



(43) Date de la publication internationale
27 mars 2014 (27.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/044940 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01B 3/34 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)
C01B 31/18 (2006.01) B01J 23/22 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2013/051962

(22) Date de dépôt international :

23 août 2013 (23.08.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

12/02496 20 septembre 2012 (20.09.2012) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison
(FR).

(72) Inventeurs : GUILLOU, Florent; 0045 Imp De Combe
Jolie, F-69360 Ternay (FR). FISCHER, Beatrice; 0008
Mte Des Genovefains, F-69005 Lyon (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR REDUCING CARBON DIOXIDE TO CARBON MONOXIDE VIA VANADIUM OXIDES

(54) Titre : PROCÉDÉ DE REDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE EN MONOXYDE DE CARBONE PAR DES OXYDES
DE VANADIUM

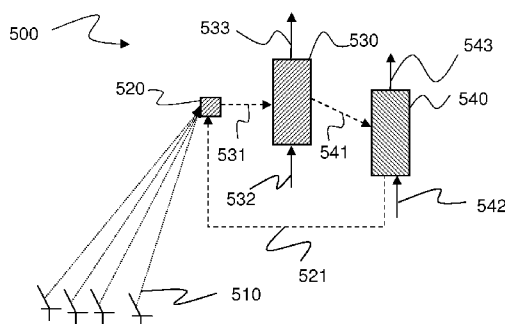


FIG. 5

(57) Abstract : The invention relates to a process for treating a gas stream comprising CO₂ (542, 642, 742), in which the CO₂ is reduced by oxidation of vanadium oxides to produce a gas effluent comprising CO (543, 643, 743). The vanadium oxides are advantageously regenerated on contact with a reducing compound (532, 632, 732) chosen from organic fuels of fossil origin, originating from biomass, or from synthesis, preferably methane. The invention also relates to a process for producing syngas (533, 633, 733) in which vanadium oxides are reduced by means of at least one reducing compound (532, 632, 732) as described above. According to the invention, these processes can be used for producing dihydrogen. The reactions between the vanadium oxides and the reducing compound or the CO₂ are carried out at high temperature, preferably using a solar reactor.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/044940 A1



L'invention porte sur un procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du CO₂ (542, 642, 742), dans lequel le CO₂ est réduit par oxydation d'oxydes de vanadium pour produire un effluent gazeux comprenant du CO (543, 643, 743). Les oxydes de vanadium sont avantageusement régénérés au contact d'un composé réducteur (532, 632, 732) choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, provenant de la biomasse, ou de synthèse, de préférence du méthane. L'invention porte également sur un procédé de production de gaz de synthèse (533, 633, 733) dans lequel on réduit des oxydes de vanadium à l'aide d'au moins un composé réducteur (532, 632, 732) tel que décrit ci-avant. Selon l'invention, ces procédés peuvent être utilisés pour produire du dihydrogène. Les réactions entre les oxydes de vanadium et le composé réducteur ou le CO₂ se font à haute température, de préférence en utilisant un réacteur solaire.

PROCÉDÉ DE REDUCTION DU DIOXYDE DE CARBONE EN MONOXYDE DE CARBONE PAR DES OXYDES DE VANADIUM

Domaine de l'invention

Le domaine de l'invention est celui de la production d'un gaz comprenant du monoxyde de carbone à partir de réactions d'oxydo-réduction mettant en œuvre des oxydes métalliques et une source carbonée. L'invention concerne notamment un procédé de conversion du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone par oxydation d'oxydes de vanadium, et un procédé de production de gaz de synthèse par réduction d'oxydes de vanadium.

Contexte général

L'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, due notamment à la combustion de combustibles fossiles, est aujourd'hui reconnue être un facteur d'un réchauffement climatique mondial. De nombreuses solutions ont été proposées pour capturer le dioxyde de carbone des fumées de combustion, notamment en vue de sa séquestration. Cependant, la séquestration définitive du dioxyde de carbone présente de nombreuses difficultés techniques et génère beaucoup d'inquiétude en raison des risques encourus, notamment ceux liés au relâchement brutal dans l'atmosphère de grandes quantités de dioxyde de carbone stockées par exemple sous la mer ou dans des aquifères, comme cela est déjà arrivé dans le passé avec du dioxyde de carbone d'origine naturelle.

Une alternative à la séquestration du dioxyde de carbone capté consiste à valoriser celui-ci, en le convertissant en un actif chimique valorisable, c'est-à-dire un produit chimique dont le potentiel chimique, par exemple exprimé à travers le pouvoir calorifique inférieur PCI du composé, est tel qu'il peut être utilisé pour la production d'électricité, d'hydrocarbures de synthèse, de chaleur, etc. Ainsi, le dioxyde de carbone peut être converti en carbone ou en monoxyde de carbone, de préférence en évitant la consommation d'énergie fossile afin de ne pas produire davantage de dioxyde de carbone que celui qui est converti. De nombreuses recherches sont effectuées dans ce sens, en particulier dans le domaine de la thermochimie solaire visant notamment à stocker et transporter l'énergie solaire sous une forme chimique, par exemple sous la forme de dihydrogène, de monoxyde de carbone, ou un mélange des deux (gaz de synthèse), obtenu par craquage thermique.

On connaît ainsi des procédés de dissociation du dioxyde de carbone mettant en œuvre des réacteurs solaires développant de très hautes températures, dans lesquels le

dioxyde de carbone est dissocié en monoxyde de carbone par des réactions d'oxydo-réduction avec des composés redox, par exemple des oxydes métalliques.

Le couple redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ est par exemple utilisé dans un tel procédé de dissociation du CO_2 en monoxyde de carbone (Steinfeld A. et al., "*Design aspects of solar thermochemical engineering – a case study: two step water-splitting cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system*", Solar Energy, vol. 65, n°1, pp 43-53, 1999, et Eherensberger K. et al., "*Production of carbon from carbon dioxide with iron oxides and high-temperature solar energy*", Ind. Eng. Chem. Res., vol.36, pp645-648, 1997). Dans Steinfeld et al., le procédé de dissociation du CO_2 comporte deux étapes principales constituant une boucle chimique.

Une première étape consiste à décomposer le CO_2 en monoxyde de carbone par oxydation de la wustite FeO en magnétite Fe_3O_4 . Il s'agit d'une réaction exothermique, classiquement réalisée à une température de l'ordre de 300°C à 500°C. Une deuxième étape consiste à recycler les oxydes de fer par une réaction endothermique de dissociation de la magnétite Fe_3O_4 en wustite FeO et en dioxygène à haute température, au sein d'un réacteur solaire. Le réacteur solaire comporte généralement une fenêtre laissant entrer les radiations solaires concentrées par un concentrateur solaire, permettant ainsi d'atteindre des températures très élevées aptes à transformer la magnétite en wustite, généralement comprises entre 1800°C et 2300°C. Des étapes intermédiaires sont souvent nécessaires, par exemple une étape de trempe ou de séparation des produits issus du recyclage pour éviter la recombinaison avec de la wustite avec l'oxygène lors du refroidissement. Un inconvénient majeur des procédés de dissociation du CO_2 basés sur l'utilisation d'oxydes de fer réside dans le faible taux de conversion du CO_2 , notamment lié aux faibles vitesses de réaction de ces oxydes, à la dégradation des composés redox due à des phénomènes de frittage, et à la perte de composés redox causé par une volatilisation non contrôlée. En outre, l'étape de trempe ou de séparation des produits issus de l'étape de recyclage des oxydes de fer constitue une perte considérable d'énergie, qui nuit à l'efficacité du procédé.

Parmi les autres composés redox testés, les oxydes de cérium et le couple ZnO/Zn ont montré des résultats prometteurs. Cependant, l'oxyde de zinc est un oxyde volatil qui est sublimé lors de l'étape de régénération, s'effectuant nécessairement à haute température (environ 2000°C), ce qui complexifie significativement le procédé et impose des étapes de trempe et/ou de séparation de gaz coûteuses en énergie, et pose en outre des problèmes de sécurité et de santé. Les procédés de réduction du CO_2 par thermochimie solaire utilisant les oxydes de cérium sont des procédés relativement coûteux, notamment en raison du prix élevé de la matière première lié à un approvisionnement difficile.

Les problèmes récurrents rencontrés avec les différents oxydes métalliques porteurs d'oxygène connus pour la dissociation du CO_2 en monoxyde de carbone sont notamment liés

à une température de régénération thermique souvent très élevée, qui requiert l'apport d'une énergie considérable et qui peut poser des problèmes de volatilisation des composés, à la stabilité des oxydes (point de décomposition thermique trop haut, ou point de fusion ou de sublimation trop bas), et aux risques d'agglomération, notamment par frittage, liés à un point

5 de fusion trop bas de l'oxyde métallique.

A ce jour, aucune solution satisfaisante n'a été proposée, notamment en termes de taux de conversion du CO_2 , de simplicité de mise en œuvre et de rentabilité, pour la dissociation du CO_2 en monoxyde de carbone à l'échelle industrielle.

10 Objectifs et résumé de l'invention

La présente invention a pour objectif de fournir un procédé de transformation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone qui surmonte, au moins en partie, les inconvénients des méthodes mentionnées ci-dessus.

De manière générale, la présente invention vise à fournir un procédé permettant de

15 convertir le dioxyde de carbone en monoxyde de carbone, qui constitue un actif chimique valorisable utilisé par exemple pour la production d'hydrogène, d'hydrocarbures ou de produits chimiques de base, en utilisant une source d'énergie non génératrice de dioxyde de carbone, par exemple une source d'énergie propre telle que l'énergie solaire.

La présente invention vise en particulier à fournir un procédé permettant de convertir à

20 un taux très élevé, d'au moins 50 % et de préférence proche d'une conversion totale, le dioxyde de carbone en monoxyde de carbone par un composé redox, pour une exploitation industrielle économiquement rentable.

L'invention vise également à fournir un procédé de réduction du CO_2 en monoxyde de carbone par un composé redox qui soit simple à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. En

25 particulier, l'invention a pour objectif de permettre une mise en œuvre du procédé à des températures compatibles avec les matériaux couramment utilisés dans les installations de l'industrie chimique de type fours et chaudières utilisant des aciers et des réfractaires standards, ainsi que limiter le nombre d'étapes du procédé, et éviter les changements d'état, en particulier le passage d'un état solide à un état liquide ou gazeux, du composé redox

30 utilisé pour réduire le CO_2 .

L'invention vise aussi à fournir un procédé de conversion du CO_2 en monoxyde de carbone par un composé redox bon marché et largement disponible.

Le demandeur a mis à jour que l'utilisation d'oxydes de vanadium est, de manière surprenante, particulièrement bien adaptée à la réduction du dioxyde de carbone en

monoxyde de carbone, notamment dans le cadre de la thermochimie solaire, et permet un taux de conversion particulièrement intéressant, allant jusqu'à une conversion quasi-totale du CO₂ en monoxyde de carbone, à des températures avantageusement voisines de 1000°C ±300°C.

5 Ainsi, pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose, selon un premier aspect, un procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du dioxyde de carbone comprenant une étape de réduction du dioxyde de carbone par oxydation d'oxydes de vanadium pour produire un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre une étape de régénération par réduction des oxydes de vanadium par au moins un composé réducteur pour réduire l'état d'oxydation desdits oxydes de vanadium et pour produire un effluent gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse.

15 La régénération des oxydes de vanadium est réalisée de manière préférée à une température comprise entre 800°C et 1400°C, préférentiellement entre 900°C et 1300°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1150°C.

 Le composé réducteur peut être choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse. De manière préférée, le composé réducteur comprend du méthane.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, la réduction du dioxyde de carbone est réalisée à une température comprise entre 700°C et 1300°C, préférentiellement entre 850°C et 1150°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1050°C.

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, le rapport molaire entre le vanadium des oxydes de vanadium et le dioxyde de carbone lors de l'étape de réduction du dioxyde de carbone est supérieur ou égal à 1.

 Selon un mode de réalisation de l'invention, la réduction du dioxyde de carbone et la régénération des oxydes de vanadium sont réalisées en boucle chimique dans des réacteurs distincts au moyen de lits fluidisés circulants.

