



Le dispositif (10) de production de gaz de synthèse comporte: -un réacteur (105) isotherme de méthanation comportant: -une entrée (110), pour du syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, reliée à une conduite (115) d'alimentation de syngas et -une sortie (120) pour gaz naturel de synthèse, -un moyen (125) de séparation d'eau comportant: -une entrée (130) pour gaz naturel de synthèse et -une sortie (135) pour gaz naturel de synthèse déshydraté et -une dérivation (140) d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

DISPOSITIF ET PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention vise un dispositif et un procédé de production de gaz de synthèse. Elle s'applique, notamment, à la filière de production de gaz naturel de synthèse par gazéification de composés hydrocarbonés.

5

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

La production de biométhane, appartenant aux « SNG » (de Synthesis Natural Gas, traduit par Gaz Naturel de Synthèse) peut être réalisée par conversion thermochimique de tout composé hydrocarboné. Cette conversion est réalisée par un procédé constitué de

10 quatre étapes principales que sont :

- la gazéification du composé hydrocarboné pour produire du syngas (gaz de synthèse) composé essentiellement de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O et de Tars (goudrons C_6+)
- l'épuration du syngas pour éliminer les goudrons et les impuretés soufrées et/ou
- 15 chlorées,
- la méthanation catalytique qui consiste à convertir le H_2 et le CO en CH_4 et
- la mise aux spécifications qui vise à éliminer l'eau, le H_2 résiduel, et le CO_2 afin de produire un gaz naturel de synthèse au plus proche des spécifications du gaz naturel. On entend par spécification, en particulier, la liste non-exhaustive suivante :
- 20 - de pouvoir calorifique supérieur, abrégé « PCS » ou « HHV » (de l'anglais High Heating Value, traduit par pouvoir calorifique supérieur),
- d'indice de Wobbe, et
- de teneur maximale en H_2 et CO_2 .

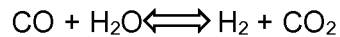
La gazéification du composé hydrocarboné est réalisée au sein d'un réacteur dans

25 lequel la biomasse subit différentes étapes réactionnelles.

La première étape correspond à une dégradation thermique du composé hydrocarboné qui subit successivement un séchage puis une dévolatilisation de la matière organique pour produire :

- un résidu carboné, dit « char »,
- 30 - un gaz de synthèse, tel le H_2 , CO , CO_2 , H_2O et CH_4 et
- des composés condensables contenus dans le syngas, tels des tars ou goudrons).

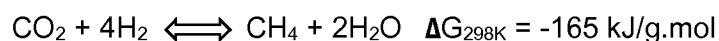
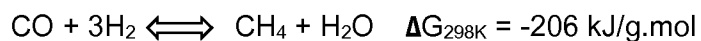
Le résidu carboné peut ensuite être oxydé par un agent de gazéification, tel de la vapeur d'eau, de l'air, ou de l'oxygène, pour produire du H₂, CO. En fonction de sa nature, cet agent de gazéification pourra également réagir avec les tars ou les gaz majoritaires. Ainsi, s'il s'agit de vapeur d'eau (H₂O), une réaction de Dussan, dite « du gaz à l'eau » et
5 habituellement connue sous l'acronyme « WGS » (pour Water Gas Shift, traduit par réaction du gaz à l'eau) se produit dans le réacteur de gazéification selon l'équilibre suivant :



La pression du réacteur a peu d'effet sur cette réaction. Par contre, l'équilibre est fortement lié à la température du réacteur et aux teneurs « initiales » des réactifs. Pour les
10 procédés existants, le ratio H₂/CO est généralement inférieur à 2 à l'issue de l'étape de gazéification. Ce ratio est un facteur important pour la production de biométhane lors des étapes suivantes d'épuration et de méthanation qui permet la production du CH₄ et sur laquelle repose le procédé de production de SNG.

La réaction de WGS peut être réalisée dans un réacteur spécifique placé en amont
15 de la méthanation. Cependant dans le cas de certains procédés en lit fluidisé, les deux réactions de méthanation et de WGS peuvent être effectuées en parallèle dans le même réacteur ; la vapeur nécessaire pour la réaction de WGS est injectée dans le réacteur en même temps que le mélange réactionnel.

La production du biométhane à partir du syngas issu de l'étape de gazéification est
20 basée sur la réaction catalytique de méthanation du CO ou du CO₂ dite « réaction de Sabatier ». La méthanation consiste à convertir le monoxyde ou le dioxyde de carbone en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, généralement à base de nickel, ou de tout autre métal de transition de la classification périodique, pour produire du méthane. Elle est régie par les réactions équilibrées compétitives d'hydrogénation suivantes :



Dans les conditions généralement utilisées pour produire du SNG à partir du syngas issu de gazéification, la réaction de méthanation du CO est très largement favorisée du fait du défaut de H₂ dans le syngas produit.

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

La production de méthane à partir de CO et de H₂ est optimale pour un gaz de composition proche de la composition stœchiométrique, c'est à dire dont le rapport H₂/CO
35 est proche de 3. Le syngas produit par gazéification, en particulier de biomasse, est caractérisé par un rapport H₂/CO plus faible, de l'ordre de 1 à 2. Aussi, pour maximiser la

production de méthane, ce rapport doit être ajusté en produisant de l'hydrogène par réaction entre le monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau par la réaction de WGS.

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

La chaleur dégagée lors de la conversion du CO est d'environ 2,7 kWh lors de la production de 1 Nm³ de méthane. Le contrôle de la température au sein du réacteur, et donc l'élimination de la chaleur produite par la réaction, est un des points clés pour minimiser la désactivation du catalyseur, par frittage, et maximiser les taux de conversion en méthane.

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

La mise en œuvre d'un réacteur fluidisé est une solution simple pour limiter la température de réaction. La fluidisation du catalyseur par le mélange réactionnel permet une homogénéisation quasi-parfaite des températures en tous points de la couche catalytique et le réacteur peut être assimilé à un réacteur isotherme. L'élimination de la chaleur produite par la réaction s'effectue par l'intermédiaire d'échangeurs immergés au sein de la couche fluidisée. Les coefficients d'échanges thermiques entre la couche fluidisée et une paroi plongée dans le lit sont très importants (de l'ordre de 400 à 600 W/K.m², comparables à ceux entre un liquide et une paroi) et permettent de minimiser les dimensions de l'échangeur et donc la taille globale du réacteur.

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

Du fait de l'échange thermique et du régime de fluidisation, un inconvénient majeur est imputable à cette technologie pour un fonctionnement à haute pression. En effet, la baisse du volume gazeux due à l'augmentation de pression conduit à une section disponible

moins importante pour positionner l'échangeur (à puissance égale). Des solutions de l'homme du métier existent cependant pour pallier à l'ajustement de la surface effective ou au régime de fluidisation. Les solutions non-exhaustives sont par exemples :

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

- la modification des caractéristiques physiques du catalyseur (granulométrie, densité du support) pour conserver une fluidisation équivalente pour un débit volumique plus faible.

