

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.02.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.08.23 Bulletin 23/31.

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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public — FR.

72 Inventeur(s) : ROUSSELY Julien et ROUBAUD
Anne.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sment public.

74 Mandataire(s) : GEVERS & ORES.

54 Dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques amélioré et procédé associé.

57 TITRE : Dispositif de traitement hydrothermal de com-
posés organiques amélioré et procédé associé.

L'invention concerne un procédé et un dispositif (DT) de
traitement hydrothermal de composés organiques, le dispo-
sitif étant caractérisé en ce qu'il comporte :

un réacteur (RO) d'oxydation avec des entrées (ERO1,
ERO2) pour un gaz comburant et un gaz combustible et une
entrée (ERO3) pour de l'eau en conditions supercritiques
ainsi qu'une sortie (SRO) pour l'eau, un réacteur (R) de ga-
zéification configuré pour fonctionner avec de l'eau dans en
conditions supercritiques, le réacteur comportant une en-
trée (ER1) connectée à la sortie (SRO) du réacteur, une en-
trée (ER2) pour amener du mélange à traiter, contenant des
composés organiques à valoriser, sous pression et une sor-
tie (SR) pour un mélange traité comportant des gaz dissous
issus des composés organiques ; un échangeur de chaleur
(ECH) connecté à la sortie (SR) du réacteur (R), le mélange
traité sortant du réacteur étant destiné à servir de source
chaude à l'échangeur de chaleur, et connecté à la fois à une
alimentation en eau sous pression et à ladite autre entrée
(ERO3) du réacteur (RO) d'oxydation, cette eau sous pres-
sion étant ainsi destinée à être surchauffée dans l'échan-
geur de chaleur avant d'entrer dans le réacteur d'oxydation.

Figure pour l'abrégé : Figure 1.



Description

Titre de l'invention : Dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques amélioré et procédé associé.

Domaine technique de l'invention

- [0001] La présente invention se rapporte à la valorisation des bio-ressources et plus particulièrement à la valorisation des ressources humides.
- [0002] Ces ressources humides (taux d'humidité > 50%) représentent en effet un potentiel énergétique important qu'il convient de ne pas négliger en regard des ressources sèches (taux d'humidité < 50% : bois, déchets sec et résidus agricoles divers). Il s'agit de valoriser des résidus de différentes origines : résidus de l'industrie agro-alimentaire, résidus agricoles, résidus de l'industrie papetière tels que la liqueur noire, boues de station d'épuration et leur digestat de méthanisation, fraction organique des ordures ménagères et leur digestat de méthanisation. Il peut être aussi intéressant de valoriser la biomasse humide, comme par exemple les algues (micro-algues ou macro-algues).
- [0003] Ces ressources humides comportant une fraction importante d'eau (communément entre 50% et 90%), les procédés connus pour valoriser les ressources sèches ne sont pas nécessairement les mieux adaptés sur un plan énergétique.
- [0004] C'est pourquoi, pour ces ressources humides, des procédés dits hydrothermaux ont été proposés et font l'objet de constantes améliorations.
- [0005] Les procédés hydrothermaux consistent à convertir les composés organiques contenus dans la ressource humide (gaz, huiles ou liquides combustibles en fonction des cas).
- [0006] Dans ce type de procédé, l'eau en présence joue le rôle de milieu réactionnel et de réactif.
- [0007] En particulier, l'eau comportant les composés organiques à valoriser peut être mise sous conditions supercritiques (eau à une température supérieure à 374°C et pression supérieure à 22,1MPa). Dans ces conditions, les composés organiques sont hydrolysés et se gazéifient (transformation de la matière organique en gaz) On forme ainsi des gaz combustibles énergétiques (H_2 , CH_4 , C_2H_6 ...) qui se trouvent dissous dans l'eau (sous forte pression).
- [0008] Il existe différentes façons de faire en sorte que l'eau soit en conditions supercritiques.
- [0009] Une solution existante consiste à employer un échangeur-réacteur.
- [0010] Celui-ci se présente généralement sous la forme d'une calandre traversée par un faisceau de tubes. Une chaudière est par exemple employée pour fournir de la chaleur (fluide caloporteur) à l'échangeur-réacteur, et plus précisément dans la calandre. L'eau

contenant les composés organiques à valoriser (ressource humide) passe quant à elle dans les tubes. L'échange thermique entre l'environnement et les tubes permet alors de chauffer l'eau.