30 Selon un autre mode de réalisation, la réduction du dioxyde de carbone et la régénération des oxydes de vanadium sont réalisées de manière alternée au sein d'au moins un même réacteur au moyen d'un lit fixe ou d'un lit fluidisé non circulant.

 Selon un mode de réalisation de l'invention, on chauffe les oxydes de vanadium dans un réacteur solaire de manière à apporter l'énergie nécessaire à la régénération des oxydes de vanadium.

Selon un deuxième aspect, l'invention propose un procédé de production de gaz de synthèse dans lequel on réduit des oxydes de vanadium à l'aide d'au moins un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse, de préférence du méthane.

De manière préférée, la réduction des oxydes de vanadium est réalisée à une température comprise entre 800°C et 1400°C, préférentiellement entre 900°C et 1300°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1150°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on utilise de l'énergie thermique solaire pour chauffer au moins partiellement lesdits oxydes de vanadium.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de production de gaz de synthèse comprend en outre une étape de recyclage des oxydes de vanadium issus de l'étape de réduction à l'aide dudit au moins un composé réducteur, l'étape de recyclage consistant en l'oxydation des oxydes de vanadium par leur mise en contact avec un flux gazeux comprenant du CO₂, pour augmenter l'état d'oxydation des oxydes de vanadium et produire un effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone. Cette étape de recyclage peut être réalisée à une température comprise entre 700°C et 1300°C, préférentiellement entre 850°C et 1150°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1050°C.

L'invention propose enfin, selon un troisième aspect, un procédé de production d'hydrogène comprenant un traitement d'un flux gazeux comprenant du dioxyde de carbone selon l'invention ou une production de gaz de synthèse selon l'invention, dans lequel:

- l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone ou l'effluent gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse ou une combinaison des deux effluents est envoyé dans une unité de refroidissement générant de la vapeur d'eau à partir d'eau liquide pour produire un flux refroidi;
- le flux refroidi est envoyé dans une unité de conversion à l'eau dans laquelle le monoxyde de carbone du flux refroidi réagit avec la vapeur d'eau introduite dans l'unité de conversion à l'eau pour former un flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène; et
- le flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène est envoyé dans un système de séparation pour séparer le dihydrogène dudit flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit de réalisations particulières de l'invention, données à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite en référence aux figures annexées décrites ci-après.

5 **Brève description des figures**

La figure 1 est un diagramme représentant l'équilibre thermodynamique simulé de différentes espèces chimiques mises en jeu lors de l'étape de réduction du CO_2 en CO par des oxydes de vanadium en fonction de la température, selon un mode de réalisation de l'invention.

10 La figure 2 est un diagramme représentant l'équilibre thermodynamique simulé de différentes espèces mises en jeu lors de l'étape de réduction du CO_2 en CO par des oxydes de vanadium en fonction de la température, selon un autre mode de réalisation de l'invention.

La figure 3 est un diagramme représentant l'équilibre thermodynamique simulé des
15 différents oxydes de vanadium en fonction de la température.

La figure 4 est un diagramme représentant l'équilibre thermodynamique simulé de différentes espèces chimiques mises en jeu lors de l'étape de régénération des oxydes de vanadium en fonction de la température, selon un mode de réalisation de l'invention.

Les figures 5 à 7 représentent schématiquement différents modes de mise en œuvre
20 des procédés selon l'invention.

La figure 8 représente schématiquement un exemple d'intégration des procédés selon l'invention dans une installation de production d'hydrogène, en fonctionnement diurne.

La figure 9 représente un exemple d'intégration des procédés selon l'invention dans une installation de production d'hydrogène, en fonctionnement nocturne.

25 La figure 10 représente schématiquement une variante de mise en œuvre des procédés selon l'invention dans le cadre d'une production d'hydrogène, en fonctionnement diurne.

Sur les figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues.

30

Description de l'invention

L'objet de l'invention est de proposer un procédé qui permette de transformer le dioxyde de carbone CO_2 en un réactif chimique valorisable tel que le monoxyde de carbone CO, par réaction au contact d'oxydes de vanadium, en utilisant de préférence la chaleur apportée par le soleil qui constitue une énergie renouvelable abondante et non émettrice de CO_2 .

Réduction du CO_2 en monoxyde de carbone par des oxydes de vanadium

Selon l'invention, le CO_2 , qui peut provenir d'une unité de captage de CO_2 , est transformé en CO au cours d'une étape de réduction du CO_2 par oxydation d'oxydes de vanadium. Cette réaction d'oxydo-réduction entre le CO_2 et des oxydes de vanadium produit un effluent gazeux comprenant au moins du CO. Une faible quantité de CO_2 non transformé peut être présente dans l'effluent gazeux produit. L'étape de réduction du CO_2 en CO est réalisée dans un réacteur chauffé par une ou plusieurs sources de chaleur. Dans la suite de la description, on fera référence au réacteur d'oxydation pour désigner le réacteur dans lequel les oxydes de vanadium sont oxydés lors de l'étape de réduction du CO_2 , et au réacteur de réduction pour désigner le réacteur dans lequel les oxydes de vanadium sont réduits par un composé réducteur, et dans lequel les oxydes de vanadium peuvent être régénérés lors du procédé de transformation du CO_2 .

Il convient de noter que, dans la présente description, les termes oxydation et réduction employés relativement aux oxydes de vanadium font référence à l'état d'oxydation des oxydes de vanadium, qu'on appellera aussi degré d'oxydation DO. En particulier, on exprimera le degré d'oxydation DO selon le rapport molaire oxygène sur vanadium O/V. Ainsi, les principaux oxydes de vanadium utilisés dans les procédés selon l'invention sont les suivants:

- VO (DO=1);
- V_2O_3 (DO=1,5);
- V_3O_5 (DO=1,67);
- VO_2 (DO=2), qui est la forme la plus oxydée apparaissant dans le système.

Par oxydes de vanadium, on entend tout oxyde de vanadium tel que décrit ci-dessus, ou tout mélange de tels oxydes.

Les oxydes de vanadium introduits dans le réacteur d'oxydation pour réduire le CO_2 en CO présentent en majorité un état d'oxydation faible permettant la décomposition du CO_2 en CO.

Les oxydes de vanadium utilisés peuvent provenir de sources naturelles telles que des minerais, ou de déchets industriels, tels que des catalyseurs usagés utilisés dans l'industrie

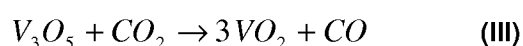
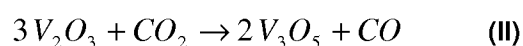
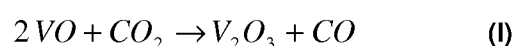
pétrolière et contenant des oxydes de vanadium. Dans ce dernier cas, les procédés selon l'invention permettent avantageusement de recycler de tels déchets industriels. Une source d'oxydes de vanadium peut par exemple être constituée par les catalyseurs usagés utilisés dans les procédés H-Oil qui visent à valoriser les résidus issus des bruts lourds par hydroconversion catalytique en lit bouillonnant, et pouvant contenir de 15 à 20% d'oxydes de vanadium. Lors du procédé H-Oil, les charges traitées, généralement des distillats sous vide, contiennent généralement des métaux, notamment du vanadium, en petites quantités. Ces métaux, lors du contact entre la charge et le catalyseur, se déposent sur le catalyseur et s'y accumulent progressivement. De manière générale, la concentration en métaux sur le catalyseur en opération dépend de la concentration en métaux dans les charges.

Le vanadium peut être utilisé en mélange, le reste de la composition ayant un rôle de ballast, ou un rôle de tampon thermique permettant de limiter les écarts de température entre les équipements.

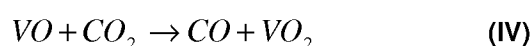
De préférence, les catalyseurs usagés ou le minerai naturel traité pour concentrer les oxydes de vanadium, subissent un broyage et un tamisage adapté au fonctionnement de l'unité, notamment dans le cas d'une mise en œuvre en lit fluidisé. Dans ce cas, le diamètre médian des catalyseurs usagés est par exemple compris entre 100 micromètres et 500 micromètres.

Afin de conserver les oxydes de vanadium des catalyseurs usagés dans un état d'oxydation faible en vue de leur utilisation dans le procédé de transformation du CO₂ selon l'invention, notamment en vue de leur introduction dans le réacteur d'oxydation, il est préférable de stocker la source des oxydes de vanadium dans un environnement non oxydant, par exemple à l'abri de l'air. Si la source des oxydes de vanadium est un minerai naturel, il est préférable de réaliser une étape de réduction des oxydes préalablement à leur introduction dans le réacteur d'oxydation, par exemple en les introduisant dans le réacteur de réduction où ils réagissent avec un composé réducteur, tel que le méthane.

Les équations (I) à (III) décrivent les principales réactions mises en jeu entre le CO₂ et les oxydes de vanadium lors de cette étape.



La réaction totale se résume selon l'équation (IV) suivante:



Les autres oxydes de vanadium correspondent à des formes moins stables, qui peuvent être présentes en quantités très faibles dans le système.

Ce traitement du CO_2 est réalisé à haute température. La réduction du CO_2 par les oxydes de vanadium est réalisée à une température comprise entre 700°C et 1300°C ,
5 préférentiellement entre 850°C et 1150°C , et plus préférentiellement encore entre 950°C et 1050°C . La figure 1, qui représente l'équilibre thermodynamique des oxydes de vanadium et du CO_2 en fonction de la température, pour un mélange initial équimolaire de VO et de CO_2 , montre qu'à partir d'environ 700°C , le taux de conversion du CO_2 en monoxyde de carbone est significatif, c'est-à-dire supérieur à 50%. En outre, à cette température, il n'y a plus de
10 carbone libre, issu de la dégradation du CO_2 , dans le système. Le carbone sous forme solide produit à ces températures, aussi appelé communément coke, est en effet indésirable dans le procédé, car il peut gêner les réactions, provoquer des problèmes d'agglomération des particules, d'encrassement des réacteurs etc. Ces résultats sont issus de calculs réalisés par un logiciel de calcul thermochimique, le logiciel HSC Chemistry (version 6.1). Les conditions
15 initiales utilisées pour la simulation représentée à la figure 1 sont les suivantes: une température de 100°C , une pression de 1 bar, 1000 moles de CO_2 , 1000 moles de VO, et 100 moles de N_2 . La présence d'azote dans le système est nécessaire pour le calcul par le logiciel afin d'éviter les dérives.

La figure 2 illustre de la même manière l'équilibre thermodynamique des oxydes de vanadium et du CO_2 en fonction de la température, mais avec un mélange initial comprenant
20 deux fois plus de VO que de CO_2 (2000 moles de VO pour 1000 moles de CO_2). De l'azote en très faible quantité d'azote (1×10^{-2} moles) est pris en compte à l'état initial pour les mêmes raisons ci-dessus évoquées. Les résultats montrent un taux de conversion plus important du CO_2 en CO que dans le cas d'un mélange initial équimolaire vanadium/ CO_2 . La
25 conversion du CO_2 en CO est supérieure à 50% au-dessus de 700°C , et supérieure à environ 90% au-delà de 850°C . Elle est quasi-totale (à moins de 5% près) pour une température égale à au moins 950°C . Avantagusement, le carbone est quasi totalement absent du système à partir de 900°C .

Les figures 1 et 2 montrent que les oxydes de vanadium dominants dans les réactions
30 d'oxydo-réduction mises en jeu avec le dioxyde de carbone sont les suivants: V_2O_3 , V_3O_5 et VO.

De manière préférée, le rapport molaire entre le vanadium et le CO_2 lors de l'étape de réduction du CO_2 est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 1,5, encore plus préférentiellement supérieur à 2. Le vanadium en excès contribue à améliorer le taux de
35 conversion du CO_2 en CO.