En termes de souplesse, le lit fluidisé permet par nature une flexibilité plus large en termes de débit et donc de puissance de réacteur autour des conditions de dimensionnement.

Du point de vue réactionnel, et contrairement aux technologies à lits fixes ou aux réacteurs refroidis par les parois, la méthanation du syngas en lit fluidisé ne requiert pas de pré-WGS. Une co-injection de vapeur avec le syngas permet d'assurer les réactions de méthanation du CO et de WGS dans le même dispositif.

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

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

En sortie de réacteur de méthanation, l'eau est tout d'abord séparée du biométhane par refroidissement et condensation en passant en dessous de la température de rosée de l'eau aux conditions considérées.

Ensuite, le CO_2 est extrait du gaz pour atteindre les spécifications du réseau. Les technologies permettant cette séparation sont relativement nombreuses et connues. Les principales familles technologiques sont l'absorption, physique ou chimique, l'adsorption modulée en pression, la perméation membranaire ou encore la cryogénie.

Enfin, en étape finale avant conditionnement et injection du SNG produit, il convient d'éliminer une fraction importante du H_2 résiduel de la réaction de méthanation afin de répondre aux spécifications concernant tout particulièrement le PCS. La technique la plus communément utilisée pour cette séparation est la perméation membranaire qui peut

présenter un niveau de complexité et des coûts, en termes d'investissement et d'opération, non négligeables avec un impact significatif sur la chaîne de valeur.

La composition du SNG brut en sortie de réacteur est intimement liée aux conditions de fonctionnement du réacteur, en termes de pression, de température, du mode de fonctionnement adiabatique ou isotherme du réacteur, or ces conditions gouvernent les équilibres chimiques des réactions ci-dessus. Ces réactions forment globalement de l'eau et une séparation de cette espèce est par conséquent requise. Concernant les autres espèces (CO, CO₂ et H₂), leurs teneurs respectives peuvent être modifiées en jouant d'une part sur le mode de fonctionnement du réacteur (adiabatique ou isotherme) et d'autre part sur la température ou la pression. Une pression élevée et une faible température vont ainsi permettre de réduire considérablement les teneurs de ces composés. Lorsque l'opération est réalisée en réacteur « adiabatique », une succession d'étapes est par ailleurs nécessaire pour atteindre une qualité de conversion équivalente au réacteur isotherme. En tout état de cause, la composition du gaz produit est généralement incompatible vis-à-vis des spécifications d'injection, par conséquent des étapes d'amélioration sont nécessaires pour éliminer le CO₂ et/ou le H₂ résiduel. Ainsi, le mode opératoire constitue un verrou pour la simplification de la chaîne des procédés.

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

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

Dans ces solutions, la température atteinte en entrée du réacteur de méthanation est de l'ordre de 310 à 330°C et la température en sortie de ce réacteur est de l'ordre de 620°C, ce qui induit une conversion peu efficace limitée par la thermodynamique de la réaction et donc la présence de composés indésirables, comme par exemple H₂, CO, CO₂ en excès dans le flux sorti du réacteur. Cette présence de composés indésirables, notamment du dihydrogène, nécessite une étape de séparation du dihydrogène en aval du réacteur pour répondre par exemple aux spécifications d'injection sur le réseau de distribution ou de transport du gaz naturel.

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

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

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

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

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

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

On connaît enfin des systèmes tels que décrits dans le document US 2009/0247653. Dans ces systèmes, une succession de trois réacteurs de méthanation adiabatiques est mise en œuvre, le dernier réacteur de la succession visant à produire du méthane de synthèse complémentaire. Dans ces systèmes, une partie des produits de la méthanation du
15 CO et du H₂ est recirculée après le deuxième réacteur vers le flux d'entrée du premier réacteur de la succession pour ajuster le ratio de CO et de H₂ et ajuster la température du flux d'entrée du premier réacteur pour modérer l'exothermicité de la réaction adiabatique se produisant dans le premier réacteur.

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

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

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

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

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

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

OBJET DE L'INVENTION

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

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

- 5 - un réacteur isotherme de méthanation comportant :
 - une entrée, pour du syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, reliée à une conduite d'alimentation de syngas et
 - une sortie pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen de séparation d'eau comportant :
 - 10 - une entrée pour gaz naturel de synthèse et
 - une sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivé, soit fourni au réacteur.

15 Le moyen de séparation d'eau refroidissant le gaz naturel de synthèse, la fourniture de ce gaz en entrée du réacteur permet un refroidissement du syngas et permet au réacteur de ne pas nécessiter d'échangeur thermique au-delà d'un certain taux de recirculation. En dessous de ce taux, la surface nécessaire d'échangeur immergée dans le réacteur est réduite. La conception d'un tel réacteur, notamment en termes de dimensionnement, est d'autant plus simplifiée. De plus, la fourniture du gaz naturel de synthèse déshydraté dans la
20 conduite d'alimentation améliore l'indice de Wobbe et le PCS des produits de la réaction de méthanation par la modification favorable des équilibres réactionnels. Ainsi, le dispositif objet de la présente invention permet un dimensionnement simplifié du réacteur ainsi que la simplification de la mise aux spécifications ne nécessitant plus de séparation du dihydrogène
25 avant conditionnement pour injection dans le réseau gazier.

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

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

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

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

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

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

- un capteur d'une température à l'intérieur ou en sortie du réacteur et
- un recirculateur, des produits entrés dans la dérivation, ce recirculateur étant commandé en fonction de la température captée.

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

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte, en amont de l'entrée du réacteur, un moyen de préchauffage, du mélange à une température supérieure à 150°C.

Ces modes de réalisation permettent de limiter la formation de tétra-carbonyl de nickel dans le réacteur de méthanation, le tétra-carbonyl de nickel étant formé à une température inférieure à 230°C avec une décroissance entre 150°C et 230°C.

Dans des modes de réalisation, le moyen de préchauffage chauffe le mélange à une température supérieure à 230°C pour éviter la production de composés toxiques et inférieure à la température de fonctionnement du réacteur pour permettre le refroidissement du réacteur.

Dans des modes de réalisation, le dispositif objet de la présente invention comporte une conduite d'injection de vapeur d'eau dans la conduite d'alimentation de syngas en amont du lieu de formation du mélange entre le syngas et les produits de méthanation sortis de la dérivation.

Ces modes de réalisation permettent de réaliser une réaction de WGS pour ajuster le ratio H_2/CO dans le réacteur, de manière à éviter la désactivation du catalyseur par dépôt de coke et à améliorer le rendement de production de CH_4 .

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

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

Ces modes de réalisation permettent de maintenir le débit global dans le réacteur de méthanation constant par déviation d'une partie des produits de méthanation, chauds, en

sortie du réacteur. Le maintien de ce débit procure au dispositif une flexibilité accrue en termes d'apport de syngas.

