (7), une unité RWGS (8) traitant le CO2 avec l'hydrogène et produisant un gaz RWGS (9) enrichi en CO et eau, une unité FT (13) convertissant le gaz RWGS et produisant un effluent FT (14), une première unité de séparation (15) traitant l'effluent FT et produisant un effluent hydrocarboné (17) et un effluent gazeux (33), une deuxième unité de séparation (34) séparant l'effluent gazeux en un gaz appauvri en CO2 (18) et un gaz riche en CO2 (35) envoyé dans l'unité RWGS, une unité d'oxycombustion partielle (28) oxydant le gaz appauvri en CO2 et produisant du CO envoyé dans l'unité FT, une unité à l'hydrogène (20) traitant l'effluent hydrocarboné pour produire des coupes hydrocarbonées (21).

Figure 1 à publier



FR 3 142 477 - A1

Description

Titre de l'invention : Production de carburants de synthèse à partir de CO_2 avec oxycombustion partielle de sous-produits et séparation de CO_2

Domaine technique

[0001] La présente invention porte sur la production de carburants de synthèse, à savoir de l'essence, du kérosène, du gazole, et/ou d'autres produits hydrocarbonés, tels du naphta, ou des bases lubrifiantes, de très haute qualité (essentiellement dépourvus de soufre, d'aromatiques, d'azote). Plus particulièrement, un objet de la présente invention est de produire des carburants de synthèse à partir de dioxyde de carbone (CO_2) et d'hydrogène (H_2).

[0002] Le captage et la conversion du dioxyde de carbone en base carburant selon l'invention comprend deux étapes successives : la conversion du dioxyde de carbone et de l'hydrogène en gaz de synthèse composé majoritairement de $CO+H_2$, puis la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch (FT). Les propriétés des produits issus du procédé Fischer-Tropsch peuvent être ajustées par des opérations de post-traitement adaptées pour obtenir les spécifications carburants désirées.

Technique antérieure

[0003] L'utilisation du procédé de conversion du gaz à l'eau inversée (« Reverse Water-Gas Shift » ou « RWGS » selon la terminologie anglo-saxonne) pour convertir un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène en gaz de synthèse $CO+H_2$ est connue de l'homme du métier depuis très longtemps. Il en est de même pour le procédé de synthèse Fischer-Tropsch qui permet de convertir ledit gaz de synthèse en un mélange de paraffines, et/ou d'oléfines selon le catalyseur et les conditions opératoires. Dans le cas où des paraffines sont produites, il est préférable d'en améliorer certaines propriétés pour les rendre utilisables pour les applications de transport.

[0004] Des enchainements d'opérations unitaires ont fait l'objet de demandes de brevets, ces enchainements d'opérations unitaires visent à convertir du dioxyde de carbone en base pour carburants, souvent connus sous le terme de e-fuels.

[0005] On peut par exemple citer la demande de brevet US2010/0280135 A1 qui décrit un procédé de synthèse renouvelable Fischer-Tropsch qui permet de produire des hydrocarbures et des alcools à partir de l'énergie éolienne, de dioxyde de carbone résiduel et d'eau. Le procédé comprend les opérations unitaires suivantes : électrolyse de l'eau pour produire de l'hydrogène et de l'oxygène, un réacteur RWGS pour la production de gaz de synthèse, une synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur multitubulaire à haute

température. Diverses options de recyclage sont décrites (e.g. recycle après séparation du dioxyde de carbone non converti de la RWGS, recycle du dioxyde de carbone ex-FT vers RWGS, recycle de H_2 et CO non converti ex-FT vers FT).

[0006] En revanche, la demande de brevet US2010/0280135 A1 ne mentionne pas la possibilité de faire une intégration avantageuse des opérations unitaires avec un procédé de captage de dioxyde de carbone. Il n'est pas non plus fait mention d'une intégration thermique entre les différentes sources de calories générées par les opérations unitaires.

[0007] La demande de brevet US2007/0244208 A1 concerne un procédé de production de carburant à indice d'octane élevé à partir de dioxyde de carbone et d'eau. La matière première est le dioxyde de carbone industriel et l'eau. Le produit final peut être une essence à indice d'octane élevé, du gazole à haut indice de cétane ou d'autres mélanges d'hydrocarbures liquides convenant à l'entraînement de moteurs à combustion conventionnels ou des hydrocarbures adaptés à un traitement industriel ultérieur ou à une utilisation commerciale. Des produits, tels que l'éther diméthylique ou le méthanol peuvent également être retirés de la ligne de production. La chaleur générée par les réactions exothermiques dans le processus est entièrement utilisée, de même que la chaleur générée par le processus de production, tout comme la chaleur produite par le retraitement des hydrocarbures qui ne conviennent pas au carburant liquide.

[0008] En revanche, le brevet US2007/0244208 A1 ne mentionne pas la possibilité de faire une intégration avantageuse des opérations unitaires avec un procédé de captage de dioxyde de carbone. Il n'est pas non plus fait mention de recycle depuis le réacteur Fischer-Tropsch pour maximiser la production de carburants.

[0009] La demande de brevet US2012/0079767 A1 décrit un procédé et système pour produire du gaz de synthèse en combinant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone provenant de sources séparées tout en contrôlant le rapport molaire (H_2/CO) du gaz de synthèse produit. L'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau. Le monoxyde de carbone est produit en faisant réagir du dioxyde de carbone capturé dans les gaz d'échappement des moteurs à combustion fixes, avec l'hydrogène dans un réacteur RWGS. Les carburants hydrocarbonés sont produits à partir du gaz de synthèse par la synthèse Fischer-Tropsch.

[0010] En revanche, la demande de brevet US2012/0079767 A1 ne mentionne pas la possibilité de faire une intégration avantageuse des opérations unitaires avec un procédé de captage de dioxyde de carbone. Il n'est pas non plus fait mention de recycle depuis le réacteur Fischer-Tropsch pour maximiser la production de carburants.

[0011] La demande de brevet US2007/0142481 A1 décrit un procédé de synthèse d'hydrocarbures comprenant l'introduction d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans un premier étage de réaction Fischer-Tropsch permettant à l'hydrogène et au monoxyde de carbone de réagir partiellement de manière catalytique pour former des

hydrocarbures. Au moins une partie d'un gaz de queue qui comprend de l'hydrogène et du monoxyde de carbone n'ayant pas réagi, obtenu à partir de la première étape de réaction, est introduite dans une seconde étape de réaction Fischer-Tropsch qui est une étape de réaction Fischer-Tropsch catalytique à haute température à deux phases. L'hydrogène et le monoxyde de carbone peuvent au moins partiellement réagir catalytiquement dans la deuxième étape de réaction pour former des hydrocarbures gazeux. Cette demande de brevet est caractérisée par la présence de deux réacteurs Fischer-Tropsch en série, le deuxième traite le gaz de synthèse non converti du premier. Il n'y a pas de recycle du dioxyde de carbone ni de recycle de l'eau.

[0012] Ainsi l'analyse de l'art antérieur met en évidence que l'enchainement d'opérations unitaires de RWGS et Fischer-Tropsch permet de produire des bases synthétiques pour carburants à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène, ledit hydrogène pouvant dans certains cas être produit par électrolyse de l'eau avec une source d'électricité telle que le solaire ou l'éolien.

[0013] En revanche, ces documents ne donnent pas d'éléments relatifs à la possibilité d'intégrer avec un résultat positif inattendu des opérations unitaires avec le procédé de captage de dioxyde de carbone qui fournit la matière première contenant la source de carbone pour produire les carburants.

Résumé de l'invention

[0014] Dans le contexte précédemment décrit, un premier objet de la présente description est de surmonter les problèmes de l'art antérieur et de capter et valoriser le dioxyde de carbone sous forme de carburants de synthèse utilisables pour les applications de transport.

[0015] L'invention concerne le captage et la conversion du dioxyde de carbone, de façon à produire un gaz de synthèse $CO+H_2$, et en la conversion dudit gaz de synthèse en hydrocarbures de synthèse par la réaction de Fischer-Tropsch. Les caractéristiques des effluents issus de la synthèse Fischer-Tropsch peuvent ensuite être ajustées par un procédé de post-traitement (« upgrading » selon la terminologie anglo-saxonne ; connu de l'homme du métier) pour qu'ils soient compatibles avec l'usage pour carburants terrestres, aériens et maritimes. Les gaz produits en sortie du réacteur Fischer-Tropsch peuvent également être valorisés en méthane synthétique (e-méthane), gaz naturel synthétique SNG (e-SNG) ou GPL (e-GPL).

[0016] Spécifiquement, la présente invention concerne un dispositif et un procédé de production de carburants de synthèse à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène, permettant une production améliorée de produits d'intérêt. Avantageusement, le procédé permet également, par une intégration thermique originale, de minimiser les besoins énergétiques pour la production desdits carburants.

[0017] La présente invention repose sur la présence d'une unité d'oxycombustion partielle (dite « POX » pour Oxydation Partielle qui s'effectue à l'oxygène pur en sous stœchiométrie pour produire un mélange H_2/CO). Avantageusement, l'effluent gazeux est renvoyé à l'entrée de l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch, permettant de valoriser du CO supplémentaire dans l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch.

[0018] L'invention repose également sur la présence d'une unité de séparation du dioxyde de carbone contenu dans l'effluent gazeux issu de la section réactionnelle Fischer-Tropsh, le dioxyde de carbone séparé de cet effluent gazeux est recyclé à l'entrée de l'unité réactionnelle de RWGS. Ainsi l'effluent gazeux qui peut être envoyé à l'unité d'oxycombustion partielle ne contient essentiellement plus de dioxyde de carbone.

[0019] Avantageusement, une intégration énergétique additionnelle du procédé permet d'utiliser le dégagement de chaleur généré dans l'unité d'oxycombustion partielle pour apporter des calories vers d'autres unités du procédé, telles que l'unité réactionnelle de RWGS et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone, ce qui limite l'apport externe en calories nécessaire.

[0020] L'intégration énergétique du procédé permet également de produire de l'électricité à partir de la récupération de chaleur. Cette chaleur convertie en électricité permet d'apporter de l'énergie à la fois pour l'électrolyse de l'eau et/ou pour le réacteur de RWGS et/ou l'unité de captage qui permet de convertir le dioxyde de carbone et l'hydrogène en gaz de synthèse.

[0021] Avantageusement, de l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau peut être utilisé pour la conversion du dioxyde de carbone, la synthèse Fischer-Tropsch et le post-traitement. Préférablement, l'hydrogène nécessaire dans le procédé est intégralement fourni par une unité d'électrolyse de l'eau. Ainsi le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'apport d'hydrogène externe, par exemple produit par vaporeformage de gaz naturel. L'électrolyseur fonctionnera avec de préférence une électricité bas carbone, ce qui contribuera au caractère renouvelable des carburants et gaz produits. En outre, l'eau utilisée pour la production d'hydrogène peut provenir au moins en partie du recyclage de l'eau produite dans les différentes étapes du procédé, ce qui présente l'avantage de limiter l'apport extérieur en eau.