La gamme de température 700°C - 1300°C de préférence appliquée lors de cette étape de réduction du CO₂, et les gammes de température préférentielles, permettent donc d'obtenir un taux de conversion du CO₂ en CO intéressant, un taux de carbone libre minimal, voire quasi-nul, tout en limitant la consommation d'énergie nécessaire à la réaction. Ces gammes de température permettent en outre d'utiliser des installations classiques, notamment du point de vue des matériaux constitutifs des réacteurs qui peuvent être des matériaux réfractaires classiques, ne nécessitant pas de résister à de très hautes températures. L'application de ces gammes de température permet aussi de limiter les écarts de température entre l'étape de réduction du CO₂ par les oxydes de vanadium et une étape de régénération desdits oxydes de vanadium, optimisant ainsi les besoins énergétiques du procédé. Ainsi, c'est au final le coût de la mise en œuvre du procédé qui est minimisé par l'utilisation de ces gammes de température.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le réacteur d'oxydation comprend une interface avec le rayonnement solaire permettant d'apporter au moins une partie de l'énergie audit réacteur. Selon un autre mode de réalisation, un réacteur solaire distinct du réacteur d'oxydation est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire au fonctionnement du procédé, en particulier la réduction des oxydes de vanadium qui est endothermique. La réaction de réduction du CO₂ en CO par les oxydes de vanadium est une réaction exothermique. Ainsi, l'apport de chaleur apporté à ce stade est minimal.

Réduction des oxydes de vanadium par au moins un composé réducteur

Le demandeur a mis en évidence que la mise en contact d'un mélange d'oxydes de vanadium comprenant des oxydes de vanadium dans un état d'oxydation important avec un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse, de préférence du méthane, notamment dans des conditions de température spécifiques, permet de régénérer lesdits oxydes de vanadium dans le cadre du procédé de réduction du CO₂ en CO, tout en produisant du gaz de synthèse (CO+H₂), sans génération de CO₂.

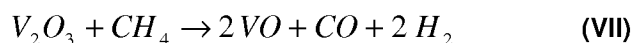
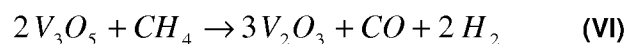
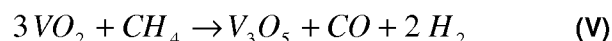
Ainsi, les oxydes de vanadium issus de l'étape de réduction du CO₂ sont avantageusement régénérés afin d'être à nouveau utilisés pour réduire le CO₂. Lors de cette étape de régénération, le mélange d'oxydes de vanadium issu de l'étape de réduction du CO₂ comprend en majorité des oxydes de vanadium dans un état d'oxydation important, tel que du V₂O₃ ou du V₃O₅, et dans une moindre mesure du VO₂. Un tel mélange d'oxydes de vanadium est réduit par un composé réducteur au sein d'un réacteur de réduction, par au moins un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les

combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse. Des hydrocarbures gazeux, tel que le méthane, des hydrocarbures solides, tel que le charbon, ou des hydrocarbures liquides, tel qu'un gasoil ou un distillat moyen, peuvent par exemple être utilisés en tant que composé réducteur lors de cette étape. Le méthane est de préférence utilisé en tant que composé réducteur, car il présente notamment l'avantage d'être largement disponible et bon marché. Dans le cas du charbon, également peu cher et abondant, celui-ci est sous forme gazeuse lors de sa réaction avec les oxydes de vanadium, et peut être gazéifié préalablement à son introduction dans le réacteur de réduction, ou introduit sous forme solide et gazéifié dans le réacteur de réduction.

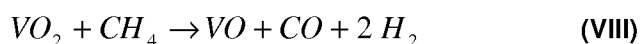
Lors de cette étape, les oxydes de vanadium libèrent de l'oxygène qui se combine avec le composé réducteur pour produire un effluent gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse (CO et H₂). L'effluent gazeux sortant du réacteur de réduction peut également comprendre d'autres composants initialement présents dans le composé réducteur, dans des quantités très faibles, tels que par exemple du diazote, du CO₂ ou de l'argon dans le cas de gaz naturel utilisé en tant que composé réducteur.

L'invention a donc pour objet supplémentaire de proposer une procédé de production de gaz de synthèse dans lequel on réduit des oxydes de vanadium à l'aide d'au moins un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse, de préférence comprenant un rapport hydrogène sur carbone H/C élevé, supérieur ou égal à 2, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 3.6 (cas du gaz naturel par exemple).

De manière préférée, le composé réducteur comprend du méthane. Les principales réactions mises en œuvre lors de cette étape de réduction des oxydes de vanadium sont illustrées dans le cas du méthane par les équations (V), (VI), et (VII) ci-dessous.



La réaction totale peut se résumer selon l'équation (VIII) suivante:



Dans le cas du méthane, le procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention s'apparente à un reformage par oxydation partielle du méthane en présence d'oxydes de vanadium qui sont réduits. Comparativement à un reformage classique du méthane par vapo-reformage ou reformage autotherme, un tel procédé a notamment pour
5 avantage de produire un gaz de synthèse pur qui ne nécessite par conséquent pas d'étape ultérieure de séparation de gaz (pour éliminer les éventuels composés NO_x , SO_x).

Les oxydes de vanadium restent avantageusement à l'état solide lors du procédé de production de gaz selon l'invention, contrairement à un réformage classique ou autotherme. Cela limite notamment l'effet de dilution et de pollution du gaz de synthèse.

La figure 3 représente l'équilibre purement thermique, calculé par le logiciel HSC Chemistry, des principaux oxydes de vanadium, pour un système initial comprenant 1×10^5 moles d'oxyde de vanadium V_2O_5 et les paramètres suivants: une température de 100°C , une pression de 1 bar, 1×10^6 moles d'azote et 1×10^{-3} moles de CO_2 afin d'éviter des dérives dans le fonctionnement du logiciel. Comme le montre cette figure 3, les oxydes de vanadium
15 nécessitent des températures très élevées, de plus de 2500°C , pour retrouver un état d'oxydation inférieur. A ces très hautes températures, la plupart des oxydes de vanadium sont sous forme liquide ou gazeuse. Les principaux oxydes de vanadium utilisés dans les procédés selon l'invention ont un point de fusion compris 1700 et 2000°C . L'utilisation d'un composé réducteur tel que décrit, par exemple du méthane, permet donc de s'affranchir de
20 la nécessité de mettre en œuvre des températures très hautes pour réduire les oxydes de vanadium, qui peuvent poser des problèmes en termes de faisabilité, de coût énergétique et économique, et de complexité du procédé, liée par exemple à l'état liquide ou gazeux des oxydes de vanadium nécessitant des dispositifs de récupération/séparation des produits. Ainsi, lors de l'étape de réduction des oxydes de vanadium selon l'invention, les oxydes de
25 vanadium restent avantageusement à l'état solide, permettant une récupération aisée de ceux-ci, avec par exemple une mise en œuvre du procédé dans un système en lit fluidisé circulant bien connu de l'art antérieur, et permettant d'éviter tout problème de nocivité lié à la volatilisation.

La réduction des oxydes de vanadium par un composé réducteur tel que décrit est une
30 réaction endothermique, de préférence réalisée à une température comprise entre 800°C et 1400°C , préférentiellement entre 900°C et 1300°C , et plus préférentiellement entre 950°C et 1150°C . La figure 4 représente l'équilibre thermodynamique, calculé par le logiciel HSC Chemistry, de différentes espèces chimiques mises en jeu lors de l'étape de réduction des oxydes de vanadium par du méthane en fonction de la température. Le mélange initial
35 comprend 3×10^4 moles de CH_4 et les oxydes de vanadium dans les quantités suivantes: $1,5 \times 10^4$ moles de VO , 1×10^3 moles de VO_2 , $7,4 \times 10^4$ moles de V_2O_3 , et 1×10^4 moles de V_2O_5 .

Les autres paramètres initiaux sont une température de 100°C et une pression de 1 bar. 1×10^{-2} moles d'azote sont prises en compte pour éviter toute dérive du logiciel. La figure 4 montre qu'à partir de 800°C, la production de gaz de synthèse et la régénération des oxydes de vanadium deviennent intéressante, avec un taux de carbone libre produit qui diminue. A

5 partir de 1050°C, il n'y a avantageusement plus de carbone libre dans le système, et la production de gaz de synthèse atteint un plateau. La gamme de température 800°C-1400°C, et les gammes préférentielles, permettent ainsi la production de gaz de synthèse à un taux intéressant, avec un taux de carbone libre minimal, sans production significative d'eau et de CO₂.

10 Dans le procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention, les oxydes de vanadium qui ont été réduits par le composé réducteur peuvent être recyclés afin d'être à nouveau utilisés pour produire du gaz de synthèse. Cette étape de recyclage consiste en l'oxydation des oxydes de vanadium par leur mise en contact avec un composé oxydant, par

15 exemple un flux gazeux comprenant du CO₂ tel que décrit plus haut en relation avec le procédé de traitement du CO₂, pour augmenter l'état d'oxydation desdits oxydes de vanadium et produire un effluent gazeux comprenant du monoxyde de carbone.

La réduction des oxydes de vanadium est réalisée dans un réacteur de réduction qui est chauffé par une ou plusieurs sources de chaleur, par exemple par des brûleurs de gaz naturel et/ou par la chaleur apportée par les oxydes de vanadium fluidisés et chauffés par

20 une interface avec un rayonnement solaire concentré. Selon un mode de réalisation de l'invention, le réacteur de réduction comprend une interface avec le rayonnement solaire concentré. Selon un autre mode de réalisation, un réacteur solaire distinct du réacteur de réduction est utilisé pour chauffer les oxydes de vanadium.

Source de chaleur utilisée dans le procédé

25 De préférence, la source d'énergie utilisée pour atteindre les températures de réaction ne produit pas de CO₂. L'énergie solaire constitue un bon candidat pour le procédé selon l'invention. L'utilisation de réacteurs solaires, chauffés par un rayonnement solaire concentré par un concentrateur solaire, permet d'atteindre les gammes de température mises en œuvre dans la présente invention, tout en offrant une empreinte carbone minimale, voire nulle. Des

30 réacteurs solaires de différents types peuvent être utilisés, par exemple des réacteurs à irradiation directe dans lesquels les réactifs présents dans le réacteur sont directement exposés au rayonnement solaire concentré, en général par l'intermédiaire d'une fenêtre, ou des réacteurs à irradiation indirecte comprenant des parois opaques captant la chaleur du rayonnement solaire concentré et la transmettant aux réactifs contenus dans le réacteur

35 (Steinfeld et Palumbo, "Solar Thermochemical Process Technology", Encyclopedia of

Physical Science and Technology. R.A. Meyers Ed., academic press., Vol. 15., pp. 237-256, 2001). Un réacteur solaire de type irradiation directe, tel que par exemple décrit dans le brevet US4,290,779B ou dans la thèse de A. Bounaceu ("*Interaction lit fluidisé de particules solides-rayonnement solaire concentré pour la mise au point d'un procédé de chauffage de gaz à plus de 1000 K*", Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008), peut par exemple être utilisé dans le cadre d'une mise en œuvre du procédé en lit fluidisé. L'énergie solaire est ainsi stockée dans les produits valorisables issus des procédés selon l'invention. L'invention ne se limite pas à l'utilisation de l'énergie solaire, et toute autre source d'énergie de préférence non génératrice de dioxyde de carbone peut être utilisée, telle que l'énergie nucléaire ou l'énergie éolienne.

La montée en température des réacteurs peut être effectuée dans un premier temps par introduction d'un effluent gazeux chaud dans les réacteurs, par exemple un gaz utile au procédé tel que le CO₂ ou le méthane, ou un gaz neutre tel que l'azote, ou par chauffage direct à l'aide de moyens conventionnels de type brûleurs à gaz. Cette phase permet par exemple d'atteindre une température de l'ordre de 400-500°C, autorisant alors la fluidisation des oxydes de vanadium, et éventuellement leur mise en circulation, selon les modes de mise en œuvre choisis, et exemplifiés dans la suite de la description. L'énergie solaire peut ensuite être par exemple utilisée pour amener les zones réactionnelles aux températures adéquates pour les réactions de réduction du CO₂ et/ou de réduction des oxydes de vanadium.

Alternativement, seule une source d'énergie non émettrice de CO₂, telle que l'énergie solaire exploitée par l'intermédiaire d'un réacteur solaire, est utilisée pour la montée en température des réacteurs, jusqu'à atteindre les températures de réaction des procédés selon l'invention.

Exemples de mise en œuvre des procédés selon l'invention

La figure 5 illustre un mode de mise en œuvre en boucle chimique du procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du CO₂ et du procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, le procédé comprend une étape de réduction du CO₂ en CO par oxydation d'oxydes de vanadium, et une étape de réduction desdits oxydes de vanadium par au moins un composé réducteur qui permet de régénérer les oxydes de vanadium, pouvant ainsi être à nouveau utilisés pour la réduction du CO₂, et au cours de laquelle est produit du gaz de synthèse.