- [0011] L'inconvénient de ce type de solution est lié à la qualité du transfert de chaleur au travers de la paroi des tubes permettant de faire circuler le flux de ressource humide dans l'échangeur-réacteur. En effet, les vitesses d'écoulement généralement constatées dans les tubes ne favorisent pas un transfert maximal de la chaleur (régime laminaire) et de plus l'intérieur des tubes peut s'encrasser rapidement selon la nature de la ressource humide traitée.
- [0012] Une autre solution consiste à employer un réacteur (sans échangeur) configuré pour permettre une combustion en son sein. On pourra par exemple se référer au document EP 3 806 995.
- [0013] On contourne ainsi les difficultés rencontrées avec l'échangeur-réacteur.
- [0014] Plus précisément, un agent oxydant est injecté pour permettre la combustion d'une partie de la matière organique comprise dans l'eau ou des produits de réactions déjà formés par ailleurs. L'agent oxydant généralement utilisé est l'oxygène, lequel peut être apporté sous forme d'un flux de gaz pur, d'un flux d'air ou encore d'un flux de peroxyde d'hydrogène. La réaction de combustion ainsi générée apporte l'énergie nécessaire pour porter l'eau contenant les composés organiques à valoriser jusqu'en conditions supercritiques.
- [0015] L'inconvénient d'une telle solution est liée à la difficulté de piloter correctement le procédé pour atteindre les conditions de température visées. En effet, il est difficile de distinguer si ce sont les produits de réaction (gaz provenant de la gazéification des composés organiques présents dans l'eau à traiter), ou les composés organiques eux-mêmes, qui sont consommés par la réaction de combustion. Il n'est évidemment pas souhaitable que les produits de réaction (gaz) soient consommés majoritairement, au détriment de la matière organique injectée dans le réacteur (à valoriser), puisqu'ils sont la partie valorisable de ce type de procédé.
- [0016] Par ailleurs, la combustion de la matière organique injectée peut ne pas être optimale compte-tenu de la forme sous laquelle elle peut se présenter dans le procédé (particules de taille importante, agglomération avec de la matière inorganique) ou encore en raison de problématiques d'homogénéisation des flux ou de gestion des temps de séjour.
- [0017] Encore une autre solution consiste à préchauffer un flux d'eau pure dans un échangeur dédié (qui tire sa source chaude de gaz de combustion issus d'une chaudière) puis à mélanger ce flux d'eau pure dans un réacteur de gazéification avec le flux de ressource humide à gazéifier. L'eau pure est suffisamment préchauffée pour que la température du mélange avec la ressource humide soit compatible avec une gazéification optimale de la matière organique en présence. On pourra se référer à

“Review of supercritical gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks: process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges”, Chai Siah Lee & al., Chemical Engineering Journal, vol. 415 (2021), 128837.

- [0018] Toutefois, pour assurer une bonne efficacité énergétique, le flux de ressource humide à traiter est aussi préchauffé, en l’occurrence par l’intermédiaire du flux d’eau sortant du réacteur de gazéification et au travers d’un échangeur de préchauffage. Cet échangeur de préchauffage peut être impacté par de fortes problématiques d’encrassement au regard de ses conditions de fonctionnement en termes de température et de la nature de la ressource humide traitée (présence d’éléments inorganiques qui précipitent ou génération d’huile très visqueuse agglomérées avec des particules charbonnées). Cet échangeur de préchauffage peut aussi nuire à l’efficacité du procédé global s’il vient à générer des composés organiques (particules charbonnées) plus difficiles à transformer en gaz dans l’étage dédié.
- [0019] Quel que soit le procédé envisagé, il convient enfin de noter que l’eau issue du procédé de gazéification contient encore, dans la majorité des cas, des espèces organiques en solution. Cela peut rendre impropre cette eau pour le rejet dans l’environnement et cela impact aussi le rendement énergétique du procédé puisque la totalité des composés organiques n’a donc pas été valorisé.

Résumé de l'invention

- [0020] Un objectif de l’invention est de proposer un dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques amélioré.
- [0021] A cet effet, l’invention propose un dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques, caractérisé en ce qu’il comporte :
- un réacteur d’oxydation comportant :
 - une première entrée pour un gaz comburant et une deuxième entrée pour un gaz combustible, le réacteur étant configuré pour mettre en œuvre une réaction de combustion ;
 - une troisième entrée pour de l’eau en conditions supercritiques et une sortie pour cette eau,
 - un réacteur de gazéification configuré pour fonctionner avec de l’eau en conditions supercritiques, le réacteur comportant :
 - une première entrée connectée à la sortie du réacteur d’oxydation, cette première entrée étant ainsi destinée à récupérer l’eau sortant du réacteur d’oxydation,
 - une deuxième entrée pour alimenter le réacteur de gazéification avec un mélange à traiter, à savoir une eau chargée en composés organiques, sous pression,
 - une sortie pour un mélange traité, comportant des gaz dissous issus des composés organiques ;

- un échangeur de chaleur relié d'une part, à la sortie du réacteur de gazéification, le mélange traité sortant du réacteur étant destiné à servir de source chaude à l'échangeur de chaleur et d'autre part, à la fois à un circuit d'alimentation en eau sous pression et à la troisième entrée du réacteur d'oxydation, cette eau sous pression étant ainsi destinée à être surchauffée dans l'échangeur de chaleur avant d'alimenter le réacteur d'oxydation.

[0022] Le dispositif selon l'invention pourra comprendre l'une au moins des caractéristiques suivantes, prises seules ou en combinaison :

- un circuit d'alimentation en mélange à traiter du réacteur de gazéification, ledit circuit comprenant un surpresseur pour mettre le mélange à traiter sous pression avant son entrée dans le réacteur de gazéification ;
- le circuit d'alimentation en eau pour le réacteur d'oxydation comprend un surpresseur pour mettre sous pression l'eau d'alimentation ;
- au moins une première cuve comportant une entrée connectée à l'échangeur de chaleur de sorte à pouvoir, en utilisation, récupérer le mélange traité, sous pression et refroidi sortant de l'échangeur de chaleur ;
- la cuve comporte également une sortie agencée pour récupérer des gaz provenant du mélange traité, sous pression et refroidi, ladite sortie étant connectée à la deuxième entrée du réacteur d'oxydation pour fournir lesdits gaz en tant que gaz combustible pour le réacteur d'oxydation ;
- une deuxième cuve connectée, par l'intermédiaire d'un détendeur, à une autre sortie de la première cuve, cette autre sortie étant agencée pour pouvoir récupérer une phase aqueuse présente dans cette première cuve ;
- un moyen de soutirage connecté à une sortie de la deuxième cuve, ce moyen de soutirage étant par ailleurs connecté au circuit d'alimentation en eau sous pression pour le réacteur d'oxydation.