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

- un moyen de mesure du débit de syngas après injection de vapeur d'eau issue de la conduite d'injection de vapeur d'eau et après mélange avec le gaz issu de la dérivation
- un recirculateur, des produits entrés dans la conduite de dérivation, ce recirculateur étant commandé en fonction du débit mesuré.

Ces modes de réalisation permettent d'assurer le maintien du débit global du flux entrant dans le réacteur de méthanation.

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

Ces modes de réalisation permettent une séparation accrue d'eau contenue dans les gaz naturels de synthèse.

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

Dans des modes de réalisation, le réacteur est configuré pour réaliser une réaction de Dussan dite « du gaz à l'eau ».

Ces modes de réalisation permettent l'utilisation d'un réacteur unique pour réaliser la réaction de WGS et la réaction de méthanation.

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

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

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

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

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

- une étape de réaction de méthanation comportant :
 - une étape d'entrée dans un réacteur isotherme de méthanation, de syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, par une conduite d'alimentation de syngas et
 - une étape de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape de séparation d'eau comportant :
 - une étape d'entrée pour gaz naturel de synthèse et

- une étape de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une étape de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

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

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

- une étape de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de séparation d'eau et/ou
- une étape de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape de méthanation.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

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

- la figure 1 représente, schématiquement, un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- la figure 2 représente, schématiquement, un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- la figure 3 représente, schématiquement et sous forme d'un logigramme, une succession d'étapes particulière du procédé objet de la présente invention,
- la figure 4 représente, sous forme d'une courbe, l'indice de Wobbe de gaz de synthèse obtenu par le dispositif et le procédé objets de la présente invention,
- la figure 5 représente, sous forme d'une courbe, le PCS de gaz de synthèse obtenu par le dispositif et le procédé objets de la présente invention,
- la figure 6 représente, sous forme d'une courbe, la baisse relative du flux molaire de dihydrogène dans le gaz de synthèse en fonction du taux de recirculation du gaz de synthèse,
- la figure 7 représente, sous forme d'une courbe, l'exothermicité de la réaction d'obtention de gaz de synthèse lors de la mise en œuvre du dispositif et le procédé objets de la présente invention et

- la figure 8 représente, schématiquement, un exemple de système mis en œuvre dans l'état de l'art.

DESCRIPTION D'EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La présente description est donnée à titre non limitatif, chaque caractéristique d'un mode de réalisation pouvant être combinée à toute autre caractéristique de tout autre mode de réalisation de manière avantageuse. Par ailleurs, chaque paramètre d'un exemple de réalisation peut être mis en œuvre indépendamment d'autres paramètres dudit exemple de réalisation.

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

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

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

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

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

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

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

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

- un réacteur 105 isotherme de méthanation comportant :
 - une entrée 110, pour du syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, reliée à une conduite 115 d'alimentation de syngas et
 - une sortie 120 pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen 125 de séparation d'eau comportant :
 - une entrée 130 pour gaz naturel de synthèse et
 - une sortie 135 pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une dérivation 140 d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis la sortie du moyen 125 de séparation d'eau vers la conduite 115 d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur 105.

Le réacteur 105 est, préférentiellement, un réacteur isotherme de méthanation à lit fluidisé fonctionnant à une température prédéterminée. La fluidisation du catalyseur par le mélange réactionnel permet une homogénéisation quasi-parfaite des températures en tous points de la couche catalytique et le réacteur peut être assimilé à un réacteur isotherme.

5 Dans des variantes, ce réacteur 105 peut être un réacteur à eau bouillante, connu de l'homme du métier sous l'abréviation « BWR » (pour Boiling Water Reactor, traduit par réacteur à eau bouillante). Dans d'autres variantes, ce réacteur 105 peut être un réacteur à lit refroidit par les parois ou un réacteur échangeur.

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

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

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

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

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

20 Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le réacteur 105 est configuré pour réaliser une réaction de Dussan dite « du gaz à l'eau ». Dans ces modes de réalisation, de la vapeur d'eau est injectée dans le syngas fourni au réacteur 105.

La conduite d'alimentation 115 de syngas est reliée à une unité de gazéification de
25 matières hydrocarbonées (non représentée), telles de la biomasse, du charbon ou des déchets. Le syngas comporte des éléments de H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2 , C_3^+ , etc. Cette conduite d'alimentation 115 est étanche.

Dans des variantes, la conduite d'alimentation 115 reçoit du H_2 en provenance, par exemple, d'un dispositif d'électrolyse de l'eau.

30 Dans d'autres variantes, la conduite d'alimentation 115 reçoit du H_2 issu d'une pluralité de sources distinctes.

Les gaz naturels de synthèse quittent le réacteur 105 par la sortie 120 du réacteur.

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

Le moyen de séparation 125 d'eau est, par exemple, un échangeur thermique pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température inférieure à la température de rosée

de l'eau. Cette température est de préférence comprise entre -5°C et +60°C. Préférentiellement, cette température est comprise entre -5°C et 40°C.

L'eau ainsi séparée est collectée par une sortie 127 pour eau et peut être utilisée par un dispositif externe ou chauffée pour être transformée en vapeur d'eau pouvant, comme
5 indiqué ci-dessous, être injectée dans la conduite d'alimentation 115 de syngas.

Le moyen de séparation 125 d'eau comporte l'entrée 130 pour gaz naturel de synthèse. Cette entrée 130 est, par exemple, un orifice associé à une connectique (non représentée) pour être relié à la conduite étanche de transport du gaz naturel de synthèse issu du réacteur 105. Cette conduite étanche de transport est reliée à la sortie 120 pour gaz
10 naturel de synthèse du réacteur de méthanation 105.

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

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

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

De cette manière, le syngas et les gaz naturels de synthèse déshydratés, refroidis par le processus de séparation de l'eau, forment un mélange qui, dans le réacteur 105, réduit l'exothermicité du réacteur de méthanation tout en améliorant les caractéristiques du gaz naturel de synthèse issu du réacteur 105 pour répondre aux spécifications habituelles d'utilisation.

En particulier, le mélange réalisé permet d'éviter la séparation avec de H₂. Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif
25 comporte :

- un capteur 150 d'une température à l'intérieur ou en sortie du réacteur 105 ou d'une température du flux de gaz de synthèse en sortie de ce réacteur 105 et
- un recirculateur 155, des produits entrés dans la dérivation, ce recirculateur étant
30 commandé en fonction de la température captée.

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

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

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

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

Une telle perte de charge est estimée entre 200 et 800 mbar, par exemple. Le recirculateur 155 est, par exemple, un ventilateur, un surpresseur ou un éjecteur. Dans le cas d'un éjecteur, le fluide utilisé pour réaliser le mécanisme d'éjection est, par exemple, de la vapeur d'eau en complément partiel ou en remplacement de la vapeur 165 de WGS ayant lieu dans le réacteur 105.

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

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte en amont de l'entrée du réacteur 105, un moyen 160 de préchauffage, du mélange à une température supérieure à 150°C. Préférentiellement, ce moyen 160 de préchauffage chauffe le mélange à une température supérieure ou égale à 200°C. Préférentiellement, ce moyen 160 de préchauffage chauffe le mélange à une température supérieure ou égale à 230°C. Préférentiellement, ce moyen 160 de préchauffage chauffe le mélange à une température inférieure à 280°C et de préférence à une température inférieure à la température de fonctionnement du réacteur 105.