La technologie du lit fluidisé circulant est utilisée dans l'installation 500 du mode de réalisation représenté à la figure 5, et permet notamment le passage continu, par le biais de conduits (531, 541, 521), des oxydes de vanadium d'un réacteur d'oxydation 540 dans lequel

est réalisée l'étape de réduction du CO_2 en CO à un réacteur de réduction 530 dans lequel est réalisée l'étape de régénération des oxydes de vanadium. Dans tout le procédé, les oxydes de vanadium sont maintenus à l'état fluide grâce à un contrôle des débits de gaz de fluidisation en tout point de l'installation. Le gaz de fluidisation est de préférence un gaz utile au procédé tel que le CO_2 ou le méthane, respectivement utilisés dans le réacteur d'oxydation 540 et le réacteur de réduction 530. Les oxydes de vanadium sont présents dans le procédé sous forme de particules ayant des caractéristiques propres à leur utilisation en lit fluidisé circulant, à savoir, par exemple, une granulométrie adaptée à la fluidisation, par exemple des particules présentant un diamètre médian compris entre 100 micromètres et 500 micromètres, une résistance à l'attrition, et un point de fusion élevé. La granulométrie spécifique de particules peut être obtenue par des opérations de broyage et de tamisage. Les oxydes de vanadium sont par exemple introduits sous forme d'une poudre versée dans l'unité par transport pneumatique.

Au sein du réacteur d'oxydation 540, des oxydes de vanadium sont introduits dans un faible état d'oxydation, et sont oxydés à une température de préférence comprise entre 700°C et 1300°C, préférentiellement entre 850°C et 1150°C, et plus préférentiellement encore entre 950°C et 1050°C, par exemple à 1100°C, au contact d'un flux gazeux 542 composé de CO_2 introduit dans le réacteur 540. Le CO_2 est ainsi transformé en CO selon la réaction totale décrite à l'équation (IV), et un effluent gazeux 543 comprenant du CO sort du réacteur 540. L'effluent gazeux de sortie 543 peut également comprendre d'autres gaz, par exemple une faible quantité de CO_2 non converti ou issu d'une recombinaison avec l'oxygène, ou des impuretés contenues dans le flux 542 initial, telles que du diazote, de l'eau ou du dihydrogène. Les oxydes de vanadium ayant réagi avec le CO_2 , et étant ainsi dans un état d'oxydation plus important qu'au moment de leur introduction dans le réacteur 540, sont ensuite transférés, par l'intermédiaire d'un conduit 521, dans un réacteur solaire 520. Un concentrateur solaire 510 émet un rayonnement solaire concentré vers le réacteur solaire 520, dans lequel le mélange d'oxydes de vanadium est chauffé, de manière à fournir l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de réduction des oxydes de vanadium par un composé réducteur au sein du réacteur de réduction 530. Après leur passage dans le réacteur solaire 520, les oxydes de vanadium sont en effet transférés par le conduit 531 dans le réacteur de réduction 530. Les oxydes de vanadium sont alors à une température supérieure à celle du réacteur de réduction 530. Des réactions d'oxydo-réduction se produisent, de préférence à une température comprise entre 800°C et 1400°C, préférentiellement entre 950°C et 1300°C, et plus préférentiellement entre 1050°C et 1150°C, par exemple à 1100°C, entre les oxydes de vanadium issus du réacteur 540, se trouvant dans un état d'oxydation important, et un composé réducteur 532. Il s'agit de

réactions endothermiques, qui consomment une partie de la chaleur des oxydes de vanadium apportée par exemple par l'énergie solaire. Ces réactions permettant ainsi la régénération desdits oxydes de vanadium, qui peuvent ensuite être réinjectés dans le réacteur d'oxydation 540 par le conduit 541. Le procédé forme de cette manière une boucle chimique. Le composé réducteur est de préférence choisi est choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse. Le méthane est de préférence utilisé en tant que gaz réducteur 532. Un effluent gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse 533, composé de CO et de H₂, et formé selon la réaction totale décrite à l'équation (VIII), sort du réacteur de réduction 530. L'effluent gazeux 533 peut également comprendre d'autres composés en très faibles quantités, initialement présents dans le composé réducteur utilisé.

Selon un mode de réalisation alternatif, l'installation ne comprend pas un réacteur solaire distinct des réacteurs de réduction 530 et d'oxydation 540, et l'un des réacteurs 530 ou 540 comprend le réacteur solaire, de préférence le réacteur de réduction 530 dans lequel se produit la réaction endothermique de réduction des oxydes de vanadium par le composé réducteur 532. Le réacteur de réduction 530 peut ainsi être un réacteur solaire comprenant une interface avec un rayonnement solaire concentré issu d'un concentrateur solaire 510, et être chauffé au moins partiellement par le rayonnement solaire concentré.

De manière préférée, la pression opérée au cours du procédé est proche de la pression atmosphérique. Avantagement, le temps de contact entre les oxydes de vanadium et le composé réducteur ou le CO₂ est compris entre 1 seconde et 30 secondes, de préférence entre 1 seconde et 10 secondes.

La figure 6 schématise un autre exemple de mise en œuvre du procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du CO₂ et du procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention. Selon ce mode, la réduction du CO₂ en CO et la régénération des oxydes de vanadium sont réalisées de manière alternée au sein d'au moins un même réacteur 650. Une mise en œuvre en lit fixe ou en lit fluidisé non circulant peut être réalisée. L'installation 600 comprend un concentrateur solaire 610, un réacteur 650, ainsi qu'un système d'alimentation en gaz et un système de sortie de gaz comprenant des vannes (631, 641, 634, 644). Le concentrateur solaire 610 émet un rayonnement solaire concentré sur interface avec le rayonnement solaire, qui peut constituer une partie du réacteur 650, ou se trouver sur un réacteur solaire distinct (non représenté).

Les oxydes de vanadium, présentant un état d'oxydation faible, sont introduits dans le réacteur 650 qui est porté à une température suffisante pour effectuer la transformation du CO₂ en CO, c'est-à-dire à une température comprise entre 700°C et 1300°C,

préférentiellement entre 850 °C et 1150 °C, et plus préférentiellement encore entre 950 °C et 1050 °C, par exemple à 1100 °C.

La température peut être obtenue en chauffant le réacteur 650 avec un système conventionnel de brûleurs à gaz et/ou par l'introduction d'un flux gazeux chaud et/ou par le fonctionnement du réacteur solaire. Dans le cas où le réacteur solaire est distinct du réacteur d'oxydo-réduction 650, la montée en température du réacteur 650 peut se faire, au moins en partie, par l'introduction du flux de charge chauffé au sein du réacteur solaire.

Lors d'une première étape, un flux gazeux 642 comprenant du CO₂ entre dans le réacteur 650, par l'ouverture d'une vanne 641 (la vanne 631 étant fermée), et est mis en contact avec le mélange d'oxydes de vanadium dans un état d'oxydation faible présent dans le réacteur 650 en lit fixe ou en lit fluidisé. Un effluent gazeux 643 comprenant essentiellement du CO, issu des réactions d'oxydo-réduction entre les oxydes de vanadium et le CO₂ résumées par l'équation totale (IV), sort du réacteur 650 alors que la vanne 644 est ouverte (la vanne 634 étant fermée). Lors d'une deuxième étape, les vannes 641 et 644 sont fermées, et les vannes 631 et 634 sont ouvertes. Un composé réducteur 632, tel que décrit plus haut, est introduit dans le réacteur 650, est mis en contact avec les oxydes de vanadium issus de la première étape, et se trouvant dans un état d'oxydation important au sein du réacteur 650. Lors de cette étape, les réactions d'oxydo-réduction sont endothermiques, et nécessitent un apport de chaleur, réalisé par les oxydes de vanadium chauffés de préférence par le réacteur solaire. La température lors de cette seconde étape est comprise entre 800 °C et 1400 °C, préférentiellement entre 950 °C et 1300 °C, et plus préférentiellement entre 1050 °C et 1150 °C, par exemple à 1100 °C. Un effluent gazeux 633 comprenant au moins du gaz de synthèse est alors produit et sort du réacteur 650. La pression appliquée peut être constante, et est de préférence comprise entre 10 bar et 100 bar, préférentiellement entre 15 bar et 25 bar.

Il s'agit d'un procédé cyclique, alternant entre la première étape de réduction du CO₂ en CO par les oxydes de vanadium et la deuxième étape de réduction des oxydes de vanadium par un composé réducteur, au sein du même réacteur 650.

La figure 7 illustre un autre mode de mise en œuvre des procédés selon l'invention, comprenant plusieurs installations similaires à l'installation 600 décrite en relation avec la figure 6, par exemple quatre installations (701, 702, 703, 704). Selon ce mode de réalisation, chaque réacteur (751, 752, 753, 754) subit un cycle comprenant successivement les première et deuxième étapes telles que décrites ci-dessus en relation avec la figure 6, selon un schéma d'enchaînement des étapes donné. Ainsi, les réacteurs 701 et 704 fonctionnent par exemple de manière synchrone en ce qui concerne la première étape de réduction du

CO₂ en CO (fonctionnement illustré en traits pleins sur la figure 7), alors que dans le même temps, la deuxième étape de régénération des oxydes de vanadium est réalisée dans les réacteurs 702 et 703 (fonctionnement illustré en traits pointillés sur la figure 7). Ce mode de réalisation permet notamment une production stable de gaz de synthèse en vue de son utilisation ultérieure, par exemple à destination d'unité Fischer-Tropsch. Le fonctionnement de plusieurs réacteurs selon ce mode de réalisation permet également de pallier à d'éventuels problèmes matériels affectant la production, tels que la défaillance d'une vanne, et de maintenir ainsi une production réduite.

Destination des produits issus des procédés selon l'invention

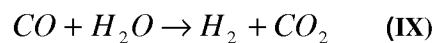
Les produits issus des procédés selon l'invention, c'est-à-dire le CO et/ou le gaz de synthèse, peuvent être utilisés pour produire du dihydrogène. L'hydrogène constitue en effet un produit à haute valeur ajoutée dans diverses industries, en particulier dans les secteurs de l'énergie, du raffinage, et en pétrochimie. Ce dernier peut par exemple être utilisé comme carburant dans les piles à combustible, ou pour produire de l'énergie par combustion dans des turbines à gaz. Il peut également être utilisé comme réactif dans de nombreux procédés de raffinage et de pétrochimie. Les figures 8 à 10 sont des schémas illustrant ainsi des exemples d'intégration du procédé de transformation du CO₂ en CO selon l'invention, comprenant une étape de régénération des oxydes de vanadium, dans une installation de production d'hydrogène.

Les figures 8 et 9 illustrent en particulier un mode de réalisation dans lequel une installation 500 de transformation du CO₂ de type boucle chimique, en tout point semblable à celle décrite en relation avec la figure 5, est intégrée à une unité de production d'hydrogène. La figure 8 illustre en particulier un exemple de fonctionnement diurne de l'unité de production d'hydrogène, plus précisément lorsque de l'énergie solaire est disponible, et la figure 9 un exemple de fonctionnement nocturne de la même unité (l'énergie solaire n'est plus disponible). Le mode de réalisation illustré à la figure 9 peut également fonctionner le jour, en l'absence de soleil.

En référence à la figure 8, l'effluent gazeux 543 comprenant du CO, produit dans le réacteur d'oxydation 540, et l'effluent gazeux 533 comprenant du gaz de synthèse sont envoyés dans un système de production et surchauffe 850 de vapeur d'eau 852 à partir d'eau recyclée 853 et d'un appoint d'eau 854. Cette production de vapeur d'eau permet de refroidir le gaz de synthèse, qui est ensuite comprimé par un système de compression 860. Le gaz est ensuite envoyé dans une unité de conversion à l'eau (shift) 870, puis acheminé vers un séparateur 880 pour enlever l'eau 853 du gaz de synthèse. Le gaz de synthèse 891 est envoyé à un système de séparation sur tamis moléculaire 890, comprenant un système

de séparation du CO₂ (non représenté), ce dernier étant en partie recyclé par acheminement vers le réacteur 540, et un deuxième système de tamis moléculaire (non représenté) séparant l'hydrogène pur 892 d'une purge 893. La purge 893 est un gaz multi-composants comprenant principalement du dihydrogène et du CO₂, et dans une moindre mesure du CO et de l'eau. Cette purge constitue un produit valorisable pouvant être utilisé pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

Le CO réagit avec l'eau dans l'unité de conversion à l'eau 870 selon la réaction (IX) ci-dessous, bien connue sous le nom anglais de "water gas shift" et notée WGS, ou réaction de Dussan, ce qui augmente le rendement en hydrogène du procédé de transformation du CO₂ en CO dans lequel du gaz de synthèse est produit lors de la régénération des oxydes de vanadium.