[0022] Avantageusement, l'oxygène produit par l'électrolyse de l'eau peut alimenter la section d'oxycombustion partielle.

[0023] Selon un premier aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un dispositif de captage et de conversion d'une charge contenant du dioxyde de carbone, comprenant les unités suivantes :

- une unité de captage de dioxyde de carbone de la charge mettant par exemple en œuvre au moins un solvant à base d'amines, au moins un solvant physique tel que par exemple à base de diméthyléther de polyéthylèneglycol, et/ou un équipement

d'adsorption physique opérée par adsorption à température alternée, et étant adaptée pour produire un effluent riche en dioxyde de carbone ;
- une unité d'électrolyse de l'eau adaptée pour convertir de l'eau pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène ;
- une unité réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS adaptée pour traiter l'effluent riche en dioxyde de carbone avec l'hydrogène et produire un gaz de RWGS enrichi en monoxyde de carbone et en eau ;
- une unité réactionnelle Fischer-Tropsch adaptée pour : convertir le gaz de RWGS et produire un effluent FT, et générer optionnellement une première vapeur d'eau, générée par exemple par la vaporisation d'eau dans un échangeur situé à l'intérieur de l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch, pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone ;
- une première unité de séparation adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent FT et produire : un effluent hydrocarboné, un premier effluent d'eau optionnellement recyclé au moins en partie à l'entrée de l'unité d'électrolyse de l'eau, et un premier effluent gazeux ;
- une deuxième unité de séparation adaptée pour traiter le premier effluent gazeux, produire un effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone optionnellement recyclé en partie dans l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch, et envoyer au moins en partie un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone dans l'unité réactionnelle de RWGS ;
- une unité réactionnelle d'oxycombustion partielle adaptée pour oxyder partiellement au moins une partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone, produire un effluent d'oxycombustion comprenant du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et de l'eau, et envoyer l'effluent d'oxycombustion dans l'unité réactionnelle de Fischer-Trospch ; et
- une unité réactionnelle à l'hydrogène (unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation) adaptée pour traiter l'effluent hydrocarboné et produire au moins une coupe hydrocarbonée, par exemple aux spécifications pour les applications de transport.

[0024] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle est adaptée pour produire de la chaleur utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone (via une ligne d'alimentation), par exemple par échange de chaleur pour chauffer l'effluent riche en dioxyde de carbone et/ou l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone et/ou l'hydrogène, ou par intégration de la section réactionnelle de l'unité réactionnelle de RWGS au sein de la chambre de l'unité d'oxycombustion partielle.

[0025] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une partie de l'hydrogène est apportée en aval de l'unité réactionnelle de RWGS et en amont de l'unité réactionnelle Fischer-

Tropsch.

[0026] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, un échange thermique charge/effluent permet d'utiliser la chaleur disponible dans l'effluent de RWGS pour préchauffer les gaz entrant dans l'unité réactionnelle de RWGS (gaz riches en CO_2 et H_2).

[0027] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend un premier échangeur de chaleur adapté pour générer une deuxième vapeur d'eau par échange thermique entre de l'eau et le gaz de RWGS qui peut être utilisé par exemple pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone.

[0028] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend une première turbine pour traiter au moins une partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone séparé par la première unité de séparation pour produire de l'électricité.

[0029] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une deuxième turbine est adaptée pour traiter au moins en partie la première vapeur d'eau et/ou la deuxième vapeur d'eau pour produire de l'électricité.

[0030] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'électricité est utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone et/ou l'unité d'électrolyse de l'eau.

[0031] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'électricité est utilisée pour apporter des calories à la section de régénération de l'unité de captage de dioxyde de carbone.

[0032] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'électrolyse de l'eau traite de l'eau provenant d'une ligne d'appoint et/ou du gaz de RWGS et/ou de l'effluent FT.

[0033] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'eau du gaz de RWGS est au moins en partie ou sensiblement totalement séparée par une troisième unité de séparation pour être envoyée dans l'unité d'électrolyse de l'eau.

[0034] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent riche en dioxyde de carbone et/ou l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone sont purifiés, séparément ou après mélange, avant d'être introduits dans l'unité réactionnelle de RWGS. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de RWGS est purifié avant d'être introduit dans l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch, en amont ou en aval de la troisième unité de séparation. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier effluent d'eau est purifié avant d'être introduit dans l'unité d'électrolyse de l'eau. Les étapes de purification des effluents visent à éliminer au moins partiellement les composés soufrés, azotés, des halogènes, métaux lourds et métaux de transition. Les principales technologies de purification des gaz sont : adsorption, absorption, réactions catalytiques.

[0035] Selon un deuxième aspect, les objets précités, ainsi que d'autres avantages, sont obtenus par un procédé de captage et de conversion du dioxyde de carbone, comprenant les étapes suivantes :

- traiter la charge dans une unité de captage de dioxyde de carbone pour produire un

effluent riche en dioxyde de carbone ;
- convertir de l'eau dans une unité d'électrolyse de l'eau pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène ;
- traiter l'effluent riche en dioxyde de carbone avec l'hydrogène dans une unité réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS pour produire un gaz de RWGS enrichi en CO et en eau ;
- convertir le gaz de RWGS dans une unité réactionnelle Fischer-Tropsch pour produire un effluent FT ;
- optionnellement générer une première vapeur d'eau dans l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone ;
- traiter l'effluent FT dans une première unité de séparation pour produire au moins un effluent hydrocarboné, un premier effluent d'eau et un premier effluent gazeux ;
- traiter le premier effluent gazeux dans une deuxième unité de séparation pour produire un effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone et un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone qui est recyclé à l'entrée de la section de RWGS ;
- oxyder partiellement au moins une partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone après détente optionnelle dans une turbine, dans une unité réactionnelle d'oxycombustion partielle pour produire un effluent d'oxycombustion comprenant du monoxyde de carbone et de l'eau ;
- envoyer l'effluent d'oxycombustion dans l'unité réactionnelle FT ; et
- traiter l'effluent hydrocarboné dans une unité réactionnelle à l'hydrogène pour produire au moins une coupe hydrocarbonée, par exemple aux spécifications requises pour les applications de transport.

[0036] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle de RWGS comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 700°C et 1200°C, préférentiellement comprise entre 800°C et 1100°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 850°C et 1050°C ;
- pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 3,5 MPa ;
- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 5000 NL/kg_{cata}/h et 40000 NL/kg_{cata}/h ;
- catalyseur comprenant un métal ou une combinaison de métaux choisis parmi le groupe consistant en les éléments Ni, Cu, Fe, Co, Pt, Pd, Ru, Ag et Au. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur pour la réaction de RWGS comprend un support, par exemple à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-silicée.

[0037] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle FT comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 170°C et 280°C, de préférence entre 190°C et 260°C et préférentiellement entre 210°C et 240°C ;
- pression absolue comprise entre 1,0 MPa et 6,0 MPa, de préférence entre 1,5 MPa et 3,5 MPa et préférentiellement entre 2,0 MPa et 3,0 MPa ;
- catalyseur comprenant du cobalt ou du fer, de manière préférée du cobalt, le catalyseur comprenant optionnellement un support, par exemple à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-silicée ou de titane.

[0038] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 9MPa, de préférence entre 1 MPa et 4 MPa ;
- température comprise entre 600°C et 2000°C, de préférence entre 800°C et 1700°C et de manière préférée entre 1100°C et 1500°C.

[0039] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la deuxième unité de séparation est une unité de séparation de dioxyde de carbone par membrane et/ou par absorption dans un solvant et/ou par adsorption sur un solide.

[0040] Des modes de réalisation du dispositif et du procédé selon les aspects précités ainsi que d'autres caractéristiques et avantages vont apparaître à la lecture de la description qui suit, donnée à titre uniquement illustratif et non limitatif, et en référence au dessin suivant.

Liste des figures

[0041] La [Fig.1] montre une représentation schématique d'un dispositif selon la présente invention dans laquelle l'effluent d'oxycombustion est notamment envoyé dans l'unité réactionnelle FT.

Description des modes de réalisation

[0042] Des modes de réalisation du dispositif selon le premier aspect et du procédé selon le deuxième aspect vont maintenant être décrits en détail. Dans la description détaillée suivante, de nombreux détails spécifiques sont exposés afin de fournir une compréhension plus approfondie du dispositif. Cependant, il apparaîtra à l'homme du métier que le dispositif peut être mis en œuvre sans ces détails spécifiques. Dans d'autres cas, des caractéristiques bien connues n'ont pas été décrites en détail pour éviter de compliquer inutilement la description.

[0043] Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments non récités. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ». En outre, dans la présente description, un effluent

comprenant essentiellement ou uniquement un composé A correspond à un effluent comprenant au moins 95% en poids, préférablement au moins 98% en poids, très préférablement au moins 99% en poids, de composé A.

[0044] Dans la présente description, le terme « solvant physique » est synonyme de (signifie la même chose que) solvant formant des liaisons faibles (e.g. liaison hydrogène, liaison de van der Waals) avec le soluté, solvant ne formant pas de liaison forte (e.g. liaison covalente, liaison ionique) avec le soluté.

[0045] La présente invention peut se définir comme un dispositif et un procédé comprenant un enchainement d'opérations unitaires permettant de produire des hydrocarbures de synthèse, tels que des carburants de synthèse, par exemple de l'essence, du kérosène, du gazole et/ou du naphta ou des bases lubrifiantes, préférablement de très haute qualité à partir de dioxyde de carbone issu d'une unité de captage.

[0046] Le dispositif et le procédé selon l'invention sont notamment caractérisés en ce qu'ils comprennent et utilisent des unités de captage de dioxyde de carbone, de conversion du gaz à l'eau inversée (RWGS), de synthèse Fischer-Tropsch (FT), et de traitement à l'hydrogène (hydrotraitement, et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation) des coupes hydrocarbonées issues de l'unité réactionnelle FT, de séparation du dioxyde de carbone des effluents gazeux issus du procédé Fischer-Tropsh, et d'oxycombustion partielle des sous-produits hydrocarbonés gazeux du procédé (RWGS et synthèse Fischer-Tropsch et post-traitement) après en avoir séparé le dioxyde de carbone. Avantageusement, l'hydrogène nécessaire peut être produit par une unité d'électrolyse de l'eau, ladite eau pouvant provenir des unités réactionnelles de RWGS et de Fischer-Tropsch. Avantageusement, l'oxygène nécessaire pour l'oxycombustion partielle peut être produit par électrolyse de l'eau pour alimenter la section d'oxycombustion partielle, et optionnellement par une autre unité comme une unité de séparation d'air.

[0047] Une des caractéristiques de la présente invention peut être résumée en l'utilisation de dioxyde de carbone pour la production de carburants de synthèse, de l'essence, du kérosène, du gazole et/ou du naphta ou des bases lubrifiantes de très haute qualité. La présente invention repose notamment sur la présence d'une unité de séparation de dioxyde de carbone pour extraire et recycler le dioxyde de carbone des autres sous-produits hydrocarbonés gazeux du procédé. La présente invention repose également sur une unité d'oxycombustion partielle adaptée pour traiter les sous-produits hydrocarbonés gazeux appauvris en dioxyde de carbone pour produire un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone afin d'améliorer la production de produits d'intérêt.