Le moyen de préchauffage 160 est, par exemple, un échangeur de chaleur fluide/gaz, ou électrique, configuré pour transmettre au mélange une température supérieure à 150°C. Préférentiellement, la température du mélange est portée à une température supérieure ou égale à 230°C.

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

Dans des modes de réalisation préférentiels, tels que celui représenté en figure 1, le dispositif 10 comporte une conduite 165 d'injection de vapeur d'eau dans la conduite 115

d'alimentation de syngas en amont du lieu de formation du mélange entre le syngas et les produits de méthanation sortis de la dérivation 140.

La conduite d'injection 165 est, par exemple, une conduite étanche reliée à un dispositif (non représenté) de production de vapeur d'eau. Ce dispositif de production de vapeur d'eau chauffe, par exemple, l'eau séparée du gaz naturel de synthèse pour produire de la vapeur d'eau injectée dans le syngas. L'eau ainsi injectée permet la réalisation d'une réaction de WGS et de limiter la formation de coke dans le réacteur 105. De plus, la vapeur favorise par la réaction de WGS l'ajustement du ratio H_2/CO proche des conditions optimales pour la réaction de méthanation. L'analyse de l'art antérieur a montré que la réaction de WGS pouvait être réalisée dans un réacteur dédié situé en amont du réacteur 105 ou bien au sein même de ce réacteur en parallèle aux réactions de méthanation. Afin de bénéficier des gains économiques et de la simplification du procédé, la réalisation des réactions de méthanation et de WGS est effectuée, de préférence, dans un dispositif unique.

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

- une entrée 175 positionnée entre la sortie du réacteur 105 et le moyen 125 de séparation d'eau et
- une sortie 180 positionnée en amont de l'entrée 110 du réacteur 105 et en aval du moyen de réchauffage 160.

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

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

Le débit du syngas de gazéification est entièrement fonction des quantités de composés hydrocarbonés disponibles. Afin de conserver la stabilité de conversion au cours de l'opération de méthanation, les conditions hydrodynamiques doivent être maintenues les plus constantes possibles. Néanmoins, si la matière hydrocarbonée disponible est insuffisante et par conséquent le débit de syngas est diminué, il convient de maintenir un débit global entrant dans le réacteur 105 constant ou d'opter pour une technologie très flexible. Même dans le cas du lit fluidisé capable de fonctionner dans une gamme de débits d'un à six, des débits trop faibles peuvent engendrer une dégradation du refroidissement et donc de la conversion. Pour pallier cette difficulté, en cas de baisse importante de débit de syngas, le flux en sortie de moyen de préchauffage 160 est complété par une recirculation

chaude provenant directement de la sortie 120 du réacteur 105 par le biais de la conduite de déviation 170. Le fait d'utiliser un fluide de recirculation chaud ne provoque pas de déséquilibre thermique du réacteur 105 mais permet de rendre le dispositif 10 très flexible.

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

- un moyen 185 de mesure du débit de syngas après injection de vapeur d'eau issue de la conduite 165 d'injection de vapeur d'eau et après mélange avec le gaz issu de la dérivation 140
- un recirculateur 190, des produits entrés dans la conduite 165 de dérivation, ce recirculateur 190 étant commandé en fonction du débit mesuré.

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

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

Dans des modes de réalisation préférentiels, le dispositif 10 comporte un moyen de séparation 145 de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté positionné en aval de la dérivation 140.

La mise en œuvre du dispositif 10 objet de la présente invention permet d'obtenir du gaz de synthèse proche des spécifications du réseau gazier nécessitant peu d'opérations supplémentaires.

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

On observe, sur la figure 2, qui n'est pas à l'échelle, une vue schématique d'un deuxième mode de réalisation du dispositif 20 objet de la présente invention. Ce dispositif 20 de production de gaz de synthèse est similaire au dispositif 10 décrit en regard de la figure 1. Ainsi, les références 205, 210, 215, 220, 225, 227, 230, 235, 240, 250, 255, 260, 262, 265, 270, 275, 280, 285, 287 et 290 du dispositif 20 correspondent respectivement aux références 105, 110, 115, 120, 125, 127, 130, 135, 140, 150, 155, 160, 162, 165, 170, 175, 180, 185, 187 et 190 du dispositif 10.

Le dispositif 20 comporte, de plus, un moyen de séparation 245 de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté positionné en amont de la dérivation 240.

Ce moyen de séparation 245 peut être positionné en amont ou en aval du moyen de séparation 225 d'eau.

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

- une étape 305 de réaction de méthanation comportant :
 - une étape 310 d'entrée dans un réacteur isotherme de méthanation, de syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, par une conduite d'alimentation de syngas et
 - une étape 315 de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape 320 de séparation d'eau comportant :
 - une étape 325 d'entrée pour gaz naturel de synthèse et
 - une étape 330 de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté,
- une étape 335 de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur et
- préférentiellement, une étape 340 de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape 320 de séparation,
- préférentiellement, une étape (non représentée) de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape de méthanation 305.

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

Dans des variantes, le procédé 30 objet de la présente invention comporte, en amont de l'étape de réaction 305, une étape 340 de préchauffage. Cette étape de préchauffage 340 est réalisée, par exemple, par un moyen de préchauffage, 160 ou 260, tel que décrit en regard des figures 1 ou 2.

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

pour l'injection sur le réseau. Les simulations réalisées et présentées ci-après ont été réalisées à 8 bars et une température de méthanation de 320°C.

Les figures 4 et 5 représentent respectivement l'indice de Wobbe et le PCS du SNG avant la séparation de H₂ pour la configuration de référence avec recirculation du SNG humide, la recirculation du SNG déshydraté et la recirculation du SNG déshydraté et décarbonaté.

Ces résultats sont présentés en fonction du taux de recirculation qui correspond au rapport des débits volumiques aux conditions normales de pression et de température du flux recirculé et du flux de syngas. Pour la « configuration de référence », le flux recirculé est remplacé par un débit de SNG humide équivalent au flux traversant la conduite de déviation. Ce débit de SNG humide a été effectué par déviation d'une partie du flux issu du réacteur, en amont du moyen de séparation d'eau.

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

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

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

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

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

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

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

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

D'après les résultats obtenus en termes d'indice de Wobbe et de PCS, le taux de recirculation du gaz humide, c'est à dire la configuration de référence, n'a aucune incidence sur la qualité du gaz et montre que la séparation du H₂ est indispensable pour atteindre les spécifications d'injection. La recirculation après déshydratation simple ou avec

décarbonatation conduit à une augmentation plus ou moins importante de l'indice de Wobbe et du PCS. Ces améliorations pourraient être interprétées comme étant le résultat d'une simple dilution mais la figure 6 met en exergue une réelle amélioration des équilibres réactionnels avec une baisse drastique du flux molaire de H_2 en sortie de dispositif 10 ou 20.