Lorsque l'énergie du soleil n'est pas disponible, ce que l'on désigne par "mode nuit" ou fonctionnement nocturne dans la présente description, les oxydes de vanadium ne peuvent pas être chauffés au sein du réacteur solaire afin d'apporter l'énergie nécessaire à leur régénération. Il est alors possible de maintenir l'unité de production d'hydrogène en fonctionnement afin de garder l'installation 900 aux températures de fonctionnement et de minimiser les pertes d'énergie par rapport au fonctionnement diurne, tel que cela est illustré à la figure 9. Pour cela, le flux gazeux 942 entrant dans le réacteur 540 peut être constitué d'air, utilisé pour oxyder les oxydes de vanadium. Il n'y a plus dans ce cas de transformation du CO₂ en CO. L'effluent gazeux 943 sortant du réacteur 540 est constitué d'air chaud appauvri en oxygène. Les oxydes de vanadium dans un état d'oxydation important sont alors transportés puis chauffés dans le réacteur 520, afin d'être amenés à la température de réaction du réacteur 530, dans lequel le composé réducteur, par exemple du méthane, est utilisé pour réduire les oxydes de vanadium et produire du gaz de synthèse. Pour chauffer lesdits oxydes de vanadium, il est possible de brûler une partie de la production d'hydrogène 892, ainsi que la totalité de la purge 893 (non représenté).

La figure 10 illustre une variante de fonctionnement de l'unité de production d'hydrogène en fonctionnement jour présentée à la figure 8. L'unité de production d'hydrogène comprend une installation 1000 similaire à l'installation 500 de la figure 8, à l'exception d'un réacteur 1040, positionné entre le réacteur 540 dans lequel est réalisée la transformation du CO₂ en CO, et le réacteur 520 dans lequel sont chauffés les oxydes de vanadium avant leur régénération. Il s'agit d'une oxydation des oxydes de vanadium assistée à l'air, où les oxydes de vanadium sont en partie oxydés dans le réacteur 540 au contact du CO₂ contenu dans le flux gazeux 542, et en partie dans le réacteur 1040 au contact d'un flux gazeux 1042 contenant de l'oxygène, préférentiellement de l'air. De l'air chaud appauvri

1043 est produit et sort du réacteur 1040. Ainsi, ce mode de réalisation permet de minimiser l'apport en énergie solaire par l'apport de chaleur produit lors de la réaction exothermique de l'air avec les oxydes de vanadium, alors chauffés préalablement dans le réacteur 1040. La chaleur de l'air appauvri 1043 peut être récupérée pour générer de la vapeur ou pour tout autre usage.

La production de dihydrogène selon l'invention ne se limite pas aux exemples illustrés dans les figures 8 à 10. Ainsi, la production de dihydrogène peut par exemple être réalisée à partir du gaz de synthèse seul, produit par la réduction des oxydes de vanadium par un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse, de préférence du méthane. La production de dihydrogène peut également être réalisée uniquement à partir de l'effluent gazeux comprenant au moins du CO produit lors de la réduction du CO₂ par les oxydes de vanadium.

Le gaz de synthèse peut également être utilisé comme charge d'autres procédés de transformation chimique, par exemple le procédé Fischer-Tropsch permettant de synthétiser des hydrocarbures liquides à chaînes hydrocarbonées longues, utilisables ensuite comme éléments de base pour la fabrication de carburants.

Exemples

Les exemples ont été établis à partir de simulations numériques opérées avec le logiciel Aspen HYSYS V7.2 de ASPENTECH.

Exemple 1: Procédé de transformation CO₂ et de production de gaz de synthèse en boucle chimique

Cet exemple repose sur le mode de réalisation en boucle chimique décrit en référence à la figure 5.

Un concentrateur solaire 510 envoie un rayonnement solaire concentré sur un réacteur solaire 520, dans lequel 4200 tonnes/heure d'oxydes de vanadium entrent à 1100°C et sortent à 1200°C. La puissance nécessaire pour réaliser cette augmentation de température est de 109 MW, ce qui correspond à environ 19 hectares de miroirs. Les oxydes chauffés sont ensuite envoyés par un conduit 531 vers le réacteur 530 dans lequel on introduit 20,1 tonnes/heure de méthane 532. A la sortie de ce réacteur, un effluent gazeux comprenant un mélange stœchiométrique (CO + 2 H₂) est envoyé vers les utilisateurs, selon un débit de 40,4 tonnes/heure. La réaction de réduction des oxydes de vanadium par le méthane étant endothermique, le réacteur 530 est à une température d'environ 1100°C. Les oxydes métalliques dans un état d'oxydation faible sont ensuite envoyés par le conduit 541 vers le

réacteur 540, dans lequel 55,8 tonnes/heure d'un effluent gazeux 542 contenant du CO₂ sont introduits. A la sortie du réacteur 540, un effluent gazeux 543 contenant du CO, ainsi qu'une quantité très faible de CO₂ (environ 4,6% molaire), est produit selon un débit de 36,5 tonnes/heure. Les oxydes de vanadium dans un état d'oxydation plus important sortent du réacteur 540, par le conduit 521, et sont renvoyés dans le réacteur solaire 520.

Exemple 2: Production d'hydrogène en mode jour intégrant un procédé en boucle chimique de transformation du dioxyde de carbone et de production de gaz de synthèse

Cet exemple repose sur le mode de réalisation décrit en référence à la figure 8.

Dans cet exemple de réalisation, il est possible de produire 100 000 m³/h d'hydrogène dans des conditions normales de température et de pression, en configuration jour. Ce deuxième exemple intègre les débits décrits dans l'exemple 1 en relation avec l'installation 500 de la figure 8.

Le flux global 851 est généré par la mise en commun des effluents 533 et 543. Le débit du flux 851 est égal à la somme des débits des effluents 533 et 543, respectivement de 40,4 tonnes/h et 36,5 tonnes/h, soit un débit de 76,9 tonnes/h.

Le flux 851 comprend 48,8% molaire de dihydrogène, 50% molaire de CO, et 1,2% molaire de CO₂.

Le poids moléculaire du flux 851 est de 15,5 et la température de 1108°C, à une pression proche de la pression atmosphérique.

La quantité élevée de CO permet, à l'aide de la réaction de conversion à l'eau (IX), de produire de l'hydrogène supplémentaire.

La température élevée permet de générer et de surchauffer la vapeur nécessaire pour cette réaction avec un système de génération de vapeur proche de ce qui est généralement fait à la sortie des turbines à gaz ou dans une centrale électrique.

Le poids moléculaire très élevé du flux 851 par rapport à celui de l'hydrogène permet de comprimer facilement le mélange. Dans le cas par exemple de l'utilisation d'un compresseur centrifuge, le taux de compression est d'autant plus grand que le poids moléculaire est grand. Il est ainsi possible de surmonter un problème récurrent des procédés générant de l'hydrogène pur à pression atmosphérique: la compression de l'hydrogène nécessaire pour ramener le gaz aux pressions usuelles d'utilisation dans les réseaux hydrogène, de l'ordre de 20 bar, qui est très difficile et très coûteuse de réalisation.

Le flux 851 est refroidi dans le système 850, en générant la vapeur d'eau 852, puis est comprimé dans le système de compression 860. L'énergie nécessaire à la compression au

niveau de l'unité de compression 860 est de l'ordre de 16 MW. Le flux 851 est ensuite envoyé avec la vapeur d'eau surchauffée 852 à l'unité de conversion à l'eau 870, comprenant des réacteurs de shift et des échangeurs de chaleur. Dans cette unité 870, la quasi totalité du CO est convertie et le mélange refroidi est envoyé au séparateur 880, qui va renvoyer l'eau condensée 853 vers le système de génération de vapeur 850. Un appoint d'eau 854 est nécessaire, car une partie importante de l'eau a été convertie en hydrogène à l'aide du CO. Le gaz de synthèse 891, comprenant essentiellement de l'hydrogène et du CO₂ est envoyé au système de séparation sur tamis moléculaire 890, comprenant un premier système qui va séparer du CO₂ presque pur à basse pression 894, qui pourra être recyclé en partie dans le réacteur 540. Le reste du gaz de synthèse est purifié dans l'unité 890 par un deuxième système séparant l'hydrogène pur 892 à haute pression, produit selon un débit de 9 tonnes/h, d'une purge basse pression 893.

La purge 893 a un débit de 24 tonnes/h, et est composée de 41,5% molaire de dihydrogène, de 2,2% molaire d'H₂O, de 3 % molaire de CO, et de 53,3% molaire de CO₂.

Cette purge 893 est valorisable en termes d'énergie et peut être envoyée à une installation permettant de produire de la chaleur ou de l'électricité.

Dans cet exemple le CO₂ produit 894 a un débit de 88 tonnes/h, ce qui est proche de ce que relâcherait dans l'atmosphère une unité de vaporéformage normale pour la même production d'hydrogène. Dans le cas de l'invention, le CO₂ relâché dans l'atmosphère n'est que de 32 tonnes/h, puisque 56 tonnes/h sont recyclées dans le réacteur 540, ce qui aboutit à une réduction de 63% des émissions.

Exemple 3: Production d'hydrogène en mode non solaire intégrant un procédé en boucle chimique de transformation du CO₂ et de production de gaz de synthèse

Cet exemple repose sur le mode de réalisation décrit en référence à la figure 9.

L'installation illustrée à la figure 8, dont le fonctionnement est exemplifié dans l'exemple 2, fonctionne le jour en mode solaire. La nuit, il est important de maintenir l'installation en température, et intéressant de maintenir une production même réduite. Pour ce faire, lorsque l'énergie solaire n'est plus disponible, on cesse d'envoyer du CO₂ dans le réacteur 540, et on injecte à la place 108 tonnes/h d'air 942 pour continuer à oxyder les oxydes de vanadium. Cette oxydation est plus poussée que l'oxydation des oxydes de vanadium avec le CO₂, et la réaction est alors plus fortement exothermique. Ainsi, moins de chaleur est requise dans le réacteur 520 afin de chauffer les oxydes de vanadium préalablement à leur réduction dans le réacteur 530. La puissance nécessaire pour chauffer les oxydes au sein du réacteur 520 est de 21 MW au lieu des 109 MW provenant de l'énergie solaire requis dans le fonctionnement en mode jour. Cette chaleur peut être obtenue par

brûlage sur les oxydes chauds de vanadium de la purge 893 et d'une petite partie de la production d'hydrogène 892, de l'ordre de 130 kg/h.

Exemple 4: Production d'hydrogène en mode jour intégrant un procédé en boucle chimique de transformation du CO₂ et de production de gaz de synthèse, et assistée à l'air

Cet exemple repose sur le mode de réalisation décrit en référence à la figure 10.