[0048] En outre, le dégagement de chaleur généré par la combustion partielle peut avantageusement être utilisé pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone. Cet apport de calories peut se faire par exemple par échange de chaleur avec :

- le gaz d'oxycombustion au sein de la chambre d'oxycombustion ; et/ou
- l'effluent gazeux à haute température en aval de la chambre d'oxycombustion ; et/ou
- de la vapeur d'eau générée par l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle et/ou par l'échange thermique avec l'effluent gazeux d'oxycombustion.

[0049] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présente invention permet également de minimiser la quantité d'énergie carbonée externe au procédé et donc l'impact sur l'environnement, au moyen d'une intégration énergétique originale basée sur l'utilisation de la chaleur en sortie de l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch et optionnellement de l'unité réactionnelle de RWGS, pour désorber le dioxyde de carbone, par exemple complexé à de l'amine dans l'unité de captage de dioxyde de carbone et plus particulièrement dans une unité de régénération du solvant.

[0050] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, de l'électricité peut être également produite par une turbine alimentée par un effluent issu de l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch et/ou par de la vapeur d'eau (e.g. produite en sortie de l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch et/ou de l'unité réactionnelle de RWGS), cette électricité permettant par exemple d'apporter des calories au dispositif selon l'invention, par exemple à l'unité réactionnelle de RWGS.

[0051] Ainsi la combinaison des unités de captage et de conversion chimique du dioxyde de carbone avec préférablement une intégration thermique originale permet de produire des bases pour carburants, et en particulier pour carburant pour le secteur aérien tout en minimisant l'impact environnemental du procédé.

[0052] Préférablement, l'utilisation de l'unité d'électrolyse de l'eau pour traiter l'eau produite par l'unité réactionnelle de RWGS et/ou l'unité Fischer-Tropsch permet en outre de minimiser l'impact environnemental du procédé.

[0053] En référence à la [Fig.1], le dispositif de conversion du dioxyde de carbone en hydrocarbures liquides comprend :

- une unité de captage de dioxyde de carbone 2 adaptée pour traiter une charge 1 contenant du dioxyde de carbone et produire un effluent (gazeux) riche en dioxyde de carbone 3 (*i.e.,* enrichi en dioxyde de carbone par rapport à la charge 1) ;
- une unité d'électrolyse de l'eau 5 adaptée pour traiter de l'eau 4 (fraiche ou recyclée) pour produire de l'oxygène 6 et de l'hydrogène 7 ;
- une unité réactionnelle de RWGS 8 adaptée pour convertir au moins partiellement le dioxyde de carbone de l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 en un gaz de RWGS 9 riche en CO (i.e., gaz de synthèse enrichi en CO (et en eau) par rapport à l'effluent riche en dioxyde de carbone 3) ;
- une unité réactionnelle Fischer-Tropsch (FT) 13 adaptée pour convertir le gaz de RWGS 9 et produire un effluent Fischer-Tropsch (FT) 14, et optionnellement adaptée pour générer une première vapeur d'eau 22, générée par exemple par la vaporisation

d'eau dans un échangeur situé à l'intérieur de l'unité réactionnelle FT 13, pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 ;
- une première unité de séparation 15 adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent FT 14 et produire : au moins un effluent hydrocarboné 17, un premier effluent gazeux 33 (off-gaz), et un premier effluent d'eau 16 produit de la synthèse Fischer-Tropsch issu de la condensation de l'eau gazeuse dans les conditions opératoires de la réaction Fischer-Tropsch ;
- une deuxième unité de séparation 34 pour produire un effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 et un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 à partir du premier effluent gazeux 33, et recycler l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 à l'entrée de la section de RWGS 8 ;
- une unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 adaptée pour oxyder au moins une partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 séparé par la deuxième unité de séparation 34, produire un effluent d'oxycombustion 29 comprenant du monoxyde de carbone et de l'eau, et envoyer l'effluent d'oxycombustion 29 dans l'unité réactionnelle FT 13 ;
- une unité réactionnelle à l'hydrogène 20 (unité d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation) adaptée pour traiter l'effluent hydrocarboné 17 avec de l'hydrogène 7 et séparer au moins une coupe hydrocarbonée 21 comprenant par exemple au moins une des coupes suivantes : naphta, essence, kérosène, gazole, et base lubrifiante ;
- optionnellement au moins un échangeur de chaleur 31 adapté pour générer une deuxième vapeur d'eau 23 par échange thermique entre de l'eau et le gaz de RWGS 9, qui peut être utilisée par exemple pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 ; et
- préférablement une unité de séparation 10 adaptée pour traiter le gaz de RWGS 9 pour produire un gaz de RWGS appauvri en eau 12 (par rapport au gaz de RWGS 9), envoyé vers l'unité réactionnelle de FT 13 à la place du gaz de RWGS 9, et envoyer un deuxième effluent d'eau 11 vers l'unité d'électrolyse de l'eau 5.

[0054] Avantageusement, l'unité réactionnelle FT 13 et optionnellement le premier échangeur de chaleur 31 sont adaptés pour produire de la vapeur d'eau par échange thermique. Avantageusement, l'utilisation de vapeur d'eau permet d'alimenter en énergie l'unité de captage de dioxyde de carbone 2, par exemple en régénérant un solvant à base d'amines (ou un solvant physique) chargé en dioxyde de carbone dans une unité de régénération de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2, ou en alimentant un équipement d'adsorption à température alternée.

[0055] Pour éviter de compliquer inutilement la description et les figures, il apparaîtra à l'homme du métier que les alimentations en eau de l'unité réactionnelle de FT 13 et de

l'échangeur de chaleur 31 pour générer de la vapeur d'eau, n'ont pas été décrites en détail. Il en est de même pour la sortie en eau de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2.

Unité de captage de dioxyde de carbone

[0056] L'unité de captage de dioxyde de carbone 2 permet de séparer le dioxyde de carbone du reste de la charge 1. Une telle unité de captage de dioxyde de carbone permet classiquement de fournir du CO_2 qui peut être comprimé pour valorisation ou pour stockage. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend au moins 0,04% Vol. de dioxyde de carbone, préférablement au moins 2% vol. de dioxyde de carbone, très préférablement au moins 10% vol. de dioxyde de carbone.

[0057] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend ou consiste en des fumées de combustion. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend des effluents gazeux issus d'au moins une unité choisie dans le groupe constitué par : une raffinerie, un incinérateur, une unité de pétrochimie, une unité de chimie, une centrale électrique thermique, une papeterie, une éthanolerie, une sucrerie. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend des effluents gazeux issus d'une cimenterie, et/ou des effluents gazeux issus d'une unité de production de chaux, et/ou des effluents gazeux issus de hauts fourneaux. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les fumées de combustion proviennent d'une chambre de combustion (e.g. d'une chaudière) adaptée pour brûler un combustible, tel que du charbon, du gaz naturel, du fioul, du biogaz, de la biomasse, des déchets organiques, des déchets urbains, avec un comburant, en général de l'air.

[0058] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend ou consiste en du biogaz, du gaz naturel, du gaz de synthèse, du gaz de raffinerie, du gaz de fermentation de biomasse, du gaz de cimenterie et/ou du gaz de haut-fourneaux.

[0059] Le dioxyde de carbone peut également être le dioxyde de carbone présent dans l'air. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la charge 1 comprend ou consiste en de l'air. Par exemple, l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 peut comprendre un dispositif de captage direct dans l'air (« Direct Air Capture » ou « DAC » selon la terminologie anglo-saxonne).

[0060] Pour le captage, plusieurs agents peuvent être utilisés, tels que des solvants et des solides. Selon l'invention, l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 met en œuvre au moins un solvant à base d'amines, et/ou au moins un solvant physique tel que par exemple à base de diméthyléther de polyéthylèneglycol), et/ou un équipement (d'adsorption physique) d'adsorption à température alternée.

[0061] Une technologie de captage de dioxyde de carbone très répandue s'appuie sur le phénomène de l'absorption, à savoir le passage d'une espèce chimique d'un gaz vers un liquide. Le gaz contenant les impuretés, ou l'espèce à séparer, est envoyé dans une

colonne où il est mis en contact avec un solvant liquide, les deux flux pouvant être mis en œuvre selon différentes configurations hydrodynamiques (co-courant, courants croisés ou contre-courant, cette dernière solution étant préférée pour des raisons d'équilibre thermodynamique favorable). Cette absorption est réalisée à l'aide d'une solution absorbante, comprenant un solvant chimique ou un solvant physique, cette distinction étant liée au fait qu'il y ait ou non une réaction chimique entre le composant absorbé et le solvant.

[0062] Une absorption physique est préférée dans une logique de minimisation du coût énergétique du procédé ; celle-ci est particulièrement adaptée en cas de forte pression partielle de l'espèce à séparer.

[0063] L'absorption chimique est quant à elle préférée dans le cas de forte dilution et faible pression partielle de l'espèce à séparer et/ou dans le cas où l'on souhaite un fort taux de récupération de cette espèce, ou enfin si l'on souhaite atteindre une spécification sévère quant à la concentration maximale admissible de cette espèce dans le flux de gaz une fois lavé. Ainsi, pour le captage de dioxyde de carbone sur des fumées (industrielles) à faible valeur de concentration en dioxyde de carbone, typiquement comprises entre 3 et 15 % en volume (typiquement dans des gaz à faible pression), le lavage par absorption chimique, par exemple en utilisant un solvant aux amines, par exemple de type alcanolamine, est bien adapté.

[0064] Les solutions absorbantes couramment utilisées aujourd'hui sont les solutions aqueuses comportant un ou plusieurs composés réactifs ou présentant une affinité physico-chimique avec les composés acides. Les composés réactifs peuvent être par exemple et de façon non limitative des aminés (primaires, secondaires, tertiaires, cycliques ou non, aromatiques ou non, saturées ou non), des alcanolamines, des polyamines, des acides aminés, des sels alcalins d'acides aminés, des amides, des urées, des phosphates, des carbonates ou des borates de métaux alcalins. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la solution absorbante est une solution aqueuse comportant un ou plusieurs composés réactifs avec une fonction aminée et dont la structure est décrite de la page 6, ligne 1 à la page 7, ligne 3, de la demande de brevet WO2007/104856.

[0065] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, les composés réactifs représentent de 10% poids à 90% poids, préférablement entre 20% poids et 50% poids, très préférablement entre 25% poids et 40% poids, du poids total de la solutions absorbante.