5 On observe, sur la figure 6, en ordonnée, la baisse relative du flux molaire de H_2 en sortie du dispositif, 10 ou 20, en fonction du taux de recirculation, en abscisse, et de la nature du gaz naturel de synthèse recirculé en entrée du réacteur, 105 ou 205, de méthanation.

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

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

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

20 Malgré la dilution par recirculation, le ratio CO/H_2O est conservé en entrée de réacteur par rapport au ratio CO/H_2O initial de mise en fonctionnement du réacteur. Ainsi, le risque lié à une désactivation du catalyseur de méthanation par cokage reste relativement faible. Entre les deux dispositifs, 10 et 20, la décarbonatation en amont de la recirculation du gaz naturel de synthèse paraît plus efficace en termes de réduction molaire du H_2 . Ainsi, pour respecter les critères d'injectabilité, un débit de recirculation quatre à huit fois plus important est requis en déshydratation simple comparativement à la solution avec décarbonatation. Pour les conditions opératoires retenues pour la simulation, et lorsque seule la déshydratation est mise en œuvre avant la recirculation, le taux minimum de recirculation nécessaire pour éviter la séparation de H_2 est estimé à 1,6. Lorsque la déshydratation est complétée par une étape de décarbonatation, le taux requis est de l'ordre de 0,2. Ces taux respectifs permettent effectivement de répondre aux contraintes liées à l'injection mais requièrent toutefois un système interne de refroidissement du réacteur pour conserver l'isothermicité et ne peuvent dans ce cas pas s'appliquer aux technologies lits fixes non refroidies. Pour ce qui concerne les réacteurs échangeurs, le réacteur à eau bouillante ou à lit fluidisé, cette nouveauté, dans ces conditions d'exploitation, permet de réduire la surface d'échangeur de respectivement 10 % et 25 %.

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

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

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

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

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

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

Les fractions molaires des espèces H_2 , CO_2 , CO et CH_4 en fonction du taux de recirculation pour les différentes configurations simulées évoluent dans le sens de
20 l'amélioration de la qualité du SNG. Toutefois, la fraction molaire de CO augmente drastiquement avec le dispositif 10 de recirculation du SNG déshydraté.

Dans ce cas, la déshydratation simple conduit à sur-concentrer la teneur en CO_2 en entrée de réacteur et déplace l'équilibre de la réaction WGS vers la production de CO et la consommation de H_2 . Pour le dispositif 20, l'extraction de CO_2 intégrée dans la boucle de
25 recirculation permet de favoriser la réaction de WGS vers la production de H_2 qui est ensuite converti en CH_4 .

REVENDICATIONS

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

- un réacteur (105, 205) isotherme de méthanation comportant :
 - une entrée (110, 210), pour du syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, reliée à une conduite (115, 215) d'alimentation de syngas et
 - 5 - une sortie (120, 220) pour gaz naturel de synthèse,
- un moyen (125, 225) de séparation d'eau comportant :
 - une entrée (130, 230) pour gaz naturel de synthèse et
 - une sortie (135, 235) pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une dérivation (140, 240) d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté depuis
- 10 la sortie du moyen de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

2. Dispositif (10) selon la revendication 1, qui comporte un moyen (145) de séparation de

15 dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté, ce moyen de séparation étant positionné en aval de la dérivation (140).

3. Dispositif (20) selon l'une des revendications 1 ou 2, qui comporte un moyen (245) de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté, ce moyen de

20 séparation étant positionné en amont de la dérivation (240).

4. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, qui comporte :

- un capteur (150, 250) d'une température à l'intérieur ou en sortie du réacteur (105, 205) et
- 25 - un recirculateur (155, 255), des produits entrés dans la dérivation, ce recirculateur étant commandé en fonction de la température captée.

5. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 4, qui comporte, en amont de l'entrée du réacteur (105, 205), un moyen (160, 260) de préchauffage, du mélange à une

30 température supérieure à 150°C.

6. Dispositif (10, 20) selon la revendication 5, dans lequel le moyen (160, 260) de préchauffage chauffe le mélange à une température supérieure à 230°C pour éviter la production de composés toxiques et inférieure à la température de fonctionnement du

35 réacteur (105, 205) pour permettre le refroidissement du réacteur (105, 205).

7. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 5 ou 6, qui comporte une conduite (170, 270) de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation, comportant :

- une entrée (175, 275) positionnée entre la sortie du réacteur (105, 205) et le moyen (125, 225) de séparation d'eau et
- une sortie (180, 280) positionnée en amont de l'entrée (110, 210) du réacteur (105, 205) et en aval du moyen de préchauffage (160, 260).

8. Dispositif (10, 20) selon la revendication 7, qui comporte :

- un moyen (185, 285) de mesure du débit de syngas après injection de vapeur d'eau issue de la conduite (165, 265) d'injection de vapeur d'eau et après mélange avec le gaz issu de la dérivation (140, 240) et
- un recirculateur (190, 290), des produits entrés dans la conduite de dérivation, ce recirculateur étant commandé en fonction du débit mesuré.

9. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 8, qui comporte une conduite (165, 265) d'injection de vapeur d'eau dans la conduite (115, 215) d'alimentation de syngas en amont du lieu de formation du mélange entre le syngas et les produits de méthanation sortis de la dérivation (140, 240).

10. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le moyen (125, 225) de séparation d'eau est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température comprise entre -5°C et +60°C.

11. Dispositif (10, 20) selon la revendication 10, dans lequel le moyen (125, 225) de séparation d'eau est configuré pour refroidir les gaz naturels de synthèse à une température inférieure à la température de rosée de l'eau à la pression de fonctionnement du réacteur (105, 205) considérée.

12. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le réacteur (105, 205) est configuré pour réaliser une réaction de Dussan dite « du gaz à l'eau ».

13. Dispositif (10, 20) selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le réacteur (105) isotherme est un réacteur à lit fluidisé.

14. Dispositif (10, 20) selon la revendication 13, qui comporte au moins une surface (106) d'échange thermique positionnée dans le lit fluidisé.

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

- une étape (305) de réaction de méthanation comportant :
 - une étape (310) d'entrée dans un réacteur isotherme de méthanation, de syngas produit par gazéification de matière hydrocarbonée, par une conduite d'alimentation de syngas et
 - une étape (315) de sortie pour gaz naturel de synthèse,
- une étape (320) de séparation d'eau comportant :
 - une étape (325) d'entrée pour gaz naturel de synthèse et
 - une étape (330) de sortie pour gaz naturel de synthèse déshydraté et
- une étape (335) de dérivation d'une partie du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape de l'étape de séparation d'eau vers la conduite d'alimentation de syngas pour qu'un mélange, du syngas et du gaz naturel de synthèse dérivés, soit fourni au réacteur.

16. Procédé (30) selon la revendication 15, qui comporte une étape 340 de séparation de dioxyde de carbone du gaz naturel de synthèse déshydraté en sortie de l'étape 320 de séparation.