Un concentrateur solaire 510 envoie un rayonnement solaire concentré sur un réacteur solaire 520, dans lequel 3700 tonnes/heure d'oxydes de vanadium entrent à 1150°C et sortent à 1200°C. La puissance nécessaire pour réaliser cette augmentation de température est de 72 MW, ce qui correspond à environ 12,5 hectares de miroirs. Les oxydes chauffés sont ensuite envoyés vers le réacteur d'oxydation 530 dans lequel on introduit par le conduit 531 23,8 tonnes/heure de méthane 532. A la sortie de ce réacteur, un effluent gazeux 533 comprenant un mélange stœchiométrique ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) est envoyé vers les utilisateurs selon un débit de 47,8 tonnes/heure. La réaction de réduction des oxydes de vanadium par le méthane étant endothermique, le réacteur 530 est à une température d'environ 1100°C. Les oxydes métalliques dans un état d'oxydation faible sont ensuite envoyés par le conduit 541 vers le réacteur 540, dans lequel 36,8 tonnes/heure d'un flux gazeux 542 contenant principalement du CO₂ sont introduits. A la sortie du réacteur 540, un effluent gazeux 543 contenant du CO, ainsi qu'une quantité très faible de CO₂ (4,6%), est produit selon un débit de 25,9 tonnes/heure. Les oxydes de vanadium dans un état d'oxydation plus important sortent du réacteur 540, et sont renvoyés par le conduit 1041 dans le réacteur 1040, dans lequel on envoie 10,8 tonnes/h d'air 1042. Les oxydes de vanadium sont portés à un degré d'oxydation plus fort, et la réaction exothermique porte la température du réacteur 1040 à 1150°C. Les oxydes de vanadium sont ensuite envoyés vers le concentrateur solaire 520 par le conduit 521. L'effluent gazeux 1043 est composé d'air appauvri à très haute température, qui peut être utilisé pour générer de la vapeur d'eau, ou alimenter un circuit de chaleur, ou encore produire de l'électricité en utilisant par exemple un moteur Stirling.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du dioxyde de carbone (542, 642, 742) comprenant :

5 une étape de réduction du dioxyde de carbone par oxydation d'oxydes de vanadium pour produire un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone (543, 643, 743).

2. Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre une étape de régénération par réduction desdits oxydes de vanadium par au moins un composé réducteur (532, 632, 732) pour réduire l'état d'oxydation desdits oxydes de vanadium et pour produire un effluent
10 gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse (533, 633, 733).

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la régénération des oxydes de vanadium est réalisée à une température comprise entre 800°C et 1400°C, préférentiellement entre 900°C et 1300°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1150°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, dans lequel le composé réducteur
15 (532, 632, 732) est choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé réducteur (532, 632, 732) comprend du méthane.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réduction du dioxyde de carbone est réalisée à une température comprise entre 700°C et 1300°C, préférentiellement entre 850°C et 1150°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1050°C.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire entre le vanadium des oxydes de vanadium et le dioxyde de carbone lors de l'étape de réduction du dioxyde de carbone est supérieur ou égal à 1.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans lequel la réduction du dioxyde de carbone et la régénération des oxydes de vanadium sont réalisées en boucle chimique dans des réacteurs distincts (530, 540) au moyen de lits fluidisés circulants.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans lequel la réduction du dioxyde de carbone et la régénération des oxydes de vanadium sont réalisées de manière alternée au sein d'au moins un même réacteur (650, 750, 751, 752, 753, 754) au moyen d'un lit fixe ou d'un lit fluidisé non circulant.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, dans lequel on chauffe lesdits oxydes de vanadium dans un réacteur solaire (520) de manière à apporter l'énergie nécessaire à la régénération desdits oxydes de vanadium.

10 11. Procédé de production de gaz de synthèse (533, 633, 733) dans lequel on réduit des oxydes de vanadium à l'aide d'au moins un composé réducteur (532, 632, 732) choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse, de préférence du méthane.

15 12. Procédé de production de gaz de synthèse (533, 633, 733) selon la revendication 11, dans lequel la réduction des oxydes de vanadium est réalisée à une température comprise entre 800°C et 1400°C, préférentiellement entre 900°C et 1300°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1150°C.

13. Procédé de production de gaz de synthèse (533, 633, 733) selon la revendication 12, dans lequel on utilise de l'énergie thermique solaire pour chauffer au moins partiellement lesdits oxydes de vanadium.

20 14. Procédé de production de gaz de synthèse (533, 633, 733) selon l'une des revendications 11 à 13, comprenant en outre une étape de recyclage des oxydes de vanadium issus de l'étape de réduction à l'aide dudit au moins un composé réducteur, ladite étape de recyclage consistant en l'oxydation desdits oxydes de vanadium par leur mise en contact avec un flux gazeux comprenant du CO₂ (542, 642, 742), pour augmenter l'état d'oxydation desdits oxydes de vanadium et produire un effluent gazeux comprenant du
25 monoxyde de carbone (543, 643, 743).

15. Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 14, dans laquelle l'étape de recyclage est réalisée à une température comprise entre 700°C et 1300°C, préférentiellement entre 850°C et 1150°C, et plus préférentiellement entre 950°C et 1050°C.

30 16. Procédé de production d'hydrogène comprenant un traitement d'un flux gazeux comprenant du dioxyde de carbone (542, 642, 724) selon l'une des revendications 1 à 10 ou une production de gaz de synthèse (533, 633, 733) selon l'une des revendications 11 à 15, dans lequel:

- l'effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone (543, 643, 743) ou l'effluent gazeux comprenant au moins du gaz de synthèse (533, 633, 733) ou une combinaison desdits effluents (851) est envoyé dans une unité de refroidissement (850) générant de la vapeur d'eau (852) à partir d'eau liquide (853, 854) pour produire un flux refroidi;
- le flux refroidi est envoyé dans une unité de conversion à l'eau (870) dans laquelle le monoxyde de carbone du flux refroidi réagit avec la vapeur d'eau (852) introduite dans l'unité de conversion à l'eau (870) pour former un flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène; et
- le flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène est envoyé dans un système de séparation (890) pour séparer le dihydrogène (892) dudit flux gazeux enrichi en dioxyde de carbone et dihydrogène.