[0066] L'absorption chimique aux solvants aux amines est basée sur les équilibres acido-basiques, la basse température favorisant la réaction entre l'amine basique et le dioxyde de carbone acide, la haute température favorisant la réaction inverse. Ainsi les procédés aux amines, utilisant par exemple une phase aqueuse à 20-50 % en masse d'amine(s), peuvent mettre en œuvre deux colonnes (non représentées) dans lesquelles

le solvant circule de l'une à l'autre. Dans la première colonne, dénommée absorbeur, le flux à laver (i.e., la charge 1) est mis au contact du solvant aux amines à basse température. Le solvant aux amines s'écoule dans la colonne et capte le dioxyde de carbone. En fond de colonne, le solvant aux amines (solvant « riche ») atteint un taux de charge prédéterminé, ratio entre le nombre de moles de dioxyde de carbone capté et le nombre de moles d'amines ; en tête de colonne, le flux gazeux sort quant à lui à des spécifications prédéterminées, à savoir une teneur en dioxyde de carbone par exemple près de 10 fois plus faible que la teneur initiale dans les fumées. Le solvant riche est envoyé vers la seconde colonne, dénommée régénérateur, dont le fonctionnement est similaire à celui d'une colonne à distiller, opérant à haute température. Le solvant aux amines régénéré (solvant « pauvre ») peut quant à lui être renvoyée vers l'absorbeur. Le solvant aux amines circule ainsi en continu en boucle fermée d'une colonne à l'autre en passant préférablement par un échangeur de chaleur charge/effluent permettant de refroidir le solvant pauvre et de préchauffer le solvant riche tout en économisant de l'énergie à l'échelle du procédé.

[0067] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le régénérateur opère à haute température comprise entre 90°C et 250°C, préférablement entre 110°C et 240°C, très préférablement entre 120°C et 200°C en fond de colonne.

[0068] Le dioxyde de carbone libéré du régénérateur peut ensuite être optionnellement comprimé et valorisé. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 comprend au moins 90% vol. de dioxyde de carbone, préférablement au moins 95% vol. de dioxyde de carbone, très préférablement au moins 98% vol. de dioxyde de carbone. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 présente une température comprise entre 20°C et 250°C, préférablement entre 30°C et 200°C, très préférablement entre 40°C et 150°C, en sortie de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 présente une pression comprise entre 0,20 MPa et 4 MPa, préférablement entre 0,30 MPa et 3,5 MPa, très préférablement entre 0,4 MPa et 3 MPa, en sortie de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2.

[0069] Un aspect primordial des opérations de traitement de fumées industrielles par solvant est l'étape de régénération de l'agent de séparation. En fonction du type d'absorption (physique et/ou chimique), on envisage généralement une régénération par détente, et/ou par distillation et/ou par entraînement par un gaz vaporisé appelé « gaz de stripage. »

[0070] Une des principales limitations des solvants couramment utilisés aujourd'hui est la nécessité de mettre en œuvre des débits de solution absorbante importants, ce qui entraîne une consommation énergétique importante pour la régénération du solvant, mais également des tailles d'équipement importantes (colonnes, pompes, etc.). Ceci est

particulièrement vrai dans le cas où la pression partielle de dioxyde de carbone est faible. Une telle consommation énergétique représente un coût opératoire considérable pour le procédé de captage de dioxyde de carbone. L'énergie de régénération dépend de la nature des amines et de la pression partielle de dioxyde de carbone et est typiquement comprise entre 2 GJ/t et 4 GJ/t de dioxyde de carbone capté. Les nouveaux procédés de captage tendent à diminuer cette énergie afin de tendre vers des valeurs inférieures à 2GJ/t de dioxyde de carbone. Dans le cadre de traitement de l'air, les concentrations en dioxyde de carbone étant très faibles, les énergies consommées sont très élevées de l'ordre de 5GJ/t de dioxyde de carbone à 7,5 GJ/t de dioxyde de carbone.

[0071] Une autre mise en œuvre possible est basée sur le principe de l'adsorption au moyen d'un adsorbant solide présentant une forte affinité chimique pour le dioxyde de carbone. Pour assurer un mode de fonctionnement en continu les procédés opèrent avec plusieurs réacteurs en parallèle. Le dioxyde de carbone s'adsorbe sur l'adsorbant solide et le flux à traiter (i.e., la charge 1) s'appauvrit au fur et à mesure de son avancée au travers du lit de solide, et, en sortie, le flux ne contient plus ou peu de dioxyde de carbone. Toutefois, l'adsorbant solide se sature progressivement et ne peut plus adsorber le dioxyde de carbone. Le flux à traiter est alors envoyé vers un autre réacteur contenant un adsorbant solide non saturé en dioxyde de carbone et l'opération de captage se poursuit. En parallèle, les réacteurs saturés en dioxyde de carbone font l'objet d'une opération de régénération :

– par une montée en température, on parle alors d'adsorption à température alternée (ou « TSA » pour « Température Swing Adsorption » selon la terminologie anglo-saxonne) ; et

– par une mise sous vide partiel, on parle alors d'adsorption par inversion de pression (ou « VPSA » pour « Vacuum Pressure Swing Adsorption » selon la terminologie anglo-saxonne, ou simplement « VSA » ou « PSA », éventuellement en présence d'un gaz favorisant la désorption).

[0072] Les verrous des procédés TSA sont la grande quantité de chaleur requise pour la régénération. L'intégration thermique proposée dans la présente invention permet de lever ce verrou.

[0073] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'adsorbant solide pour le captage de dioxyde de carbone est choisi parmi les composés suivants : le charbon actif, les zéolithes, les alumines, les silices, les fibres synthétiques avec ou sans amines imprégnées, des solides de type structure métallo-organique (« Metal-Organic Framework » ou « MOF » selon la terminologie anglo-saxonne), des carbonates alcalins supportés. Ces adsorbants solides sont de plus en plus utilisés dans le cas du captage de dioxyde de carbone de l'air. L'énergie de régénération des adsorbants avec

physisorption dans ces cas, par exemple sur des zéolithes, sont de l'ordre de 0,6 à 0,9 GJ/t de dioxyde de carbone. Pour les amines supportées sur solide, l'énergie de régénération est comprise entre 5,4 et 7,2 GJ/t de dioxyde de carbone.

[0074] Avantageusement, l'énergie nécessaire pour la régénération du solvant aux amines et/ou la montée en température de l'adsorbant solide peut être fournie au moins partiellement par la première vapeur d'eau 22 et optionnellement la deuxième vapeur d'eau 23. Cet apport d'énergie à l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 permet de maximiser l'efficacité énergétique du procédé.

[0075] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température de la vapeur d'eau 22 et/ou 23 est d'au moins 110°C, préférablement au moins 120°C, très préférablement au moins 130°C, par exemple en sortie de l'échangeur de chaleur 31 et/ou de l'unité réactionnelle FT 13. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la température de la vapeur d'eau 22 et/ou 23 est comprise entre 110°C et 270°C, préférablement entre 120°C et 260°C, très préférablement entre 130°C et 220°C, par exemple en sortie de l'échangeur de chaleur 31 et/ou de l'unité réactionnelle FT 13. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la vapeur d'eau 22 et/ou 23 présente une pression comprise entre 0,1 MPa et 4 MPa, préférablement entre 0,1 MPa et 3,5 MPa, très préférablement entre 0,1 MPa et 1,7 MPa, par exemple en sortie de l'échangeur de chaleur 31 et/ou de l'unité réactionnelle FT 13.

Unité d'électrolyse de l'eau

[0076] L'unité d'électrolyse de l'eau 5 traite de l'eau 4 provenant : d'une ligne d'appoint et/ou de la troisième unité optionnelle de séparation 10 et/ou de la première unité de séparation 15.

[0077] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'électrolyse de l'eau 5 comprend une section de pré-traitement adaptée pour extraire des composés oxygénés de l'eau 4, par exemple du premier effluent d'eau 16.

[0078] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'électrolyse de l'eau 5 comprend au moins un électrolyseur de type alcalin. D'autres technologies d'électrolyseur peuvent être utilisées pour l'unité d'électrolyse de l'eau, telles que l'électrolyse à membrane échangeuse de proton (PEM), l'électrolyse à oxyde solide (SOE), ou l'électrolyse à membrane échangeuse d'anions (AEM). Les conditions opératoires (température, pression, nature de l'électrolyte, des électrodes et du diaphragme/membrane) sont alors propres à chaque technologie.

[0079] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'électrolyse de l'eau 5 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

Electrolyseur de type alcalin :

- température comprise entre 60°C et 90°C,
- pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 4 MPa,

- électrolyte comprenant du KOH,
- électrodes comprenant un alliage métallique,
- diaphragme comprenant de l'amiante du polytétrafluoroéthylène et/ou de l'oxyde de nickel ;

Electrolyseur de type membrane échangeuse de proton (PEM) :
- température comprise entre 50°C et 80°C,
- pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 1,8 MPa et 5,5 MPa,
- électrolyte comprenant une membrane polymère,
- électrodes comprenant un alliage métallique ;

Electrolyseur à oxyde solide (SOE) :
- température comprise entre 800°C et 900°C,
- pression comprise entre 0,1 MPa et 2 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 0,5 MPa,
- électrolyte comprenant une membrane céramique (e.g. type perovskite),
- électrodes comprenant un alliage métallique ;

Electrolyseur de type membrane échangeuse d'anions (AEM) :
- température comprise entre 50°C et 70°C,
- pression comprise entre 0,1 MPa et 20 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 3,5 MPa,
- électrolyte comprenant une membrane polymère,
- électrodes comprenant un alliage métallique.

[0080] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxygène 6 produit par l'unité d'électrolyse de l'eau 5 comprend entre 99,0% poids et 99,8% poids d'O_2 (après séchage).

[0081] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'hydrogène 7 produit par l'unité d'électrolyse de l'eau 5 comprend entre 99,5% poids et 99,999% poids de H_2 (après séchage).

[0082] Avantageusement, l'oxygène 6 est utilisé pour l'oxycombustion partielle. L'oxygène 6 produit par l'unité d'électrolyse de l'eau 5 peut être utilisé à cet effet. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxygène 6 peut être purifié si nécessaire et comprimé si l'oxycombustion est opérée à une pression supérieure à la pression à laquelle l'oxygène 6 est produit dans l'unité d'électrolyse de l'eau 5.

[0083] Ainsi l'invention permet de générer de la chaleur en valorisant l'oxygène 6 produit par l'unité d'électrolyse de l'eau 5 au sein de l'unité d'oxycombustion, l'effluent d'oxycombustion 29 produit pouvant être directement introduit dans l'unité réactionnelle FT 13. Ainsi une partie de l'énergie utilisée pour l'électrolyse peut être réintroduite dans le système sous forme de chaleur via l'oxygène 6 comme vecteur d'énergie. Ceci représente un avantage par rapport à l'opération conventionnelle d'oxycombustion qui nécessite de produire l'oxygène pur à partir de la séparation de l'oxygène de l'air, étape couteuse en énergie.

[0084] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité d'électrolyse de l'eau 5 est basée sur une technologie d'électrolyseur à oxyde solide (SOE) pour laquelle au moins une partie de l'eau 4 peut être sous forme de vapeur fournie au moins partiellement par la première vapeur d'eau 22 et optionnellement la deuxième vapeur d'eau 23. Cet apport d'énergie à l'unité d'électrolyse 5 permet d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé.