17. Procédé (30) selon l'une des revendications 15 ou 16, qui comporte une étape de déviation, d'une partie des produits chauds de réactions de méthanation vers l'amont de l'étape de méthanation.

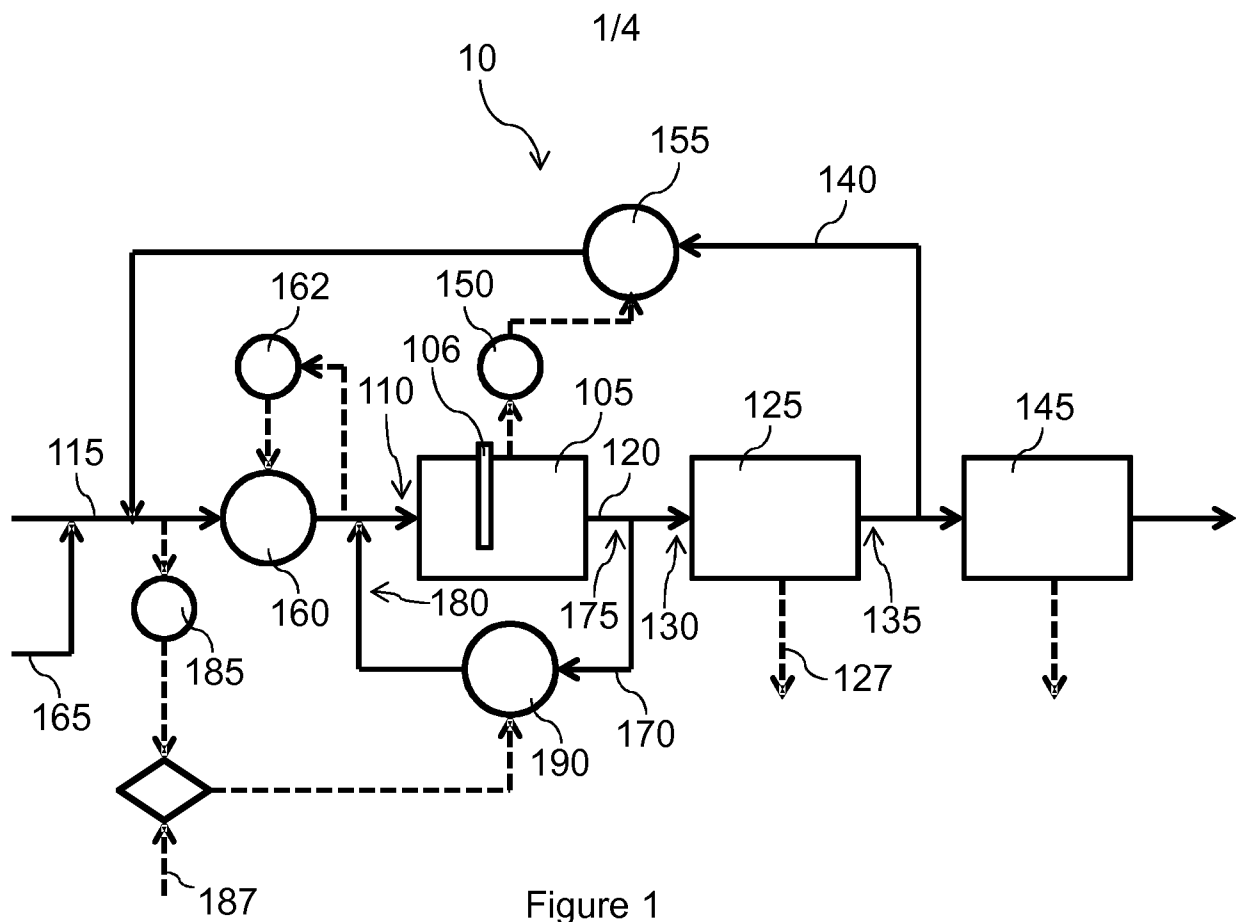


Figure 1

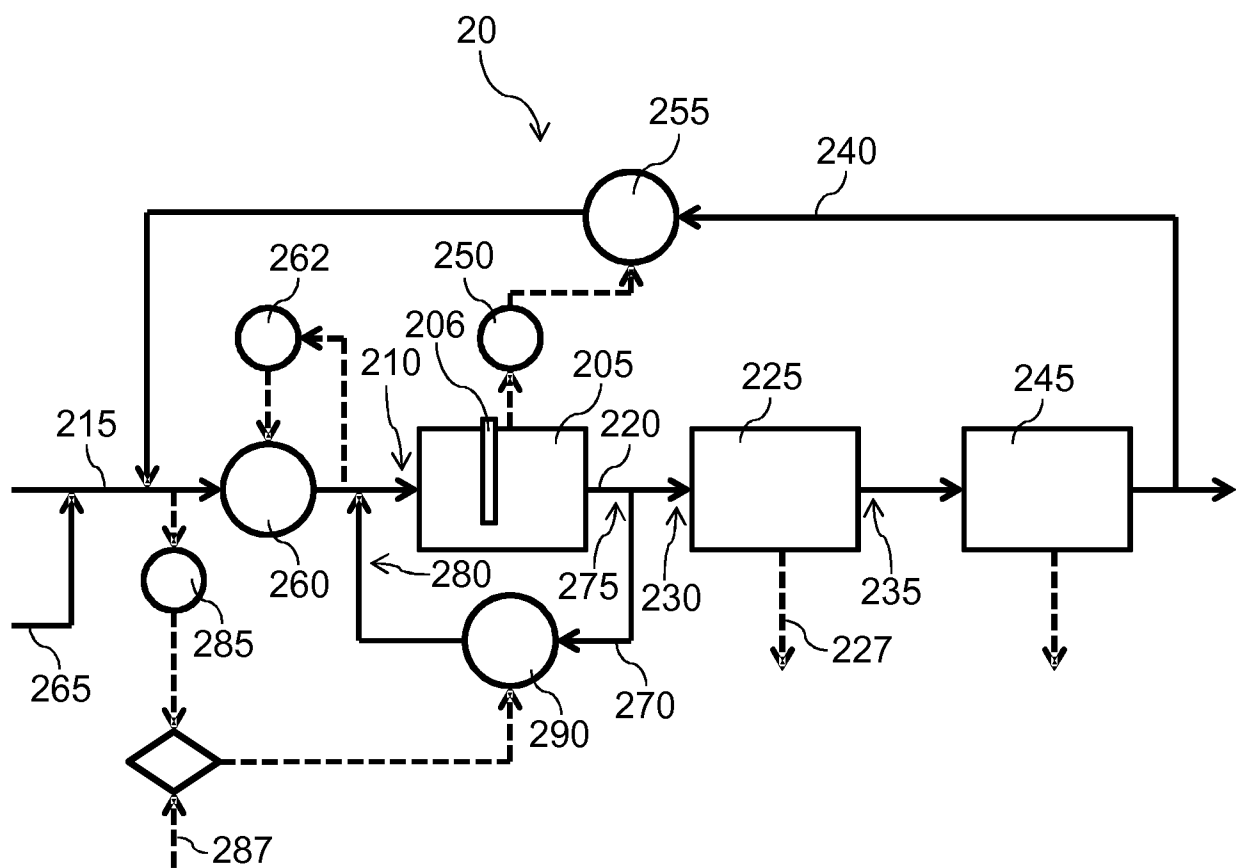


Figure 2

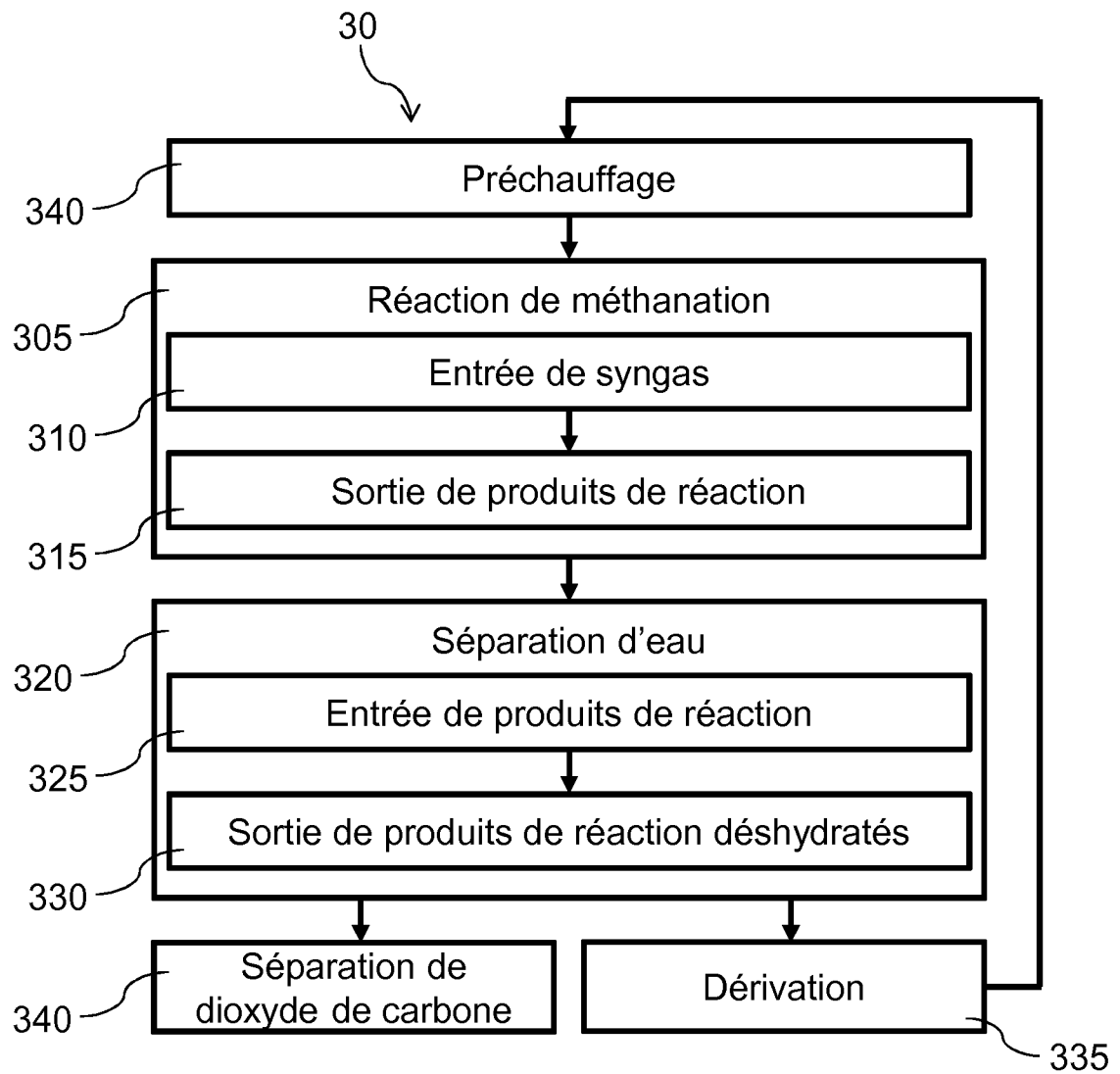


Figure 3

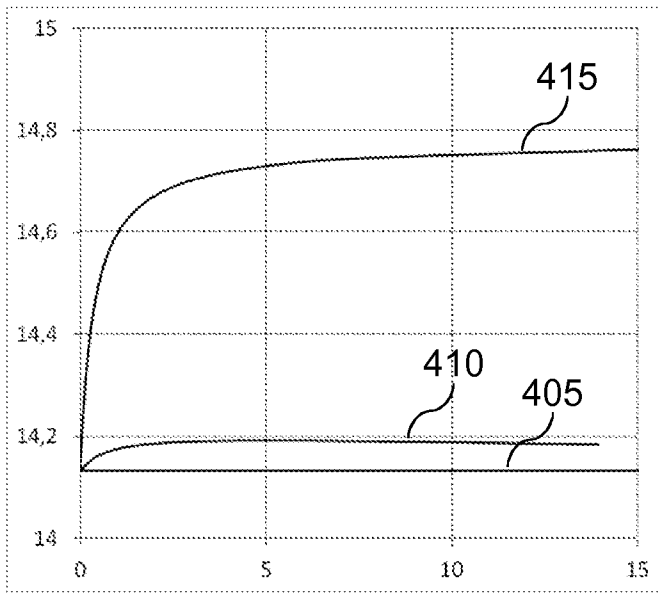


Figure 4

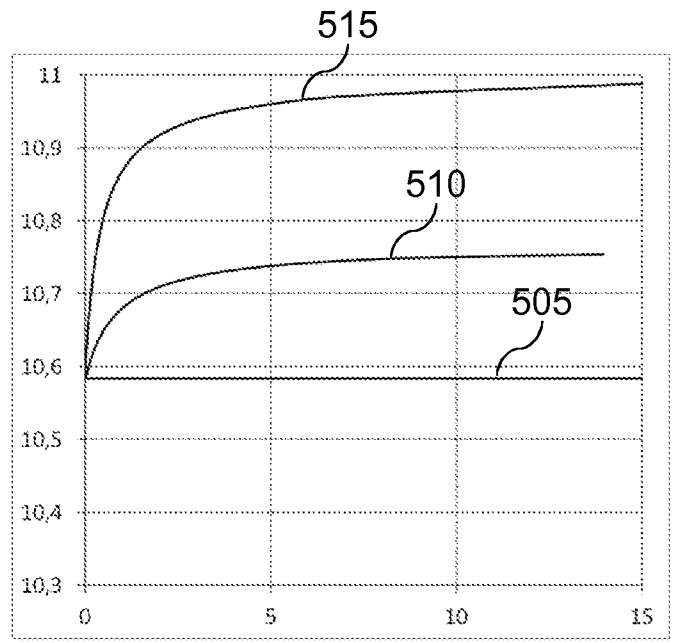


Figure 5

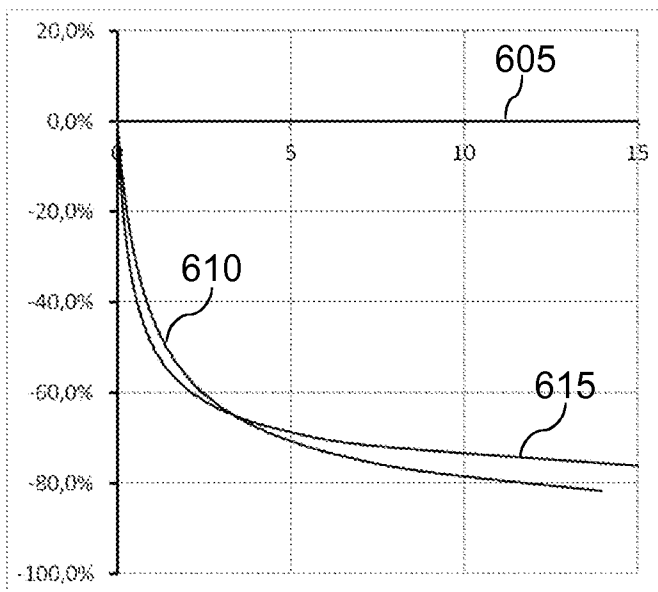


Figure 6

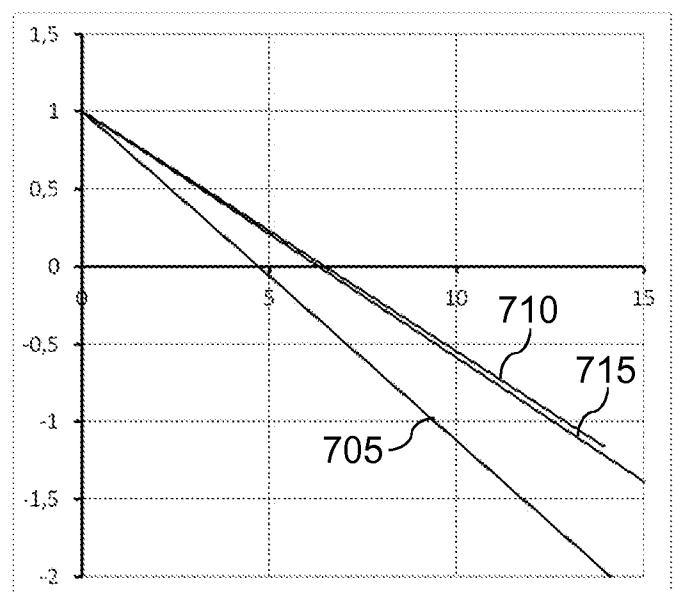


Figure 7

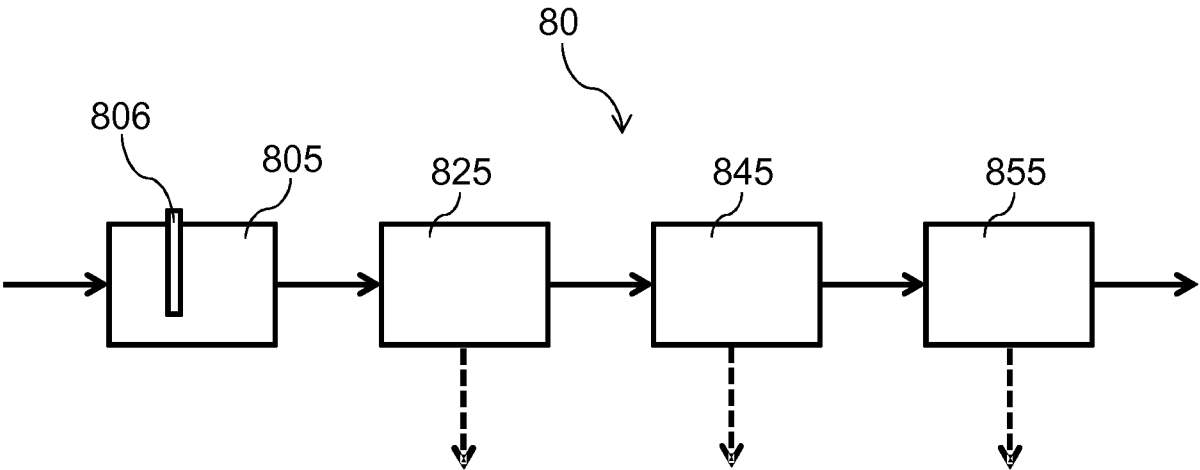


Figure 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L3/08 C10L3/10
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/317126 A1 (ABBOTT PETER EDWARD JAMES [GB] ET AL) 28 November 2013 (2013-11-28) paragraph [0031]; figure 1 -----	1-17
X	US 2009/247653 A1 (RAVIKUMAR RAVI [US] ET AL) 1 October 2009 (2009-10-01) paragraph [0018] - paragraph [0019]; figure 2 -----	1-17