1 / 7

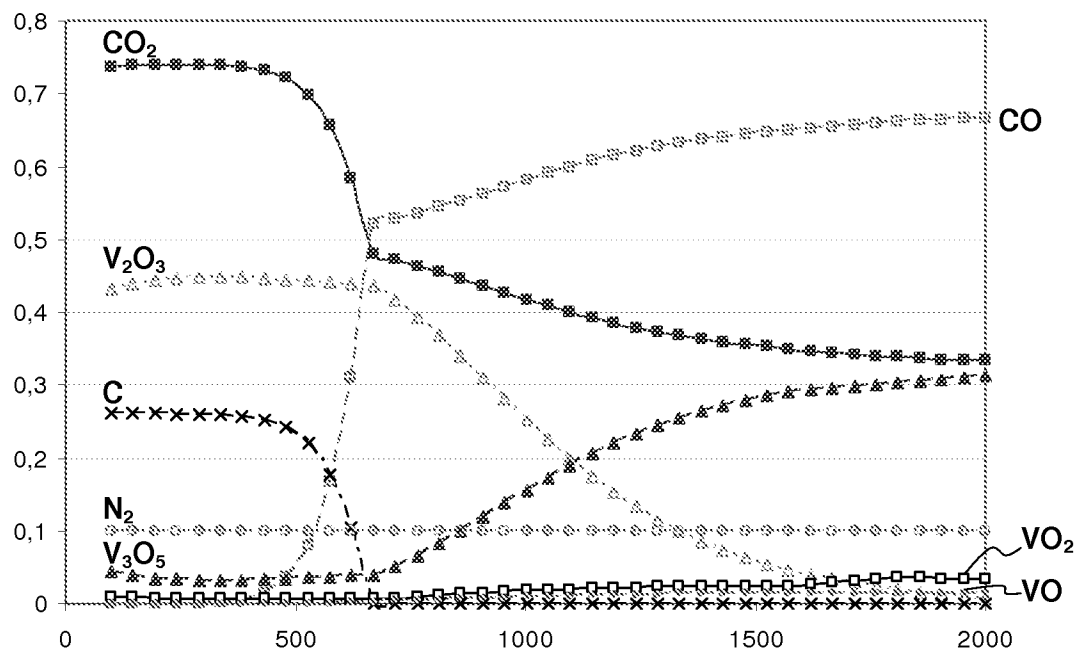


FIG. 1

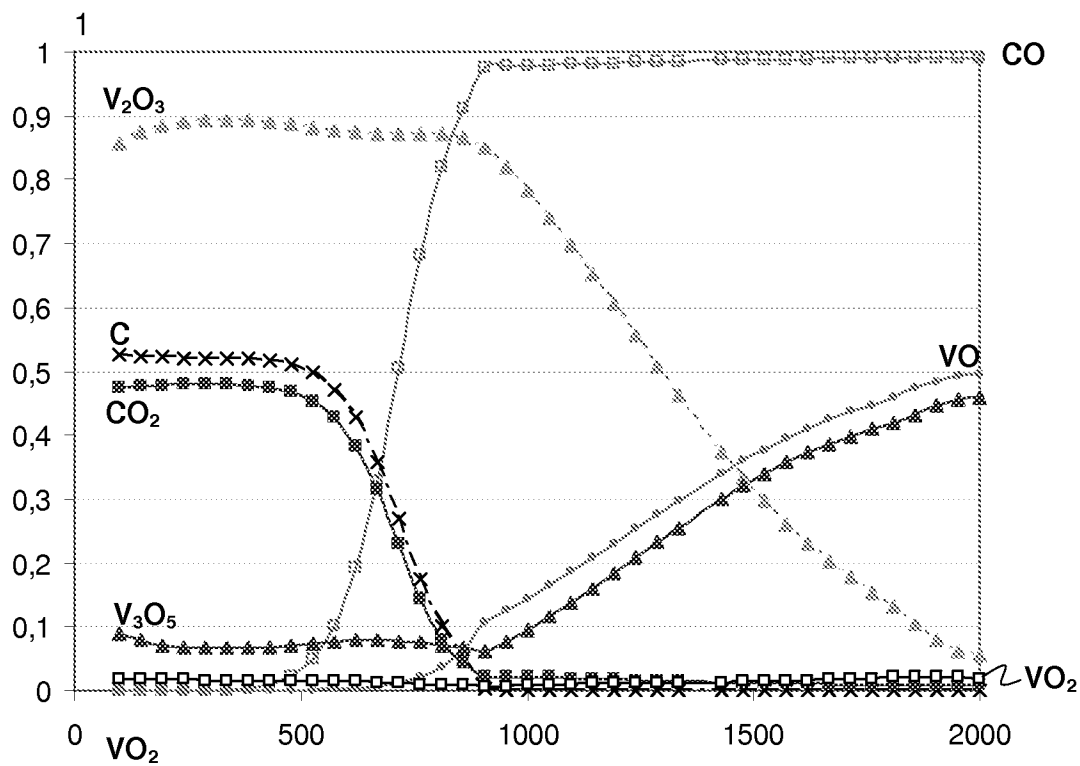


FIG. 2

2 / 7

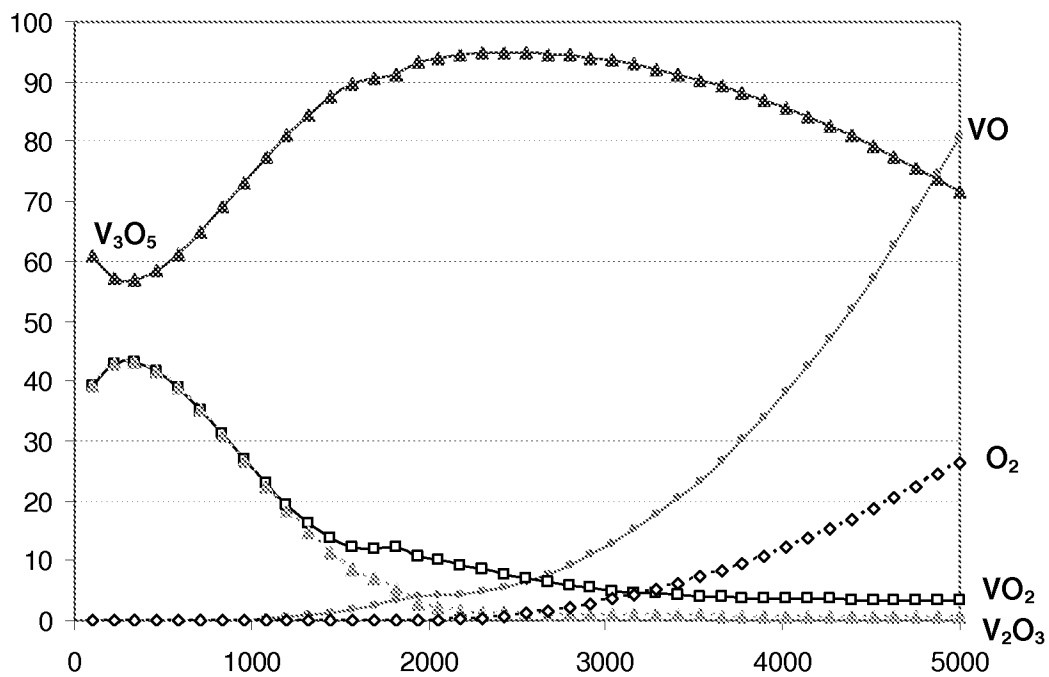


FIG. 3

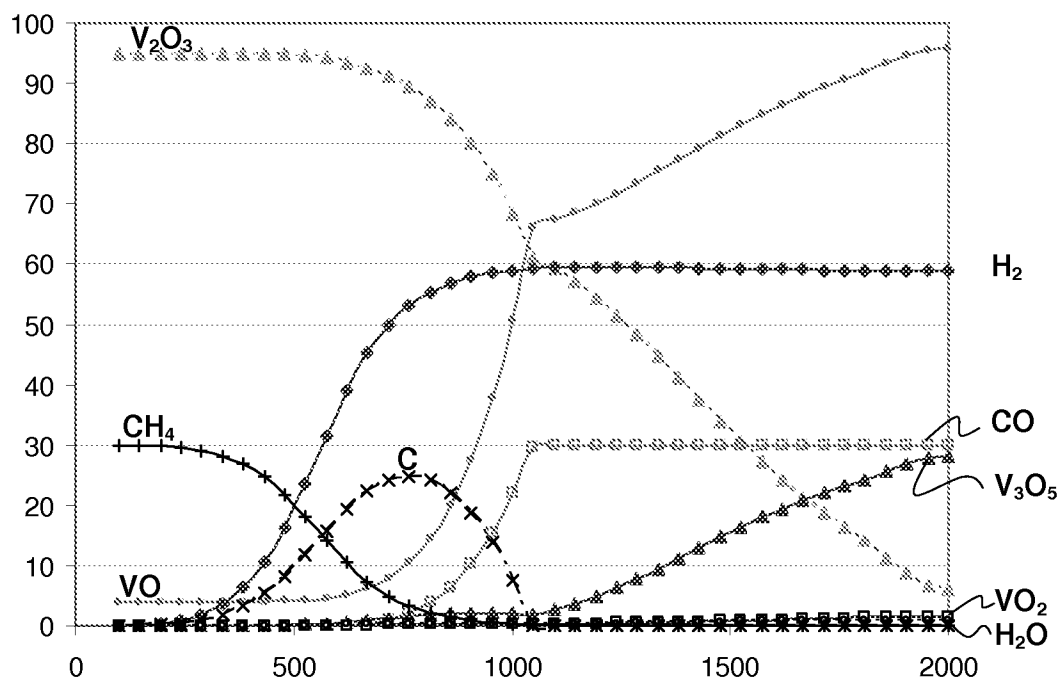


FIG. 4

3 / 7

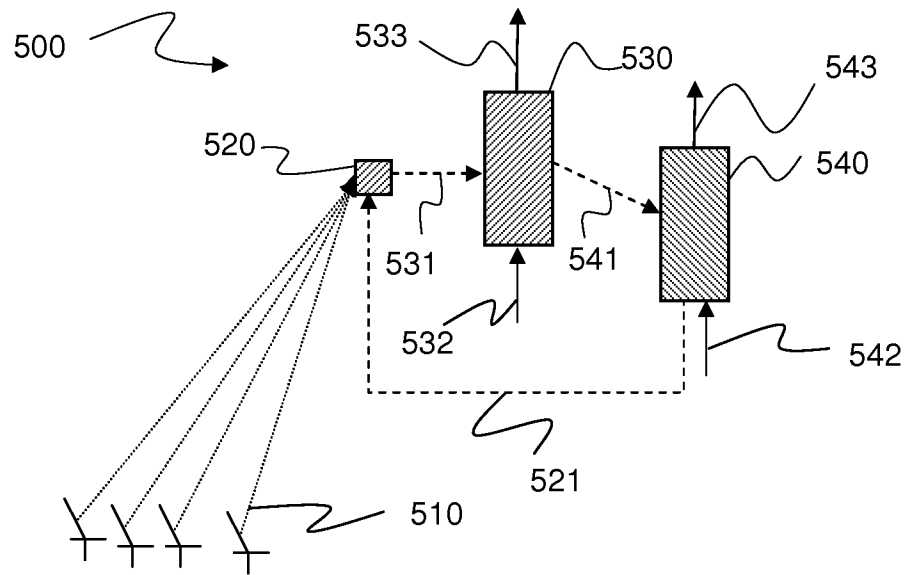


FIG. 5

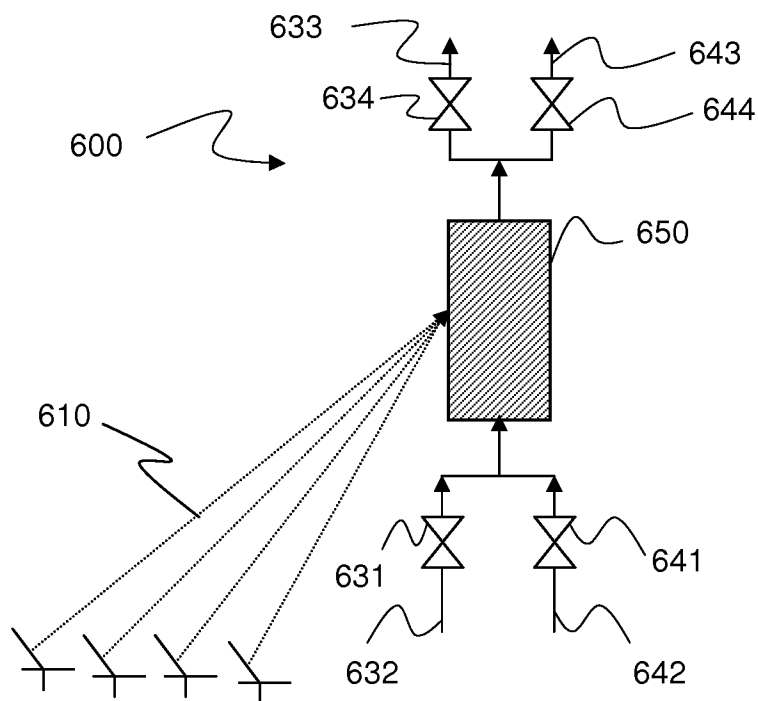


FIG. 6

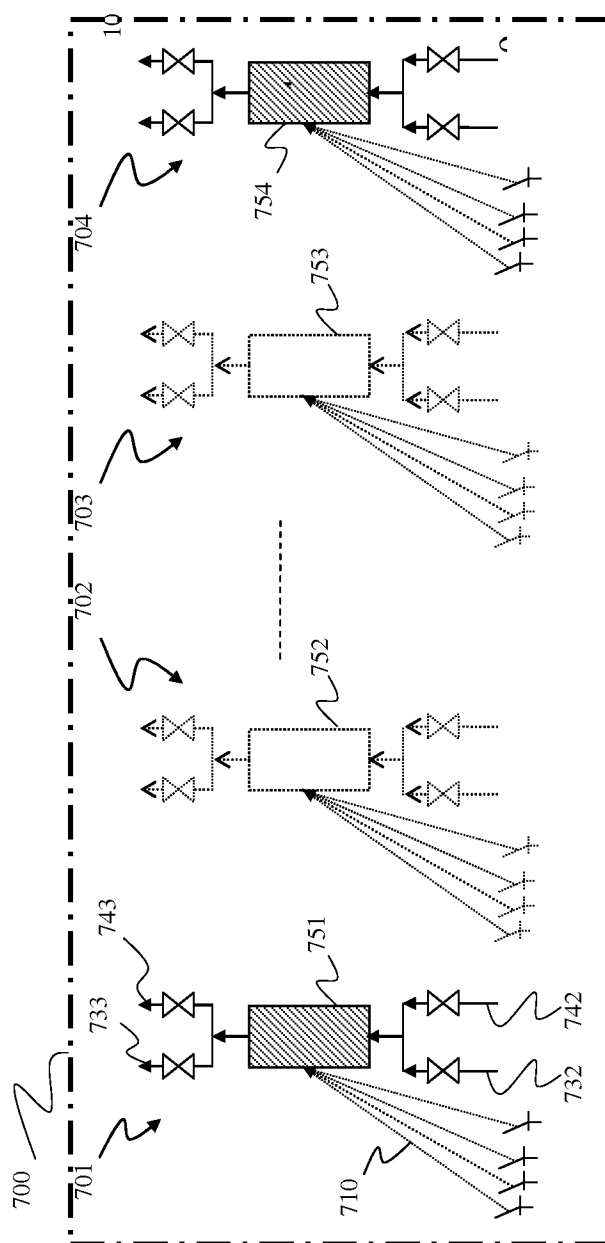


FIG. 7

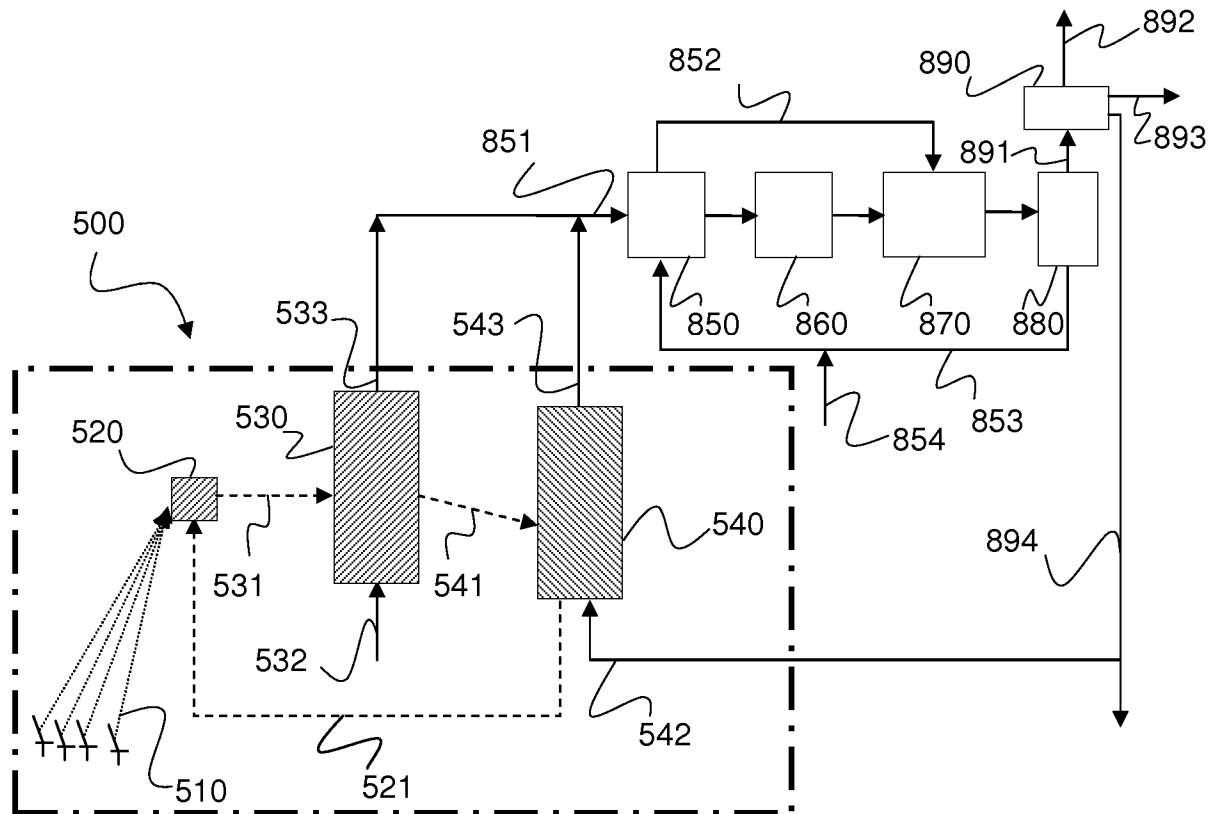


FIG. 8

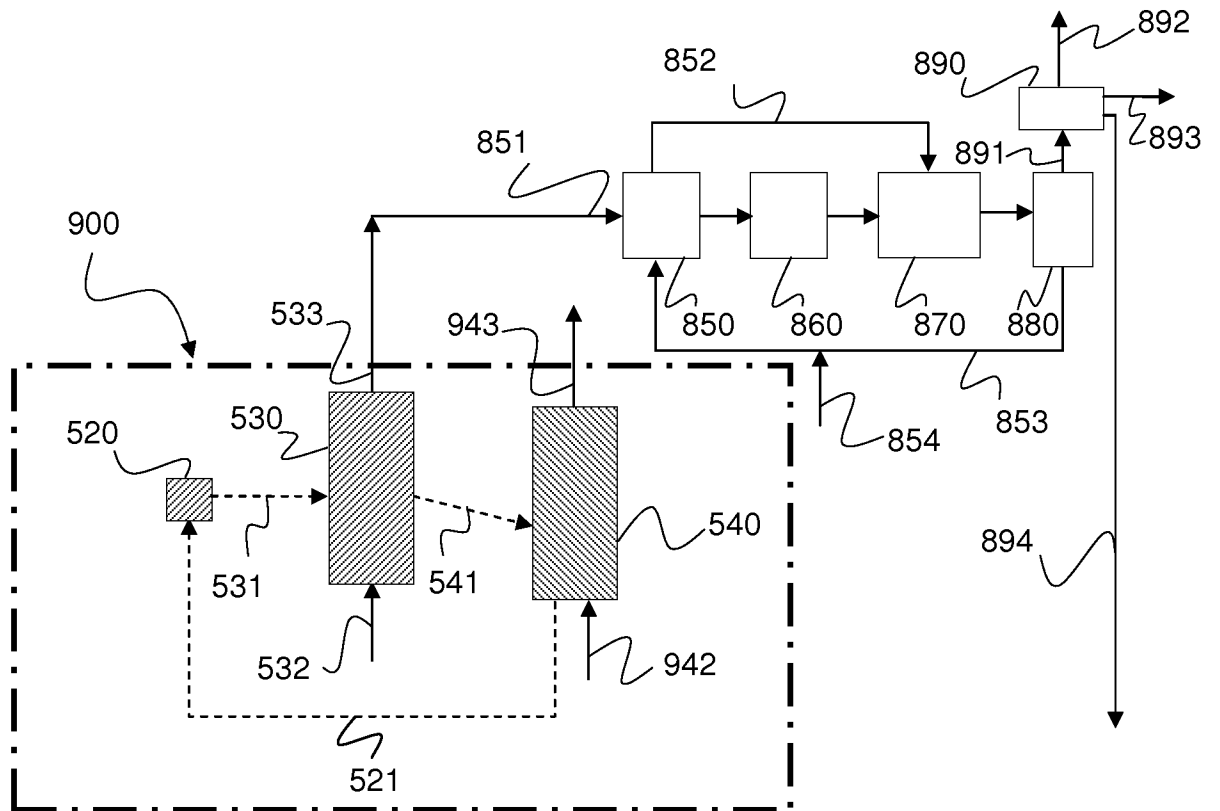


FIG. 9

7 / 7

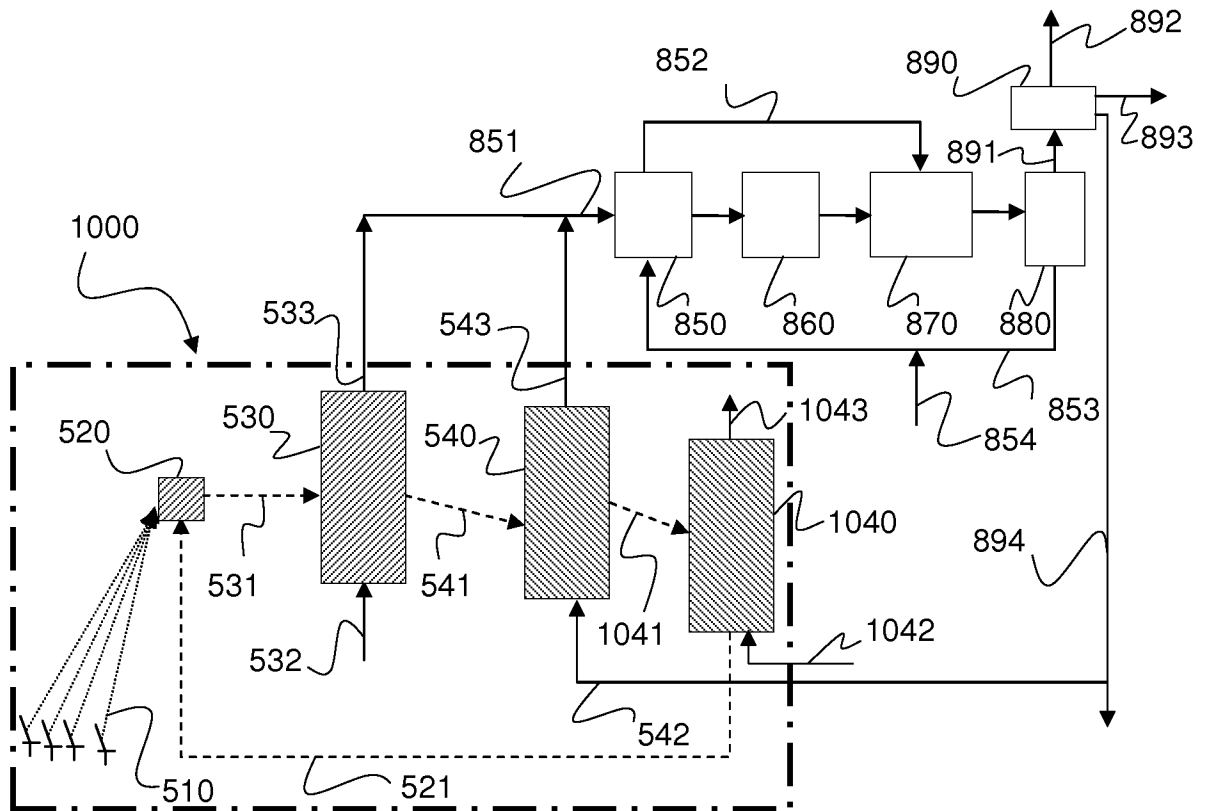


FIG. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B3/34 C01B31/18 C10K3/02
ADD. C01B3/48 B01J23/22

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)
C01B B01J C10K

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	LI C ET AL: "Ethylbenzene Dehydrogenation in the Presence of CO ₂ over MCF-Supported Vanadium Oxide Catalysts", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS / DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 31, no. 8, 1 August 2010 (2010-08-01), pages 993-998, XP027276736, ISSN: 1872-2067 [retrieved on 2010-08-01] page 997; figure 7	1
X	US 2010/212457 A1 (DRNEVICH RAYMOND FRANCIS [US] ET AL) 26 August 2010 (2010-08-26) claims 10-18; example 4 ----- -/-	1-6,11, 12



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

5 November 2013

Date of mailing of the international search report

27/11/2013

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

Cristescu, Ioana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051962

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/061605 A2 (UOP LLC [US]; VANDEN BUSSCHE KURT M [US]) 14 May 2009 (2009-05-14)	11,12,14
Y	paragraph [0015] - paragraph [0023] -----	7-9
X	WO 2008/050350 A2 (ENGINEUITY RES AND DEV LTD [IL]; YOGEV AMNON [IL]; GAMZON ELIYAHU [IL]) 2 May 2008 (2008-05-02)	1,15
Y	page 14, line 18 - page 25, line 32 -----	7-10,13, 16
X	GB 638 769 A (POWER GAS LTD; KURT RUSCHIN) 14 June 1950 (1950-06-14)	1
Y	page 2, line 25 - page 3, line 20 -----	16
Y	US 4 290 779 A (QADER SHAIK A [US]) 22 September 1981 (1981-09-22) cited in the application claim 1; figure 1 -----	10,13
Y	Heinz-Wolfgang Häring: "hydrogen and carbon Monoxide:Synthesis Gases" In: "Industrial Gases Processing", 5 October 2008 (2008-10-05), Wiley-VCH Verlag, XP055016578, ISBN: 978-3-52-731685-4 page 157; figure 5.13 -----	16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010212457	A1	26-08-2010	CA 2753297 A1 02-09-2010
			EP 2401409 A1 04-01-2012
			US 2010212457 A1 26-08-2010
			US 2012006158 A1 12-01-2012
			WO 2010099131 A1 02-09-2010
WO 2009061605	A2	14-05-2009	US 2009114881 A1 07-05-2009
			WO 2009061605 A2 14-05-2009
WO 2008050350	A2	02-05-2008	EP 2089314 A2 19-08-2009
			RU 2009120422 A 27-11-2010
			US 2012178832 A1 12-07-2012
			WO 2008050350 A2 02-05-2008
GB 638769	A	14-06-1950	NONE
US 4290779	A	22-09-1981	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051962

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/34 C01B31/18 C10K3/02 ADD. C01B3/48 B01J23/22		
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) C01B B01J C10K		