Unité réactionnelle de RWGS

[0085] L'unité réactionnelle de RWGS 8 produit un gaz de RWGS 9 (gaz de synthèse) enrichi en CO (et appauvri en hydrogène) par rapport à l'ensemble des effluents riches en dioxyde de carbone 3 et 35 et contenant du dioxyde de carbone non converti et de l'eau. L'hydrogène 7 nécessaire à la réaction de RWGS vient de l'unité d'électrolyse de l'eau 5.

[0086] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle de RWGS 8 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 700°C et 1200°C, préférentiellement comprise entre 800°C et 1100°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 850°C et 1050°C ;
- pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 3,5 MPa ;
- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 5000 NL/kg_{cata}/h et 40000 NL/kg_{cata}/h ;
- catalyseur à base des éléments Ni, Cu, Fe, Co ou de métaux précieux tels que Pt, Pd, Ru, Ag et Au. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur pour la réaction de RWGS comprend un support, par exemple à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-silicée.

[0087] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène à l'entrée de l'unité réactionnelle de RWGS 8 est ajustée de façon à ce que le rapport molaire H_2 / CO en sortie de l'unité réactionnelle de RWGS 8 soit compatible avec le besoin de l'unité FT c'est-à-dire compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et 2,5.

[0088] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de RWGS 9 présente une température de sortie de l'unité réactionnelle de RWGS 8 d'au moins 700°C, préférablement d'au moins 750°C, très préférablement d'au moins 800°C.

[0089] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins une partie du gaz de RWGS 9 alimente en énergie l'unité de régénération de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2, au moyen du premier échangeur de chaleur 31 produisant la deuxième vapeur d'eau 23 par échange thermique (indirect) entre de l'eau (non représentée) et le gaz de RWGS 9, préférablement directement en sortie de l'unité réactionnelle de RWGS 8.

[0090] Le gaz de RWGS 9 est préférablement envoyé dans la troisième unité de séparation 10.

Unité réactionnelle Fischer-Tropsch

[0091] Selon l'invention, dans l'unité réactionnelle FT 13, le monoxyde de carbone et l'hydrogène présent dans le gaz de RWGS 9 (préférablement appauvri en eau) réagissent pour produire un flux comprenant un effluent FT 14 comprenant du gaz de synthèse non converti, du dioxyde de carbone, des produits hydrocarbonés gazeux et liquide et de l'eau.

[0092] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de RWGS 9 (préférablement appauvri en eau) envoyé dans l'unité réactionnelle FT 13 comporte du monoxyde de carbone et de l'hydrogène avec un rapport molaire H_2/CO compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et 2,5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la quantité d'hydrogène en amont (e.g. à l'entrée) de l'unité réactionnelle FT 13 est ajustée, par exemple au moyen d'une alimentation optionnelle en hydrogène, de façon à ce que le rapport molaire H_2/CO soit comme défini ci-dessus.

[0093] L'unité réactionnelle FT 13 est mise en œuvre dans une unité réactionnelle comprenant un ou plusieurs réacteurs adaptés, dont la technologie est connue de l'homme de métier. Il peut s'agir, par exemple, d'un ou plusieurs réacteurs à lit fixe multitubulaire, ou d'un ou plusieurs réacteurs de type colonne à bulles (« slurry bubble column » selon la terminologie anglo-saxonne), ou d'un ou plusieurs réacteurs microcanaux.

[0094] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle FT 13 met en œuvre un ou plusieurs réacteurs de type colonne à bulles. La synthèse étant fortement exothermique, ce mode de réalisation permet, entre autres, d'améliorer le contrôle thermique du réacteur et de créer peu de perte de charges.

[0095] Le catalyseur mis en œuvre dans cette de synthèse Fischer-Tropsch est généralement tout solide catalytique connu de l'homme du métier permettant de réaliser la synthèse de Fischer-Tropsch. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur mis en œuvre dans la synthèse Fischer-Tropsch comporte du cobalt ou du fer, de manière préférée du cobalt. Le catalyseur mis en œuvre est généralement un catalyseur supporté. Le support peut être, à titre d'exemple, à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-silicée ou de titane.

[0096] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle FT 13 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 170°C et 280°C, de préférence entre 190°C et 260°C et préférentiellement entre 210°C et 240°C,
- pression absolue comprise entre 1,0 MPa et 6,0 MPa, de préférence entre 1,5 MPa et 3,5 MPa et préférentiellement entre 2,0 MPa et 3,0 MPa.

[0097] L'effluent FT 14 est envoyé vers la première unité de séparation 15. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent FT 14 présente une température de sortie de l'unité réactionnelle FT 13 d'au moins 170°C, préférablement d'au moins 190°C, très préférablement d'au moins 210°C.

[0098] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle FT 13 est adaptée pour produire la première vapeur d'eau 22 et alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone 2. La première vapeur d'eau 22 est générée par exemple par la vaporisation d'eau (non représentée) dans un échangeur de chaleur situé à l'intérieur de l'unité réactionnelle FT 13 permettant d'éliminer les calories de la réaction de Fischer-Tropsch, réaction exothermique.

Première unité de séparation

[0099] Dans la première unité de séparation 15, au moins une (première) partie de l'effluent FT 14 est traité pour produire :

- l'effluent hydrocarboné 17 (appauvri en eau par rapport à l'effluent FT 14),
- le premier effluent gazeux 33, et
- le premier effluent d'eau 16.

[0100] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une deuxième partie de l'effluent FT 14 est envoyé directement dans l'unité réactionnelle à l'hydrogène 20. Préférablement, ladite deuxième partie de l'effluent FT 14 est une fraction liquide, préférablement ne contenant pas ou peu d'eau.

[0101] En sortie de la première unité de séparation 15, l'effluent hydrocarboné 17 est envoyé vers l'unité réactionnelle à l'hydrogène 20, et le premier effluent d'eau 16 est optionnellement envoyé vers l'unité d'électrolyse de l'eau 5 au moyen d'une première ligne de recycle.

[0102] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent hydrocarboné 17 comprend : des n-paraffines, des oléfines et des composés oxygénés issus de la condensation des hydrocarbures gazeux dans les conditions opératoires de la réaction de Fischer-Tropsch.

[0103] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent hydrocarboné 17 comprend moins de 5% poids d'eau, préférablement moins de 2% poids d'eau, très préférablement moins de 1% poids d'eau.

[0104] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier effluent d'eau 16 est produit de la synthèse Fischer-Tropsch issu de la condensation de l'eau gazeuse dans les conditions opératoires de la réaction de Fischer-Tropsch.

[0105] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier effluent gazeux 33 comprend du gaz de synthèse non converti, du dioxyde de carbone et des hydrocarbures gazeux tels que des paraffines de C1 à C4 (majoritairement), des oléfines de C2 à C4, et des composés oxygénés de C1 à C3.

Deuxième unité de séparation

[0106] Dans la deuxième unité de séparation 34, le premier effluent 33 issu de la première unité de séparation 15 est traité pour produire :

- l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 ; et
- l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35, par rapport à la teneur en dioxyde de carbone du premier effluent gazeux 33.

[0107] Selon un premier mode de réalisation, la deuxième unité de séparation 34 est une unité de séparation par membrane. Les procédés de séparation par membrane ont été, dans un premier temps, peu préconisés pour le captage du dioxyde de carbone en post-combustion, les procédés d'absorption gaz-liquide dans un solvant chimique étant considérés comme la technologie la plus mature et la plus adaptée pour assurer cette opération. Cependant les technologies les plus récentes permettent de séparer le dioxyde de carbone d'une façon économique avec des membranes (polymères denses, matériaux inorganiques, matrices hybrides, membranes liquides). On peut se référer à l'article de revue : Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, Volume 69, Number 6, November-December 2014. La principale performance est un taux de capture et une pureté du dioxyde de carbone supérieurs à 90%.

[0108] Selon un deuxième mode de réalisation, la deuxième unité de séparation 34 est une unité de captage de dioxyde de carbone basée sur l'absorption du dioxyde de carbone dans un solvant.

[0109] Selon un troisième mode de réalisation, la deuxième unité de séparation 34 est une unité de captage de dioxyde de carbone basée sur l'adsorption du dioxyde de carbone sur un solide.

[0110] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une (première) partie 19 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est envoyée dans l'unité réactionnelle FT 13 au moyen d'une deuxième ligne de recycle.

[0111] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, au moins une (deuxième) partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est traité par la première turbine 26 pour produire de l'électricité, le gaz 27 sortant de la première turbine 26 est envoyé dans l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28.

[0112] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une (troisième) partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est recyclée dans l'unité réactionnelle de RWGS 8 (non représenté) afin d'être convertie en gaz de synthèse et améliorer ainsi le rendement massique de la chaîne de procédé.

[0113] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une (quatrième) partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est envoyée dans une unité indépendante de production de gaz de synthèse (non représentées), par exemple de type :

- oxydation partielle (ou « POx » pour « Partial oxydation » selon la terminologie

anglo-saxonne) ;
- reformage du méthane à la vapeur d'eau (ou « SMR » pour « Steam Methane Reforming » selon la terminologie anglo-saxonne) ;
- reformage autotherme (ou « ATR » pour « Autothermal Reforming » selon la terminologie anglo-saxonne) ;
- reformage à transfert de chaleur amélioré (ou « EHTR » pour « Enhanced Heat Transfer Reformer » selon la terminologie anglo-saxonne).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit gaz de synthèse produit dans l'unité indépendante est recyclé à l'entrée ou en sortie de l'unité réactionnelle de RWGS 8.

Unité réactionnelle d'oxycombustion partielle

[0114] Selon l'invention, au moins une partie 24 de l'effluent gazeux 18 est envoyé dans l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28, dans laquelle les composés hydrocarbonés, le monoxyde de carbone et l'hydrogène présents (i.e., CO, H_2, paraffines et oléfines de 1 à 7 atomes de carbone par molécule, et composés alcools de 1 à 3 atomes de carbone par molécule) sont convertis au moins partiellement en dioxyde de carbone et en eau en présence d'oxygène 6, pour produire un gaz d'oxycombustion comprenant (essentiellement) du dioxyde de carbone et de l'eau (et optionnellement du CO et H_2 si oxycombustion partielle).

[0115] L'oxycombustion totale est un processus courant dans les industries du verre, du ciment et de l'acier. La différence principale avec la combustion classique en présence d'air est que le combustible est brûlé en présence d'oxygène pur. L'oxygène (O_2) pur (i.e. au moins 95% poids, préférablement au moins 98% poids, très préférablement au moins 99% poids) peut être produit par une unité de séparation d'air qui élimine l'azote atmosphérique (N_2) du flux d'oxydant ou par électrolyse de l'eau. Un gaz de fumées, appelé effluent d'oxycombustion 29, présentant une concentration élevée de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau (par rapport l'effluent gazeux 18) est alors produit en sortie d'oxycombustion. Les technologies d'oxycombustion sont bien connues de l'homme de l'art, on peut par exemple se référer à : Int. J. Energy Res., 2017, 41, p. 1670–1708 ; Energies 2021, 14, p. 4333 et WO 2006/013290.