X	US 3 967 936 A (TAJBL DANIEL G ET AL) 6 July 1976 (1976-07-06) column 4, line 15 - column 5, line 6; figure 1 -----	1-17
A	WO 2015/063411 A1 (GDF SUEZ [FR]) 7 May 2015 (2015-05-07) figure 1 ----- -/-	2,3,16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2016

Date of mailing of the international search report

21/09/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Engelen, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051792

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 467 834 A1 (CONOCO INC [US]) 30 April 1981 (1981-04-30) figure 1	7,17

A	EP 2 110 425 A1 (METHANOL CASALE SA [CH]) 21 October 2009 (2009-10-21) figure 1	7,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051792

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051792

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L3/08 C10L3/10 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2013/317126 A1 (ABBOTT PETER EDWARD JAMES [GB] ET AL) 28 novembre 2013 (2013-11-28) alinéa [0031]; figure 1	1-17
X	US 2009/247653 A1 (RAVIKUMAR RAVI [US] ET AL) 1 octobre 2009 (2009-10-01) alinéa [0018] - alinéa [0019]; figure 2	1-17
X	US 3 967 936 A (TAJBL DANIEL G ET AL) 6 juillet 1976 (1976-07-06) colonne 4, ligne 15 - colonne 5, ligne 6; figure 1	1-17
A	WO 2015/063411 A1 (GDF SUEZ [FR]) 7 mai 2015 (2015-05-07) figure 1	2,3,16
----- -/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 septembre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/09/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Engelen, Karen

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 467 834 A1 (CONOCO INC [US]) 30 avril 1981 (1981-04-30) figure 1 -----	7,17
A	EP 2 110 425 A1 (METHANOL CASALE SA [CH]) 21 octobre 2009 (2009-10-21) figure 1 -----	7,17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051792

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