[0023] Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé de traitement hydrothermal de composés organiques amélioré.

[0024] A cet effet, l'invention propose un procédé de traitement hydrothermal de composés organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

A) amener de l'eau à une température comprise entre 550°C et 650°C et à une pression comprise 270 et 300 bars dans un réacteur d'oxydation ;

B) mettre en œuvre une réaction de combustion dans le réacteur d'oxydation afin de porter l'eau à une température comprise entre 900°C et 1000°C ;

C) faire passer l'eau ainsi chauffée du réacteur d'oxydation vers un réacteur de gazéification, l'eau étant maintenue à une pression d'une part comprise entre 240 et 270 bars et d'autre part inférieure à la pression régnant dans le réacteur d'oxydation et concomitamment, alimenter ledit réacteur de gazéification avec un mélange à traiter, à

savoir une eau chargée en composés organiques, sous pression;

D) récupérer un mélange traité sortant du réacteur de gazéification, ce mélange comportant des gaz dissous, pour servir de source chaude à un échangeur de chaleur recevant par ailleurs de l'eau à la pression comprise entre 270 et 300 bars pour la surchauffer depuis la température ambiante à la température comprise entre 550°C et 650°C avant qu'elle n'entre dans le réacteur d'oxydation.

[0025] Le procédé selon l'invention pourra comprendre l'une au moins des caractéristiques suivantes, prises seules ou en combinaison :

- pendant l'étape C), le mélange à traiter est introduit à la température ambiante dans le réacteur à un débit d'entrée donné et l'eau passant du réacteur d'oxydation au réacteur de gazéification est introduite à un débit 3 à 4 fois supérieur au débit d'entrée donné du mélange à traiter ;

- le procédé comprend une étape consistant à amener le mélange traité sortant de l'échangeur de chaleur dans une première cuve assurant une séparation de l'eau et de gaz qui y étaient dissous ;

- le procédé comprend une étape consistant à alimenter le réacteur d'oxydation avec une partie des gaz présents dans la première cuve, lesdits gaz servant de combustible à la réaction de combustion ;

- le procédé comprend en outre une série d'étape consistant successivement à prélever l'eau contenue dans la première cuve, puis détendre ladite eau ainsi prélevée jusqu'à la pression atmosphérique et enfin conduire l'eau ainsi obtenue dans une deuxième cuve assurant une séparation de ladite eau avec d'autres gaz, comme le dioxyde de carbone, qui y étaient encore dissous ;

- le procédé comprend une étape consistant à prélever l'eau contenue dans la deuxième cuve pour la conduire dans un circuit d'alimentation en eau sous pression de l'échangeur de chaleur avant que cette eau n'entre dans le réacteur d'oxydation.

Brève description des figures

[0026] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la lecture de la description détaillée qui va suivre pour la compréhension de laquelle on se reportera aux dessins annexés et pour lesquels :

[0027] La [Fig.1] est une représentation d'un dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques conforme à l'invention.

Description détaillée de l'invention

[0028] La [Fig.1] représente un dispositif de traitement hydrothermal de composés organiques conforme à l'invention.

[0029] Le Dispositif DT de traitement hydrothermal de composés organiques comporte un réacteur RO d'oxydation en série avec un réacteur R de gazéification, ainsi qu'un

échangeur de chaleur ECH qui permet de récupérer la chaleur issue du flux d'eau sortant du réacteur R de gazéification pour l'injecter sur un flux d'eau d'alimentation entrant dans le réacteur RO d'oxydation.

- [0030] Le réacteur RO d'oxydation comporte une première entrée ERO1 pour un gaz comburant et une deuxième entrée ERO2 pour un gaz combustible. Il permet de mettre en œuvre une réaction de combustion. Le réacteur RO d'oxydation est configuré pour porter de l'eau en conditions supercritiques depuis une troisième entrée ERO3 vers une sortie SRO.
- [0031] Le réacteur R de gazéification est configuré pour fonctionner avec un mélange (eau principalement) en conditions supercritiques. Ce réacteur R comporte une première entrée ER1 connectée à la sortie SRO du réacteur d'oxydation RO, cette première entrée étant ainsi destinée à récupérer l'eau sortant du réacteur d'oxydation RO.
- [0032] Ce réacteur R comporte aussi une deuxième entrée ER2 pour amener un mélange à traiter (ressource humide), sous pression, ce mélange étant donc chargé de composés organiques. Afin de mettre le mélange à traiter sous pression, le dispositif DT comprend un circuit d'alimentation CA1, en mélange à traiter, pour le réacteur R de gazéification, qui comprend un surpresseur SRP1.
- [0033] Ce réacteur R comporte encore une sortie SR pour le flux aqueux sortant et comportant donc des gaz dissous issus des composés organiques.
- [0034] Enfin, l'échangeur de chaleur ECH est connecté d'une part, à la sortie SR du réacteur R de gazéification, le flux aqueux traité sortant du réacteur R de gazéification étant destiné à servir de source chaude à l'échangeur de chaleur ECH, et d'autre part, à la fois à une alimentation en eau sous pression et à la troisième entrée ERO3 du réacteur RO d'oxydation, cette eau sous pression étant ainsi destinée à être préchauffée avant d'entrer dans le réacteur d'oxydation RO.
- [0035] Nous allons maintenant décrire la mise en œuvre pratique du dispositif décrit précédemment.
- [0036] La mise en route du procédé est réalisée en eau avec laquelle l'ensemble du dispositif est initialement rempli puis pressurisée jusqu'à la pression de service visée, typiquement entre 240 bars et 270 bars dans le réacteur de gazéification et entre 270 et 300 bars dans le réacteur RO d'oxydation. Cette différence de pression vise à permettre la circulation de l'eau depuis le réacteur RO d'oxydation vers le réacteur de gazéification. L'apport d'énergie initialement nécessaire pour chauffer l'eau à la température désirée transitant dans le réacteur RO d'oxydation (température comprise entre 900°C et 1000°C) puis dans le réacteur de gazéification (température comprise entre 600 et 700°C, somme des flux d'eau surchauffée et d'eau froide injecté en lieu et place du mélange à traiter - ressource humide - lors de cette étape) est réalisé par l'apport d'un gaz combustible « extérieur », à savoir un gaz nécessairement non issu de