[0116] L'oxycombustion partielle (POX), parfois appelée technologie de gazéification, est un processus légèrement exothermique qui peut être utilisé comme alternative au vaporeformage de méthane pour produire du gaz de synthèse ou de l'hydrogène. Cette réaction peut s'appliquer aux hydrocarbures (légers, lourds, asphaltes, coke de pétrole) mais aussi au charbon et à la biomasse (e.g. bois, déchets verts etc…).
L'oxycombustion partielle est préférablement conduite à haute température (e.g. entre 1100°C et 1500°C) et pression (e.g. entre 1 MPa et 9 MPa ou plus), en présence d'oxygène pur et sans catalyseur. La réaction correspond à l'oxydation partielle proprement dite. C'est une réaction qui porte le mélange gazeux à une température

allant par exemple de 1000°C à 1400°C, moyennant un préchauffage par exemple à 300°C. Le procédé industriel d'oxycombustion partielle est bien connu de l'homme du métier, procédé commercialisé par Shell, Texaco, BASF-Lurgi, Air Liquide…. Voir par exemple les chapitres Hydrogen, 2. Production (p. 249 vol. 18) et Carbon Monoxide (p. 679 vol. 6) de l'encyclopédie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

[0117] Dans le cas d'une opération d'oxycombustion partielle, celle-ci sera opérée de préférence à la stœchiométrie en oxygène de façon à obtenir l'oxydation du mélange hydrocarbures, hydrogène et monoxyde de carbone, et de façon à avoir une concentration maximale en monoxyde de carbone dans l'effluent d'oxycombustion 29.

[0118] Pour contrôler la température adiabatique de flamme, qui peut monter de 1900°C avec l'air à 2800°C avec de l'O_2 à 95 %, un gaz inerte peut être utilisé, comme par exemple la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone.

[0119] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, afin d'avoir une température d'oxycombustion comprise dans la gamme souhaitée, une partie de l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 est introduite dans l'unité d'oxycombustion partielle 28. Cette introduction peut se faire directement dans l'unité d'oxycombustion partielle 28 ou après mélange préalable avec l'au moins une deuxième partie 24 de l'effluent gazeux 18 ou après mélange avec l'oxygène 6. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le débit d'oxygène est ajusté pour obtenir une température cible dans la chambre d'oxycombustion et pour minimiser la teneur en hydrocarbures légers dans l'effluent d'oxycombustion 29.

[0120] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 9 MPa, et de préférence entre 1 MPa et 4 MPa ;
- température comprise entre 600°C et 2000°C, de préférence entre 800°C et 1700°C, de préférence entre 1100°C et 1500°C ; et
- présence d'oxygène utilisé pour la combustion, avec un taux d'oxygénation compris entre 0,3 et 0,8, préférablement entre 0,4 et 0,7, afin de favoriser la formation de monoxyde de carbone. Le taux d'oxygénation est défini comme le ratio du débit molaire d'oxygène injecté par rapport au débit d'oxygène théorique pour une oxydation complète de tous les hydrocarbures.

[0121] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une coupe hydrocarbonée dite « légère » (non représentée) issue de l'unité réactionnelle à l'hydrogène 20 est envoyée au moins en partie dans l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 (non représenté). Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la coupe hydrocarbonée comprend des hy-

drocarbures gazeux tels que des paraffines de C1 à C4 (majoritairement), des oléfines de C2 à C4, et des composés oxygénés de C1 à C3.

[0122] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz d'oxycombustion produit dans l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28, présente une température comprise entre 600°C et 2000°C et de préférence entre 800°C et 1700°C et de manière préférée entre 900°C et 1500°C, et une pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 9 MPa, de préférence entre 1 MPa et 4 MPa.

[0123] Le gaz d'oxycombustion produit dans l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 étant à haute température permet, par la ligne d'alimentation 32, d'apporter une partie des calories nécessaires vers l'unité réactionnelle de RWGS 8 et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone 2.

[0124] L'apport de calories peut se faire par exemple par un échange de chaleur avec de la vapeur d'eau produite par l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 et/ou un échange de chaleur au sein de la chambre d'oxycombustion de l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28.

[0125] Avantageusement, l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 permet de convertir en CO, sensiblement tous les sous-produits hydrocarbonés du procédés, et donc de les valoriser sous forme des produits désirés. Ainsi le rendement en produits désirés du procédé selon l'invention est amélioré.

[0126] L'effluent d'oxycombustion 29 en sortie de l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle 28 est recyclé à l'entrée de l'unité réactionnelle FT 13.

Unité réactionnelle à l'hydrogène

[0127] L'effluent hydrocarboné 17 est envoyé dans l'unité réactionnelle à l'hydrogène 20 pour subir une réaction d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation, dans laquelle une ou plusieurs coupes hydrocarbonées 21 peuvent être valorisées, en particulier des carburants de synthèse, à savoir de l'essence, du kérosène, du gazole, et/ou d'autres produits hydrocarbonés, tels du naphta, ou des bases lubrifiantes de très haute qualité (essentiellement dépourvue de soufre, d'aromatiques, d'azote). Une option possible est la production de coupes paraffiniques, produits de bases pour des procédés de pétrochimie, par exemple la production d'une coupe C10-C13 destinée à la production d'alkyl benzène linéaire (ou « LAB » pour « Linear Alkyl Benzene » selon la terminologie anglo-saxonne), ou encore de cires pour diverses applications industrielles.

[0128] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité réactionnelle à l'hydrogène 20 comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :

- température comprise entre 250°C et 450°C, plus préférentiellement entre 280°C et 450°C, et encore plus préférentiellement entre 320°C et 420°C ;

- pression comprise entre 0,2 MPa et 15 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 12 MPa, plus préférablement entre 1 MPa et 10 MPa ;
- vitesse spatiale définie comme étant le rapport du débit volumique de la charge à température et pression ambiantes au volume du catalyseur, comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1}, de préférence entre 0,2 h^{-1}et 7 h^{-1}, plus préférentiellement entre 0,5 h^{-1} et 5 h^{-1} ;
- débit d'hydrogène compris entre 100 et 2000 litres normaux d'hydrogène par litre de charge par heure et de préférence entre 150 et 1500 litres normaux d'hydrogène par litre de charge et plus préférentiellement entre 300 et 1500 litres normaux d'hydrogène par litre de charge.

[0129] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend au moins un métal hydrogénant-déshydrogénant choisi dans le groupe comprenant les métaux du groupe VIB et du groupe VIIIB du tableau périodique et au moins un solide qui est un acide Bronsted, c'est-à-dire un solide pouvant libérer un ou plusieurs protons, et éventuellement un liant.

[0130] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIIIB choisi parmi le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, pris seuls ou en mélange, et de préférence parmi le platine et le palladium pris seuls ou en mélange, et de préférence utilisés sous leur forme réduite.

[0131] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend : au moins un métal choisi parmi le nickel, le molybdène, le tungstène, le cobalt, le ruthénium, l'indium, le palladium, le platine ; au moins un support choisi parmi les alumines, les oxydes de bore, les magnésies, les zircones, les oxydes de titane, les argiles. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le support est une alumine, silice-alumine, alumine-silicée, silice.

[0132] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend au moins un métal de base du groupe VIIIB choisi parmi le nickel et le cobalt en combinaison avec au moins un métal du groupe VIB choisi parmi le molybdène et le tungstène, utilisé seul ou en mélange, et de préférence utilisé sous leur forme sulfurée.

[0133] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, dans le cas où ledit catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend au moins un métal noble du groupe VIIIB, la teneur en métal noble dudit catalyseur est comprise entre 0,01% et 5% en poids, de préférence entre 0,05% et 4% en poids et très préférentiellement entre 0,10% et 2% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.

[0134] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, dans le cas où ledit catalyseur

d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend au moins un métal du groupe VIB en combinaison avec au moins un métal non noble du groupe VIII choisi parmi le nickel et le cobalt, la teneur en métal du groupe VIB dudit catalyseur est comprise en équivalent oxyde entre 5% et 40% en poids, de préférence entre 10% et 35% en poids, et la teneur en métal du groupe VIIIB dans ledit catalyseur est comprise en équivalent oxyde entre 0,5% et 15% en poids, de préférence entre 1% et 10% en poids, de préférence entre 1% et 8% en poids, et très préférentiellement entre 1,5% et 6% en poids, par rapport au poids total du catalyseur.

[0135] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation comprend ou consiste en au moins un métal noble et un support comprenant ou consistant en au moins une zéolithe et au moins un liant.

[0136] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage et/ou d'hydroisomérisation à base de zéolithe est avantageusement de type bifonctionnel, c'est-à-dire qu'il possède une fonction hydro-déshydrogénante et une fonction hydro-isomérisante.

Troisième unité de séparation

[0137] Dans la troisième unité de séparation 10, le gaz de RWGS 9 est traité, par exemple par condensation, pour produire le gaz de RWGS appauvri en eau 12 (par rapport au gaz de RWGS 9) et recycler par exemple le deuxième effluent d'eau 11 vers l'unité d'électrolyse de l'eau 5.

[0138] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de RWGS appauvri en eau 12 comprend moins de 1% mole d'eau, préférablement moins de 0,5% mole d'eau, très préférablement moins de 0,25% mole d'eau.

[0139] Le gaz de RWGS appauvri en eau 12 est envoyé dans l'unité réactionnelle FT 13.

Turbine

[0140] En référence à la [Fig.1], selon un ou plusieurs modes de réalisation, la présente invention permet de récupérer de l'énergie sous forme d'électricité au moyen d'au moins une turbine 26.

[0141] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la première turbine 26 est adaptée pour traiter au moins une partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 pour produire de l'électricité.

[0142] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, une deuxième turbine (non représentée) est adaptée pour traiter au moins en partie la première vapeur d'eau 22 et/ou la deuxième vapeur d'eau 23 pour produire de l'électricité (non représenté).

[0143] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'électricité est utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS 8 et/ou à l'unité de captage de dioxyde de

carbone 2 et/ou à l'unité d'électrolyse de l'eau 5. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'électricité 25 est utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS 8. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'électricité 25 peut être utilisée pour alimenter un four électrique permettant de préchauffer la charge de l'unité réactionnelle de RWGS 8.

Unité de séparation de dioxyde de carbone

[0144] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le dispositif comprend en outre une unité de séparation de dioxyde de carbone et optionnellement de méthane (non-représentée), composés potentiellement présent dans le gaz de RWGS 9. Avantageusement, le dioxyde de carbone peut être recyclé dans l'unité réactionnelle de RWGS 8.

[0145] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de dioxyde de carbone est disposée entre l'unité réactionnelle de RWGS 8 et l'unité réactionnelle FT 13. Avantageusement, la taille de l'unité réactionnelle FT 13 peut ainsi être diminuée.

[0146] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'unité de séparation de dioxyde de carbone est disposée en sortie de l'unité réactionnelle FT 13.

Unité d'oxycombustion additionnelle

[0147] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'oxygène 6 issu de l'unité d'électrolyse de l'eau est valorisé dans une unité d'oxycombustion additionnelle (oxydation partielle ou totale), par exemple pour convertir le méthane formé présent dans le gaz de RWGS 9 séparé par l'unité de séparation de dioxyde de carbone.