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	LI C ET AL: "Ethylbenzene Dehydrogenation in the Presence of CO2 over MCF-Supported Vanadium Oxide Catalysts", CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS / DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 31, no. 8, 1 août 2010 (2010-08-01), pages 993-998, XP027276736, ISSN: 1872-2067 [extrait le 2010-08-01] page 997; figure 7	1
X	----- US 2010/212457 A1 (DRNEVICH RAYMOND FRANCIS [US] ET AL) 26 août 2010 (2010-08-26) revendications 10-18; exemple 4 ----- -/-	1-6, 11, 12
☒ 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 5 novembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/11/2013
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 Cristescu, Ioana

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2009/061605 A2 (UOP LLC [US]; VANDEN BUSSCHE KURT M [US]) 14 mai 2009 (2009-05-14)	11,12,14
Y	alinéa [0015] - alinéa [0023] -----	7-9
X	WO 2008/050350 A2 (ENGINEUITY RES AND DEV LTD [IL]; YOGEV AMNON [IL]; GAMZON ELIYAHU [IL]) 2 mai 2008 (2008-05-02)	1,15
Y	page 14, ligne 18 - page 25, ligne 32 -----	7-10,13, 16
X	GB 638 769 A (POWER GAS LTD; KURT RUSCHIN) 14 juin 1950 (1950-06-14)	1
Y	page 2, ligne 25 - page 3, ligne 20 -----	16
Y	US 4 290 779 A (QADER SHAIK A [US]) 22 septembre 1981 (1981-09-22) cité dans la demande revendication 1; figure 1 -----	10,13
Y	Heinz-Wolfgang Häring: "hydrogen and carbon Monoxide:Synthesis Gases" In: "Industrial Gases Processing", 5 octobre 2008 (2008-10-05), Wiley-VCH Verlag, XP055016578, ISBN: 978-3-52-731685-4 page 157; figure 5.13 -----	16

Cadre n° II Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
3. ☐ Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☒ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os} :
4. ☐ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os} :

- Remarque quant à la réserve**
- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-10(complètement); 16(en partie)

Procédé de traitement d'un flux gazeux comprenant du dioxyde de carbone comprenant une étape de réduction du dioxyde de carbone par oxydation d'oxydes de vanadium pour produire un effluent gazeux comprenant au moins du monoxyde de carbone

2. revendications: 11-15(complètement); 16(en partie)

Procédé de production de gaz de synthèse dans lequel on réduit des oxydes de vanadium à l'aide d'au moins un composé réducteur choisi parmi les combustibles organiques d'origine fossile, les combustibles organiques provenant de la biomasse, ou les combustibles organiques de synthèse.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051962

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010212457 A1	26-08-2010	CA 2753297 A1	02-09-2010
		EP 2401409 A1	04-01-2012
		US 2010212457 A1	26-08-2010
		US 2012006158 A1	12-01-2012
		WO 2010099131 A1	02-09-2010
WO 2009061605 A2	14-05-2009	US 2009114881 A1	07-05-2009
		WO 2009061605 A2	14-05-2009
WO 2008050350 A2	02-05-2008	EP 2089314 A2	19-08-2009
		RU 2009120422 A	27-11-2010
		US 2012178832 A1	12-07-2012
		WO 2008050350 A2	02-05-2008
GB 638769 A	14-06-1950	AUCUN	
US 4290779 A	22-09-1981	AUCUN	