la mise en œuvre du procédé selon l'invention (par exemple du gaz naturel) lors de cette étape de mise en route. Ce gaz « extérieur » combustible est donc brûlé par combustion lors de son mélange avec un flux de comburant apporté aussi dans le réacteur RO d'oxydation.

- [0037] Puis, une fois l'ensemble des flux portés aux conditions de fonctionnement désirées en termes de température et de pression (conditions supercritiques), mais aussi de débit dans le réacteur RO d'oxydation et le réacteur R de gazéification, le mélange à traiter peut être introduit dans le réacteur R de gazéification. Il convient de noter que l'eau provenant du réacteur RO d'oxydation et le mélange à traiter se mélangent donc dans le réacteur R de gazéification, au sein d'un volume relativement important.
- [0038] Ce mélange à traiter comprend généralement, en fonction de sa nature, entre au moins 20% et au plus 50% de matière organique de manière à ce que le procédé ainsi alimenté soit producteur net de produits de réaction valorisables (gaz à haut pouvoir calorifique : H_2 , CH_4 , etc) compte-tenu des efficacités énergétiques couramment constatées des différents blocs utilisés dans ce système (rendement de la partie échangeur, pertes thermiques, etc.).
- [0039] Par ailleurs, le débit de mélange à traiter D_{m1} est mélangé avec le flux aqueux surchauffé D_{m2} de manière à atteindre une température au sein du réacteur de gazéification comprise entre 600°C et 700°C. Pour cela, le débit de flux aqueux surchauffé D_{m2} est typiquement de 3 à 4 fois supérieur à celui de la ressource humide D_{m1} et à une température comprise entre 900 et 1000°C. Pour rappel, la pression dans le réacteur de gazéification est typiquement comprise entre 240 et 270 bars et la pression dans le réacteur d'oxydation RO est quant à elle typiquement comprise entre 270 et 300 bars.
- [0040] Un débit de mélange D_{m1} est alors injecté en continu dans le réacteur de gazéification à l'intérieur duquel est réalisé un mélange avec le débit D_{m2} de flux aqueux surchauffé. La somme de ces flux constitue un débit D_{m3} . Les conditions de température et pression permettent de gazéifier les composés organiques contenus dans le mélange. Les réactions thermochimiques en présence (hydrolyse) produisent essentiellement des gaz à haut pouvoir calorifique comme de l'hydrogène (H_2), du méthane (CH_4) ou encore de l'éthane (C_2H_6). Du dioxyde de carbone est aussi produit ainsi que des espèces organiques solubles dans l'eau selon le niveau de température atteint dans ce réacteur. Le réacteur R de gazéification permet au mélange ainsi porté à haute température et haute pression de séjourner dans ces conditions typiquement entre 5 et 10 minutes pour permettre la conversion de l'essentiel de la matière organique en gaz. Le temps de séjour est fonction du débit du mélange traité et du volume du réacteur de gazéification. Pour un réacteur de gazéification donné (volume fixé), le temps de séjour est adapté par le débit qui circule dans le réacteur R. Bien entendu, plus on veut traiter des quantités importantes du mélange, plus il faut augmenter le volume du réacteur.

- [0041] Une fois que le mélange a transité dans le réacteur de gazéification, il en est extrait. Ce flux sortant du réacteur de gazéification (mélange traité) est essentiellement de forme aqueuse, qui transite à un débit D_{m3} , contenant les gaz de réaction sous forme dissoute dans le flux aqueux - et éventuellement des espèces organiques en solution.
- [0042] Le mélange traité est ensuite refroidi jusqu'à une température proche de l'ambient au travers de l'échangeur ECH. La chaleur ainsi extraite est transférée à un flux d'eau entrant dans le réacteur d'oxydation. Ce flux d'eau au débit D_{m2} entrant dans le réacteur d'oxydation est ainsi préchauffé jusqu'à une température comprise entre 550 et 650°C. Ce flux aqueux a été pressurisé à une pression comprise entre 270 et 300 bars au préalable, par exemple au moyen d'un surpresseur SRP2 prévu dans un circuit d'alimentation CA2 en eau du réacteur RO d'oxydation.
- [0043] La réalisation d'une étape de préchauffage, en aval du réacteur RO d'oxydation, par le mélange traité (flux sortant du réacteur de gazéification) présente des avantages par rapport au fait d'effectuer un préchauffage sur le mélange à traiter (donc chargé de composés organiques). En effet, l'échangeur de chaleur ne voit transiter que des flux déjà épurés en grande partie (pas ou peu d'éléments organiques ou inorganiques qui auront été convertis, ou qui auront précipités, dans le réacteur de gazéification et par ailleurs une alimentation en eau à surchauffer, par définition dépourvue de composés organiques). Les risques d'encrassement, et donc de perte de performances, de cet échangeur sont ainsi limités. Cette approche ne présente donc pas les inconvénients susceptibles d'être rencontrés les dispositifs décrits par Chai Siah Le & al.
- [0044] Avantagusement, le flux de mélange à traiter est apporté dans le réacteur de gazéification directement depuis la température ambiante jusqu'à la température de réaction en présence. L'absence d'un étage intermédiaire de montée en température (lorsque la récupération de chaleur est transmise au flux de mélange avant injection dans le réacteur de gazéification) peut ainsi améliorer l'efficacité globale du procédé en évitant la création de composés organiques intermédiaires (sous l'effet de la température, source d'activation de réaction chimiques) difficiles à gazéifier par la suite.
- [0045] Par ailleurs, le réacteur RO d'oxydation doit fournir un flux aqueux au débit D_{m2} au réacteur de gazéification avec une température comprise entre 900°C et 1000°C. L'énergie nécessaire pour atteindre ce niveau de température depuis la température en sortie du réacteur RO d'oxydation provient d'une réaction de combustion dont le combustible (gaz) peut être externe. Le comburant nécessaire à cette réaction de combustion est quant à lui apporté dans le réacteur RO d'oxydation sous forme d'oxygène pur gazeux, ou sous forme d'air ou sous forme d'un autre composé comme le peroxyde d'hydrogène. Le débit de comburant est adapté au débit de combustible de manière à générer un mélange stoechiométrique pour assurer la pleine efficacité de la réaction de combustion.