Unités de purification des effluents

[0148] Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 et/ou l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 sont purifiés, séparément ou après mélange, avant d'être introduits dans l'unité réactionnelle de RWGS 8. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le gaz de RWGS 9 est purifié avant d'être introduit dans l'unité réactionnelle FT 13, en amont ou en aval de la troisième unité de séparation 10. Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier effluent d'eau 16 est purifié avant d'être introduit dans l'unité d'électrolyse de l'eau 5. Les étapes de purification des effluents visent à éliminer au moins partiellement les composés soufrés, azotés, les halogènes, les métaux lourds et métaux de transition. Les principales technologies de purification des gaz sont : adsorption, absorption, réactions catalytiques.

[0149] Dans la présente description, les groupes d'éléments chimiques sont donnés par défaut selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81ème édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIIIB selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC ; le groupe VIB selon la classification CAS correspond aux métaux de la colonne 6 selon la nouvelle classification IUPAC.

Exemples

[0150] Les différents exemples concernent des enchainements, conformes ou non-conformes à l'invention, dont l'objectif est de produire une coupe hydrocarbonée à partir de fumées contenant 21% poids de dioxyde de carbone. Le débit de fumées à traiter est de 3641 kg/h pour l'ensemble des exemples.

[0151] Exemple 1 non conforme à l'invention

[0152] L'exemple 1 illustre le fonctionnement de l'enchainement avec la valorisation de la partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 vers une unité de combustion à l'air afin de générer de la chaleur pour l'unité réactionnelle de RWGS 8. L'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est issu de la deuxième unité de séparation 34, permettant d'éliminer une partie du dioxyde de carbone de l'effluent 33 issu de la première unité de séparation 15. L'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 est dirigé vers l'unité réactionnelle de RWGS 8. La partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est dirigé vers l'unité de combustion. L'effluent de combustion de l'unité de combustion est dirigé vers l'unité de captage de dioxyde de carbone 2.

[0153] Le débit en fumées alimentant de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 est de 3641 kg/h auxquelles il faut ajouter le débit en fumées de l'effluent de combustion de l'unité de combustion, ce qui donne un débit total de charge 1 de 5332 kg/h. Le débit de l'effluent riche en dioxyde de carbone 3 issu de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 est mélangé avec l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35, et leur débit total s'élève à 1352 kg/h envoyé dans l'unité réactionnelle de RWGS 8.

[0154] 1403 kg/h d'eau 4 alimente l'unité d'électrolyse de l'eau 5 dont 709 kg/h est de l'eau fraiche. La consommation électrique de l'unité d'électrolyse de l'eau 5 est de 6,6 MWe.

[0155] La quantité de première vapeur d'eau 22 générée par l'unité réactionnelle FT 13 est de 1377 kg/h. L'échangeur de chaleur 31 génère 1332 kg/h de deuxième vapeur d'eau 23 sur les 2392 kg/h nécessaires pour le fonctionnement de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 et de la deuxième unité de séparation 34. Les besoins en vapeur du rebouilleur de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 et de la deuxième unité de séparation 34 sont couverts.

[0156] La production de coupe hydrocarbonée 21 est de 186 kg/h.

[0157] La table 1 résume les débits en entrée et sortie des unités du procédé.

[0158] [Tableaux1]

-	Entrée		Sortie				
-	3+35	4	6	11	16	24	21
Débit en kg/h	1352	1403	1273	377	317	601	186

[0159] Besoins :

- consommation de l'unité d'électrolyse de l'eau 5 : 6,6 MWe ;
- chaleur consommée par l'unité réactionnelle de RWGS 8 à 864°C : 0,2 MWth ;
- besoin de chaleur pour préchauffer la charge (3+35+7) de l'unité de RWGS à 864°C : 0,8 MWth ;
- vapeur au rebouilleur de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 : 2002 kg/h ;
- vapeur au rebouilleur de la deuxième unité de séparation 34 : 390 kg/h.

[0160] Récupération d'énergie :

- chaleur dégagée par l'unité réactionnelle de combustion à l'air à 1200°C (avec un excès d'air de 20%) : 0,56 MWth ;
- chaleur récupérée lors du refroidissement des fumées en sortie d'unité réactionnelle de combustion à l'air de 1200°C à 150°C : 0,7 MWth (pour préchauffer en partie la charge (3+35+7) en entrée d'unité 8) ;
- vapeur produite au niveau de l'échangeur de chaleur 31 : 1332 kg/h ;
- vapeur produite dans l'unité réactionnelle FT 13 : 1377 kg/h ;
- production d'électricité à la première turbine 26 : 3,5 kWe.

[0161] Exemple 2 conforme à l'invention

[0162] L'exemple 2 illustre le fonctionnement de l'enchainement avec la valorisation de la partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 vers l'unité réactionnelle d'oxydation partielle à l'oxygène 28 afin de générer de la chaleur pour l'unité réactionnelle de RWGS 8. L'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est issu de la deuxième unité de séparation 34, permettant d'éliminer une partie du dioxyde de carbone de l'effluent 33 issu de la première unité de séparation 15. L'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 est dirigé vers l'unité réactionnelle de RWGS 8. La partie 24 de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone 18 est dirigée vers l'unité réactionnelle d'oxydation partielle à l'oxygène 28. L'effluent d'oxycombustion partielle 29 de l'unité réactionnelle d'oxydation partielle à l'oxygène 28 est dirigé vers l'unité réactionnelle de Fischer-Trospch 13.

[0163] Le débit total en fumées alimentant l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 est de 3641 kg/h. L'ajout de l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone 35 (issu de la deuxième unité de séparation 34) à l'effluent riche en dioxyde de carbone 3, permet

d'atteindre un débit de CO_2 en entrée de l'unité réactionnelle RWGS 8 de 987 kg/h.

[0164] L'effluent d'oxycombustion partielle 29 est mélangé avec le gaz de RWGS 9 issu de l'unité réactionnelle RWGS 8 avant l'échangeur de chaleur 31.

[0165] 1230 kg/h d'eau 4 alimente l'unité d'électrolyse de l'eau 5 dont 504 kg/h est de l'eau fraiche. La consommation électrique de l'unité d'électrolyse de l'eau 5 est de 5,4 MWe.

[0166] La quantité de première vapeur d'eau 22 générée par l'unité réactionnelle FT 13 est de 1880 kg/h. L'échangeur de chaleur 31 génère 1660 kg/h (23) de deuxième vapeur d'eau 23 sur les 1355 kg/h nécessaires pour le fonctionnement de l'unité 2 et 32. Les besoins en vapeur du rebouilleur de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 et de l'unité 32 sont couverts.

[0167] Le débit en oxygène 6 en entrée de l'unité réactionnelle d'oxydation partielle à l'oxygène 28 est de 126 kg/h ce qui correspond à un taux d'oxygénation défini comme le ratio du débit molaire d'oxygène injecté par rapport au débit d'oxygène théorique pour une oxydation complète de tous les hydrocarbures présents (méthane, éthane, propane, butane, …) de 0,52. Ce ratio a été ajusté afin de convertir tout le méthane et limiter voire éviter la conversion des autres molécules, notamment le CO.

[0168] Avec la même quantité en fumées traitées que l'exemple 1, la production de coupe hydrocarbonée est de 230 kg/h au lieu des 186 kg/h précédemment.

[0169] La table 2 résume les débits en entrée et sortie des unités du procédé.

[0170] [Tableaux2]

-	Entrée			Sortie			
-	3+35	4	27	6	11	16	21
Débit en kg/h	987	1230	390	1116	336	390	230

[0171] Besoins :

- consommation de l'unité d'électrolyse de l'eau 5 : 5,4 MWe ;
- chaleur consommée par l'unité réactionnelle de RWGS 8 à 864°C : 0,17 MWth ;
- besoin de chaleur pour préchauffer la charge (3+35+7) de l'unité de RWGS à 864°C : 0,7 MWth ;
- vapeur au rebouilleur de l'unité de captage de dioxyde de carbone 2 : 1025 kg/h ;
- vapeur au rebouilleur de l'unité de captage de dioxyde de carbone 32 : 330 kg/h.

[0172] Récupération d'énergie :

- chaleur dégagée par l'unité réactionnelle d'oxydation partielle à l'oxygène 28 à 1200°C : 0.00 MWth ;
- vapeur produite au niveau de l'échangeur de chaleur 31 : 1660 kg/h ;

- vapeur produite dans l'unité réactionnelle FT 13 : 1880 kg/h ;
- production d'électricité à la première turbine 26 : 4,3 kWe.

Revendications

[Revendication 1] Dispositif de captage et de conversion d'une charge contenant du dioxyde de carbone, comprenant les unités suivantes :
- une unité de captage de dioxyde de carbone (2) de la charge (1) adaptée pour produire un effluent riche en dioxyde de carbone (3) ;
- une unité d'électrolyse de l'eau (5) adaptée pour convertir de l'eau (4) pour produire de l'oxygène (6) et de l'hydrogène (7) ;
- une unité réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS (8) adaptée pour traiter l'effluent riche en dioxyde de carbone (3) avec l'hydrogène (7) et produire un gaz de RWGS (9) enrichi en monoxyde de carbone et en eau ;
- une unité réactionnelle Fischer-Tropsch (13) adaptée pour : convertir le gaz de RWGS (9) et produire un effluent FT (14) ;
- une première unité de séparation (15) adaptée pour traiter au moins en partie l'effluent FT (14) et produire : un effluent hydrocarboné (17), un premier effluent d'eau (16), et un premier effluent gazeux (33) ;
- une deuxième unité de séparation (34) adaptée pour traiter le premier effluent gazeux (33) et produire un effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone (18) et envoyer au moins en partie un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone (35) dans l'unité réactionnelle de RWGS (8) ;
- une unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) adaptée pour oxyder partiellement au moins une partie de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone (18), produire un effluent d'oxycombustion (29) comprenant du monoxyde de carbone et de l'eau, et envoyer l'effluent d'oxycombustion (29) dans l'unité réactionnelle de Fischer-Trospch (13) ; et
- une unité réactionnelle à l'hydrogène (20) adaptée pour traiter l'effluent hydrocarboné (17) et produire au moins une coupe hydrocarbonée (21).

[Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, dans lequel l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) est adaptée pour produire de la chaleur utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS (8) et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone (2).

[Revendication 3] Dispositif selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) est adaptée pour produire de la chaleur utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS (8).

[Revendication 4] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) est adaptée pour chauffer l'effluent riche en dioxyde de carbone (3) et/ou l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone (35) et/ou l'hydrogène (7), ou intégrer la section réactionnelle de l'unité réactionnelle de RWGS (8) au sein d'une chambre d'oxycombustion.

[Revendication 5] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité réactionnelle Fischer-Tropsch (13) est adaptée pour générer une première vapeur d'eau (22) pour alimenter en énergie thermique l'unité de captage de dioxyde de carbone (2).

[Revendication 6] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un premier échangeur de chaleur (31) adapté pour générer une deuxième vapeur d'eau (23) par échange thermique entre de l'eau et le gaz de RWGS (9).