- [0046] Le flux de gaz à injecter dans le réacteur RO d'oxydation pour atteindre les conditions de températures visées est pilotable précisément, contrairement aux solutions existantes telles que le document EP 3 806 995. Cela permet de gérer de manière optimale le fonctionnement de ce réacteur. De plus, il n'y a ici aucune ambiguïté sur la nature du combustible consommé par la réaction de combustion, les composés organiques du mélange à traiter n'étant pas présent dans ce réacteur d'oxydation.
- [0047] De manière avantageuse, le dispositif DT peut comporter une cuve PCU pour pouvoir, en utilisation, récupérer le mélange traité, sous pression et refroidi sortant de l'échangeur de chaleur. A cet effet, la cuve PCU comporte une entrée ECU connectée à l'échangeur de chaleur ECH.
- [0048] Cette cuve PCU permet de séparer les gaz à fort pouvoir calorifique (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , etc.) de la phase aqueuse par un simple effet de décantation (effet gravitaire). A la température ambiante régnant dans la cuve PCU, les gaz (sauf en ce qui concerne le dioxyde de carbone) ne sont plus dissous dans la phase aqueuse. La phase aqueuse contient donc encore du dioxyde de carbone produit par les réactions de gazéification (car ce gaz est majoritairement à l'état liquide dans les conditions de pression rencontrées ici). On peut ainsi et notamment, récupérer les gaz à fort pouvoir calorifique produits par le procédé de gazéification. Les composés organiques sont ainsi valorisés.
- [0049] Avantagusement, la cuve PCU comporte également une sortie SCU1 d'une part agencée pour récupérer les gaz présents dans la cuve PCU et d'autre part connectée à la deuxième entrée ERO2 du réacteur RO d'oxydation pour fournir lesdits gaz en tant que combustibles pour le réacteur RO d'oxydation. Dans ce cas, on soutire donc une partie des gaz produits par le procédé de gazéification (la valorisation) pour alimenter la combustion dans le réacteur RO d'oxydation. Ces gaz sont soutirés vers le réacteur RO d'oxydation à une pression comprise entre 240 et 270 bars et sont ensuite portés, au moyen d'un surpresseur SRP3, à une pression légèrement supérieure à celle qui règne dans le réacteur RO d'oxydation de manière à permettre leur injection dans ledit réacteur. Selon la concentration en matière organique de la ressource humide, la composition du gaz obtenue et le niveau de température visé dans le réacteur R de gazéification, entre 30% et 90% des gaz valorisables énergétiquement sont consommés pour alimenter énergétiquement le réacteur RO d'oxydation. Ceci est notablement différent de ce qui est proposé dans l'état de la technique, par exemple dans l'article de Chai Siah Lee & al..
- [0050] L'eau (phase aqueuse restante) contenue dans la cuve PCU peut aussi être valorisée pour récupérer le dioxyde de carbone qui y est dissous.
- [0051] A cet effet, le dispositif DT comprend alors une deuxième cuve DCU connectée, par l'intermédiaire d'un détendeur D, à une autre sortie SCU2 de la première cuve PCU,

cette autre sortie SCU2 étant agencée pour pouvoir récupérer l'eau présente dans cette première cuve PCU.

- [0052] La deuxième cuve DCU permet alors de séparer le dioxyde de carbone (CO_2) de la phase aqueuse. Le dioxyde de carbone est en effet sous forme gazeuse dans les conditions de température et de pression régnant dans cette cuve (par exemple température ambiante et pression atmosphérique – plus la pression est faible et plus on peut récupérer du dioxyde de carbone sous forme gazeuse). Le dioxyde de carbone peut alors être valorisé.
- [0053] Avantagusement, l'eau (la phase aqueuse restante) présente dans la deuxième cuve DCU peut alors être recyclé pour servir d'alimentation en eau au réacteur RO d'oxydation après avoir traversé l'échangeur ECH.
- [0054] Dans ce but, le dispositif DT comprend un moyen de soutirage MS connecté à une sortie SCU de la deuxième cuve DCU, la sortie SCU étant agencée pour pouvoir récupérer l'eau présente dans la deuxième cuve. Dans ce même but, le moyen de soutirage MS est par ailleurs connecté au circuit d'alimentation CA2 en eau sous pression du réacteur RO d'oxydation.
- [0055] Dans la deuxième cuve DCU, la phase aqueuse, alors épurée de tous les gaz de réaction, mais qui peut encore contenir des composés organiques en solution, est donc recyclée de manière à alimenter avec le débit D_{m2} le réacteur RO d'oxydation. Un débit D_{m4} doit donc être extrait du flux qui transitait au débit D_{m3} (le débit de gaz extrait de la phase aqueuse est négligé pour le raisonnement) en sortant de la deuxième cuve DCU. Ce débit D_{m4} est égal au débit d'eau D_{m1} qui rentre dans le réacteur R de gazéification via le mélange à gazéifier.
- [0056] Le recyclage de la phase aqueuse sortant du réacteur de gazéification est particulièrement intéressant, puisque cela permet d'économiser de l'eau.
- [0057] En effet, une fois le dispositif DT rempli en eau (phase de mise en route), il n'y a plus besoin d'injecter d'eau supplémentaire pour générer le flux d'eau surchauffé entrant dans le réacteur RO d'oxydation.
- [0058] Il convient par ailleurs de noter que la séparation des flux recyclés et non recyclés peut s'effectuer au travers d'un moyen de soutirage MS adapté pour favoriser la présence des composés organiques dans le flux recyclé. A cet effet, on peut mettre en œuvre un principe de séparation par décantation.
- [0059] On limite ainsi les rejets et on améliore aussi le rendement du procédé de gazéification. En effet, les composés organiques qui pourraient être encore en solution dans le flux en recyclage en sortie de la deuxième cuve DCU sont recyclés et donc employés comme une source d'énergie dans le réacteur RO d'oxydation (en plus, le cas échéant, du soutirage des gaz de réaction de la première cuve). La phase aqueuse ainsi épurée de composés organiques peut être plus facilement relâchée dans

l'environnement.

[0060] Toutes les étapes mises en œuvre avec le dispositif DT confirme à l'invention décrites précédemment peuvent être résumées comme suit.

[0061] L'invention est en effet aussi relative à un procédé de traitement hydrothermal de composés organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

A) amener de l'eau à une température comprise entre 550°C et 650°C et à une pression comprise 270 et 300 bars dans un réacteur RO d'oxydation ;

B) mettre en œuvre une réaction de combustion dans le réacteur RO d'oxydation afin de porter l'eau à une température comprise entre 900°C et 1000°C ;

C) faire passer l'eau ainsi chauffée dans depuis le réacteur RO d'oxydation vers un réacteur R de gazéification, l'eau étant maintenue à une pression d'une part comprise entre 240 et 270 bars et d'autre part inférieure à la pression régnant dans le réacteur d'oxydation et concomitamment, alimenter ledit réacteur de gazéification avec un mélange à traiter, à savoir une eau chargée en composés organiques, sous pression ;

D) récupérer un mélange traité sortant du réacteur de gazéification, ce mélange comportant des gaz dissous, pour servir de source chaude à un échangeur de chaleur recevant par ailleurs de l'eau à la pression comprise entre 270 et 300 bars pour la surchauffer depuis la température ambiante à la température comprise entre 550°C et 650°C avant qu'elle n'entre dans le réacteur RO d'oxydation.

[0062] Bien entendu, on comprend que les conditions de pression et de température présentes à la fois dans le réacteur R de gazéification et dans le réacteur RO d'oxydation permettent d'y contenir une eau en conditions supercritiques.

[0063] Par ailleurs, dans l'étape B), l'eau amenée à l'étape A) ainsi que les éléments nécessaires à la mise en œuvre de la combustion, à savoir un comburant et un combustible, sont tous mélangés dans le réacteur d'oxydation.

[0064] Par ailleurs, pendant l'étape C), le mélange à traiter est avantageusement introduit à la température ambiante dans le réacteur R à un débit d'entrée donné et l'eau passant de le réacteur RO d'oxydation au réacteur R de gazéification est introduite à un débit 3 à 4 fois supérieur au débit d'entrée donné du mélange à traiter. Cela permet de conserver une température de fonctionnement adéquat dans le réacteur R de gazéification.

[0065] Avantageusement, ce procédé pourra aussi comprendre une étape consistant à amener le mélange traité sortant de l'échangeur de chaleur dans une première cuve PCU assurant une séparation de l'eau et de gaz qui y étaient dissous.

[0066] Avantageusement, il pourra encore comprendre une étape consistant à alimenter le réacteur RO d'oxydation avec une partie des gaz présents dans la première cuve PCU, lesdits gaz servant de combustible à la réaction de combustion.

[0067] Par ailleurs, il pourra également comprendre une série d'étapes consistant succes-

sivement à prélever l'eau contenue dans la première cuve PCU, puis détendre ladite eau ainsi prélevée jusqu'à la pression atmosphérique et enfin conduire l'eau ainsi obtenue dans une deuxième cuve DCU assurant une séparation de ladite eau avec d'autres gaz, comme le dioxyde de carbone, qui y étaient encore dissous.

[0068] Enfin, il pourra finalement et avantageusement comprendre une étape consistant à prélever l'eau contenue dans la deuxième cuve DCU pour la conduire dans un circuit d'alimentation CA2 en eau sous pression de l'échangeur de chaleur ECH avant que cette eau n'entre le réacteur RO d'oxydation. L'eau est ainsi recyclée, par ailleurs de préférence avec les éventuels composés organiques encore présents dans l'eau récupérée dans la deuxième cuve DCU.