[Revendication 7] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une première turbine (26) pour traiter au moins en partie l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone (18) pour produire de l'électricité.

[Revendication 8] Dispositif selon la revendication 7, dans lequel l'électricité est utilisée pour apporter des calories à l'unité réactionnelle de RWGS (8) et/ou l'unité de captage de dioxyde de carbone (2) et/ou l'unité d'électrolyse de l'eau (5).

[Revendication 9] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'unité d'électrolyse de l'eau (5) traite de l'eau provenant d'une ligne d'appoint et/ou du gaz de RWGS (9) et/ou de l'effluent FT (14).

[Revendication 10] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'eau du gaz de RWGS (9) est au moins en partie séparée par une troisième unité de séparation (10) pour être envoyée dans l'unité d'électrolyse de l'eau (5).

[Revendication 11] Procédé de captage et de conversion du dioxyde de carbone, comprenant les étapes suivantes :

- traiter la charge (1) dans une unité de captage de dioxyde de carbone (2) pour produire un effluent riche en dioxyde de carbone (3) ;
- convertir de l'eau (4) dans une unité d'électrolyse de l'eau (5) pour produire de l'oxygène (6) et de l'hydrogène (7) ;
- traiter l'effluent riche en dioxyde de carbone (3) avec l'hydrogène (7) dans une unité réactionnelle de conversion du gaz à l'eau inversée RWGS (8) pour produire un gaz de RWGS enrichi en CO et en eau (9) ;

- convertir le gaz de RWGS (9) dans une unité réactionnelle Fischer-Tropsch (13) pour produire un effluent FT (14) ;
- traiter l'effluent FT (14) dans une première unité de séparation (15) pour produire au moins un effluent hydrocarboné (17), un premier effluent d'eau (16) et un premier effluent gazeux (33) ;
- traiter le premier effluent gazeux (33) dans une deuxième unité de séparation (34) pour produire un effluent gazeux riche en dioxyde de carbone (35) et un effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone (18) ;
- envoyer au moins en partie l'effluent gazeux riche en dioxyde de carbone (35) dans l'unité réactionnelle de RWGS (8) ;
- oxyder partiellement au moins une partie (24) de l'effluent gazeux appauvri en dioxyde de carbone (18), après détente optionnelle dans une turbine (26), dans une unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) pour produire un effluent d'oxycombustion (29) comprenant du monoxyde de carbone et de l'eau ;
- envoyer l'effluent d'oxycombustion (29) dans l'unité réactionnelle FT (13) ; et
- traiter l'effluent hydrocarboné (17) dans une unité réactionnelle à l'hydrogène (20) pour produire au moins une coupe hydrocarbonée (21).

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'unité réactionnelle de RWGS (8) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 700°C et 1200°C, préférentiellement comprise entre 800°C et 1100°C, et plus préférentiellement encore comprise entre 850°C et 1050°C ;
- pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 5 MPa, et plus préférentiellement comprise entre 0,1 MPa et 3,5 MPa ;
- vitesse spatiale du gaz à l'entrée du réacteur comprise entre 5000 NL/kg_{cata}/h et 40000 NL/kg_{cata}/h ;
- catalyseur comprenant un métal ou une combinaison de métaux choisis parmi le groupe consistant en les éléments Ni, Cu, Fe, Co, Pt, Pd, Ru, Ag et Au.

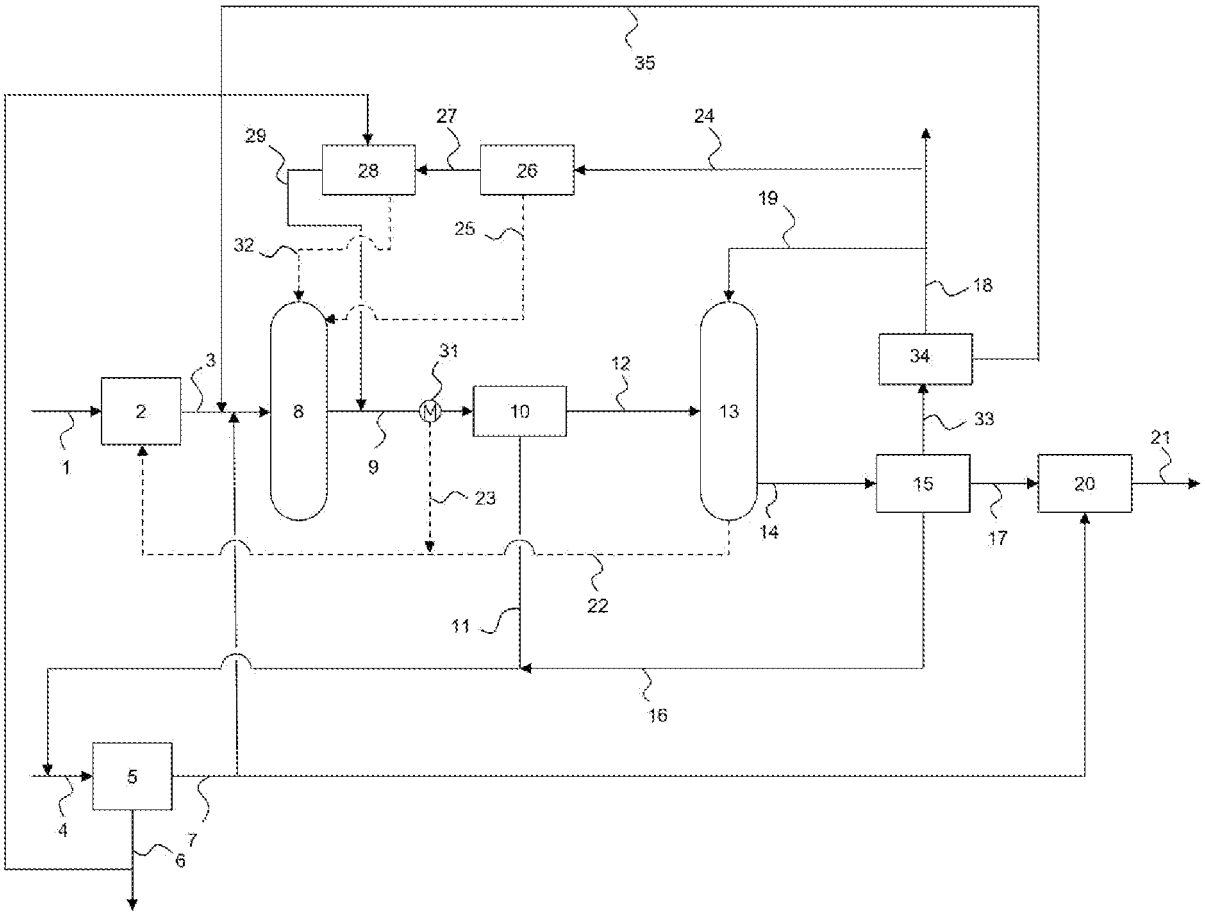
[Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel l'unité réactionnelle FT (13) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- température comprise entre 170°C et 280°C, de préférence entre 190°C

et 260°C et préférentiellement entre 210°C et 240°C ;
- pression absolue comprise entre 1,0 MPa et 6,0 MPa, de préférence entre 1,5 MPa et 3,5 MPa et préférentiellement entre 2,0 MPa et 3,0 MPa ;
- catalyseur comprenant du cobalt ou du fer, de manière préférée du cobalt, le catalyseur comprenant optionnellement un support, par exemple à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-silicée ou de titane.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel l'unité réactionnelle d'oxycombustion partielle (28) comprend au moins un réacteur utilisé dans au moins une des conditions opératoires suivantes :
- pression absolue comprise entre 0,1 MPa et 9MPa, de préférence entre 1 MPa et 4 MPa ;
- température comprise entre 600°C et 2000°C, de préférence entre 800°C et 1700°C et de manière préférée entre 1100°C et 1500°C.

[Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel la deuxième unité de séparation (34) est une unité de séparation de dioxyde de carbone par membrane et/ou par absorption dans un solvant et/ou par adsorption sur un solide.

[Fig. 1]


35
27
24
29
28
26
19
25
32
18
34
3
31
12
2
8
M
10
13
33
21
1
9
23
15
20
14
17
22
11
16
5
4
7
6

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 912466
FR 2212358

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 2006/211777 A1 (SEVERINSKY ALEXANDER J [US]) 21 septembre 2006 (2006-09-21) * revendications 3, 7, 8, 11, 15, 16, 21 * * figures 5-12 * * alinéas [0058], [0068], [0072], [0078], [0089], [0092], [0093], [0108], [0111], [0129], [0133], [0134] * * alinéas [0163] - [0172], [0207] - [0213], [0250], [0317] * -----	1-15	C07C1/04 C10G2/00 C10L1/04 F23C9/00
X	US 2019/359894 A1 (HEIDEL KENTON [CA] ET AL) 28 novembre 2019 (2019-11-28) * revendications 212, 217, 220, 222, 224-228 * * alinéas [0038], [0040], [0048], [0050], [0068], [0074], [0078], [0110], [0128], [0130], [0132] * * alinéas [0135] - [0137], [0143], [0147] - [0152], [0160], [0179], [0180], [0193], [0215] - [0222] * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 2012/201717 A1 (SINGH SHWETANK [IS] ET AL) 9 août 2012 (2012-08-09) * revendications 1-11 * * alinéas [0031], [0032], [0039], [0047], [0051], [0061], [0062], [0064], [0077], [0083], [0092], [0106] * * figures 3, 7 * -----	1-15	C10G C25B B01D C10K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
25 mai 2023	Pardo Torre, J

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212358 FA 912466

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 25-05-2023
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 2006211777 A1	21-09-2006	AT 546508 T	15-03-2012
		CA 2601445 A1	21-09-2006
		CN 101160375 A	09-04-2008
		CN 103059899 A	24-04-2013
		EP 1861478 A1	05-12-2007
		HK 1116512 A1	24-12-2008
		JP 5155147 B2	27-02-2013
		JP 2008533287 A	21-08-2008
		KR 20070122215 A	28-12-2007
		PL 1861478 T3	31-07-2012
		RU 2010111716 A	10-10-2011
		SG 160406 A1	29-04-2010
		US 2006211777 A1	21-09-2006
		US 2010111783 A1	06-05-2010
		US 2010113623 A1	06-05-2010
		US 2011044860 A1	24-02-2011
		US 2011054044 A1	03-03-2011
		US 2011054047 A1	03-03-2011
		WO 2006099573 A1	21-09-2006
US 2019359894 A1	28-11-2019	AU 2017383560 A1	18-07-2019
		BR 112019013078 A2	04-02-2020
		CA 3047846 A1	28-06-2018
		CN 110382667 A	25-10-2019
		EP 3559154 A1	30-10-2019
		IL 267507 A	29-08-2019
		US 2019359894 A1	28-11-2019
		WO 2018112654 A1	28-06-2018
		ZA 201904262 B	28-04-2021
US 2012201717 A1	09-08-2012	US 2007244208 A1	18-10-2007
		US 2012201717 A1	09-08-2012
		WO 2007108014 A1	27-09-2007

EPO FORM P0465