Revendications

[Revendication 1] Dispositif (DT) de traitement hydrothermal de composés organiques, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un réacteur (RO) d'oxydation comportant :
 - une première entrée (ERO1) pour un gaz comburant et une deuxième entrée (ERO2) pour un gaz combustible, le réacteur étant configuré pour mettre en œuvre une réaction de combustion ;
 - une troisième entrée (ERO3) pour de l'eau en conditions supercritiques et une sortie (SRO) pour cette eau,
- un réacteur (R) de gazéification configuré pour fonctionner avec de l'eau en conditions supercritiques, le réacteur comportant :
 - une première entrée (ER1) connectée à la sortie (SRO) du réacteur d'oxydation, cette première entrée (ER1) étant ainsi destinée à récupérer l'eau sortant du réacteur d'oxydation,
 - une deuxième entrée (ER2) pour alimenter le réacteur de gazéification avec un mélange à traiter, à savoir une eau chargée en composés organiques, sous pression, et
 - une sortie (SR) pour un mélange traité, comportant des gaz dissous issus des composés organiques ;
- un échangeur de chaleur (ECH) relié :
 - d'une part, à la sortie (SR) du réacteur (R) de gazéification, le mélange traité sortant du réacteur étant destiné à servir de source chaude à l'échangeur de chaleur,
 - d'autre part, à la fois à un circuit d'alimentation (CA2) en eau sous pression et à la troisième entrée (ERO3) du réacteur (RO) d'oxydation, cette eau sous pression étant ainsi destinée à être surchauffée dans l'échangeur de chaleur avant d'alimenter le réacteur d'oxydation.

- [Revendication 2] Dispositif (DT) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un circuit d'alimentation (CA1) en mélange à traiter du réacteur (R) de gazéification, ledit circuit comprenant un surpresseur (SRP1) pour mettre le mélange à traiter sous pression avant son entrée dans le réacteur (R) de gazéification.
- [Revendication 3] Dispositif (DT) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le circuit d'alimentation (CA2) en eau pour le réacteur (RO) d'oxydation comprend un surpresseur (SRP2) pour mettre sous pression l'eau d'alimentation.
- [Revendication 4] Dispositif (DT) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une au moins une première cuve (PCU) comportant une entrée (ECU) connectée à l'échangeur de chaleur (ECH) de sorte à pouvoir, en utilisation, récupérer le mélange traité, sous pression et refroidi sortant de l'échangeur de chaleur.
- [Revendication 5] Dispositif (DT) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la cuve (PCU) comporte également une sortie (SCU1) agencée pour récupérer des gaz provenant du mélange traité, sous pression et refroidi, ladite sortie (SCU1) étant connectée à la deuxième entrée (ERO2) du réacteur (RO) d'oxydation pour fournir lesdits gaz en tant que gaz combustible pour le réacteur (RO) d'oxydation.
- [Revendication 6] Dispositif (DT) selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il comprend une deuxième cuve (DCU) connectée, par l'intermédiaire d'un détendeur (D), à une autre sortie (SCU2) de la première cuve (PCU), cette autre sortie (SCU2) étant agencée pour pouvoir récupérer une phase aqueuse présente dans cette première cuve.
- [Revendication 7] Dispositif (DT) selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen de soutirage (MS) connecté à une sortie (SCU) de la deuxième cuve (DCU), ce moyen de soutirage (MS) étant par ailleurs connecté au circuit d'alimentation (CA2) en eau sous pression pour le réacteur (RO) d'oxydation.
- [Revendication 8] Procédé de traitement hydrothermal de composés organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 A) amener de l'eau à une température comprise entre 550°C et 650°C et à une pression comprise 270 et 300 bars dans un réacteur (RO) d'oxydation ;
 B) mettre en œuvre une réaction de combustion dans le réacteur (RO) d'oxydation afin de porter l'eau à une température comprise entre 900°C et 1000°C ;

C) faire passer l'eau ainsi chauffée du réacteur (RO) d'oxydation vers un réacteur (R) de gazéification, l'eau étant maintenue à une pression d'une part comprise entre 240 et 270 bars et d'autre part inférieure à la pression régnant dans le réacteur (RO) d'oxydation et concomitamment, alimenter ledit réacteur de gazéification avec un mélange à traiter, à savoir une eau chargée en composés organiques, sous pression; et
 D) récupérer un mélange traité sortant du réacteur de gazéification, ce mélange comportant des gaz dissous, pour servir de source chaude à un échangeur de chaleur recevant par ailleurs de l'eau à la pression comprise entre 270 et 300 bars pour la surchauffer depuis la température ambiante à la température comprise entre 550°C et 650°C avant qu'elle n'entre dans le réacteur d'oxydation.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, pendant l'étape C), le mélange à traiter est introduit à la température ambiante dans le réacteur (R) à un débit d'entrée donné et l'eau passant du réacteur (RO) d'oxydation au réacteur (R) de gazéification est introduite à un débit 3 à 4 fois supérieur au débit d'entrée donné du mélange à traiter.

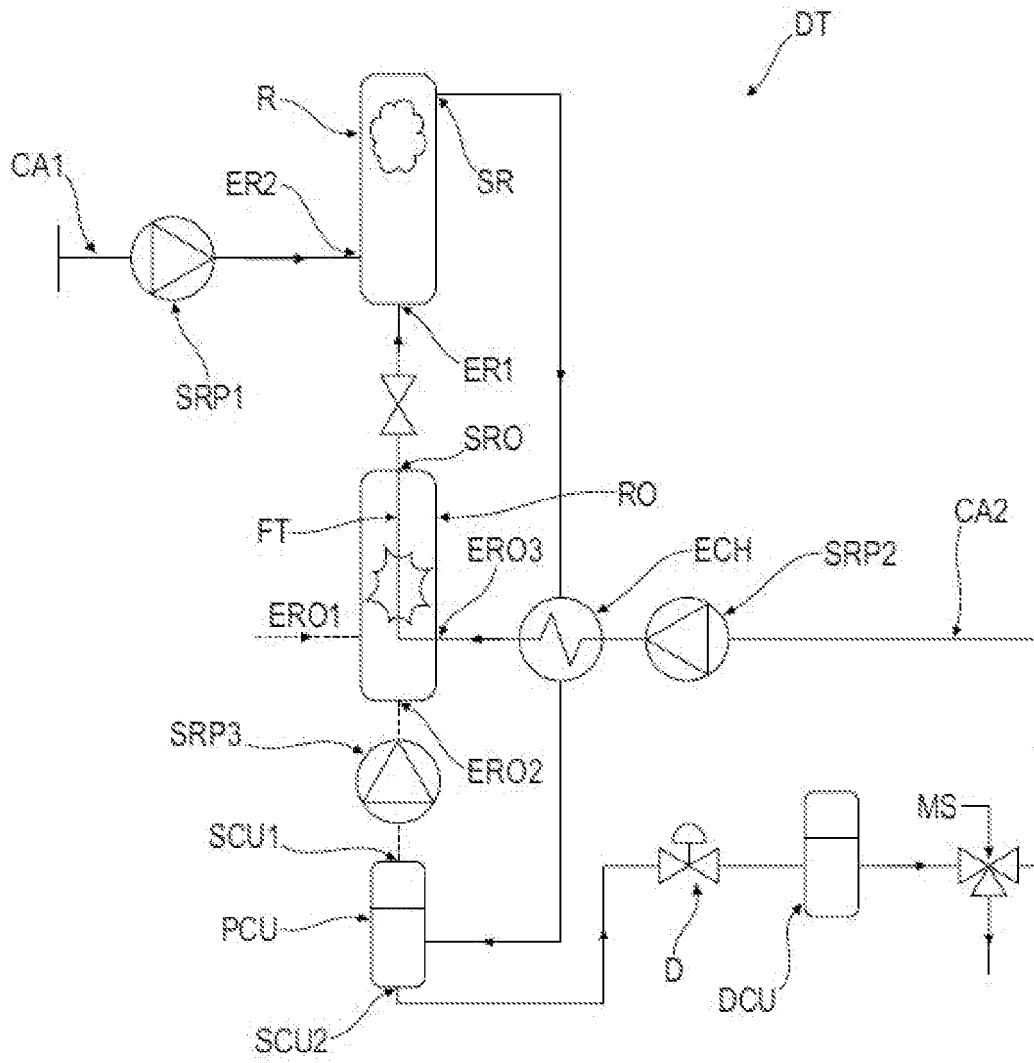
[Revendication 10] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à amener le mélange traité sortant de l'échangeur de chaleur dans une première cuve (PCU) assurant une séparation de l'eau et de gaz qui y étaient dissous.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à alimenter le réacteur (RO) d'oxydation avec une partie des gaz présents dans la première cuve (PCU), lesdits gaz servant de combustible à la réaction de combustion.

[Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une série d'étape consistant successivement à prélever l'eau contenue dans la première cuve (PCU), puis détendre ladite eau ainsi prélevée jusqu'à la pression atmosphérique et enfin conduire l'eau ainsi obtenue dans une deuxième cuve (DCU) assurant une séparation de ladite eau avec d'autres gaz, comme le dioxyde de carbone, qui y étaient encore dissous.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à prélever l'eau contenue dans la deuxième cuve pour la conduire dans un circuit d'alimentation en eau sous pression de l'échangeur de chaleur (ECH) avant que cette eau n'entre dans le réacteur d'oxydation (RO).

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 902851
FR 2200889

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	WO 2021/035052 A1 (BAUDHUIN THOMAS J [US]) 25 février 2021 (2021-02-25) * figure 1 * * alinéas [0034] - [0039], [0063] * -----	1-13	B01J19/18 B01J3/00
A	US 9 732 292 B2 (EMPIRE TECHNOLOGY DEV LLC [DE]) 15 août 2017 (2017-08-15) * figure 1 * -----	1-13	
A	US 2018/117561 A1 (BRUCATO ALBERTO [IT] ET AL) 3 mai 2018 (2018-05-03) * figure 2a * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 octobre 2022		Lachmann, Richard	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2200889 FA 902851**

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 **10-10-2022**
 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
WO 2021035052	A1	25-02-2021	CA	3150760 A1		25-02-2021
			EP	4017943 A1		29-06-2022
			US	2022290064 A1		15-09-2022
			WO	2021035052 A1		25-02-2021

US 9732292	B2	15-08-2017	CN	105143412 A		09-12-2015
			US	2016017243 A1		21-01-2016
			WO	2014149045 A1		25-09-2014

US 2018117561	A1	03-05-2018	AU	2016247874 A1		19-10-2017
			BR	112017021766 A2		10-07-2018
			CA	2981568 A1		20-10-2016
			CN	107847991 A		27-03-2018
			DK	3283239 T3		08-04-2019
			EP	3283239 A1		21-02-2018
			ES	2718391 T3		01-07-2019
			JP	6692373 B2		13-05-2020
			JP	2018512276 A		17-05-2018
			KR	20170135890 A		08-12-2017
			PL	3283239 T3		31-07-2019
			PT	3283239 T		23-04-2019
			RU	2017134698 A		13-05-2019
			TR	201905199 T4		21-05-2019
			US	2018117561 A1		03-05-2018
			WO	2016166650 A1		20-10-2016
