

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 059 314**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **16 61617**  
⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 3/38** (2017.01), C 01 B 3/36, 32/40

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE PRODUCTION D'UN GAZ DE SYNTHÈSE À PARTIR D'UN FLUX D'HYDRO-CARBURES LÉGERS ET D'UNE CHARGE GAZEUSE ISSUE D'UNE UNITÉ INDUSTRIELLE MÉTALLURGIQUE COMPRENANT DE L'H<sub>2</sub>.

②2 Date de dépôt : 29.11.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 01.06.18 Bulletin 18/22.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 16.11.18 Bulletin 18/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES  
*Etablissement public* — FR et *HOLCIM  
TECHNOLOGY LTD* — CH.

⑦2 Inventeur(s) : FECANT ANTOINE, FAVRE ALAIN,  
GIMENEZ MICHEL et SANTOS RAMOS CARLOS.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES  
*Etablissement public*, *HOLCIM TECHNOLOGY LTD*.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

FR 3 059 314 - B1



**Procédé de production d'un gaz de synthèse à partir d'un flux d'hydrocarbures légers  
et d'une charge gazeuse issue d'une unité industrielle métallurgique comprenant de  
l'H<sub>2</sub>**

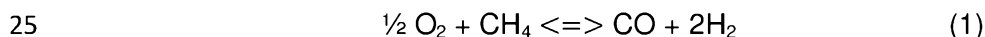
**5 Domaine technique**

La présente invention concerne le domaine de la production de gaz de synthèse par réaction de tri-reformage au moyen d'une charge gazeuse issue d'une unité industrielle métallurgique comprenant de l'H<sub>2</sub>. Le gaz de synthèse obtenu permet de produire des hydrocarbures paraffiniques ou oléfiniques, qui sont des bases de carburants liquides de haute qualité  
10 (coupe diesel de haut indice de cétane, kérosène, etc..) ou des bases pétrochimiques, pouvant être obtenu plus particulièrement au moyen d'une étape de synthèse Fischer-Tropsch.

**Etat de la technique**

15 On connaît plusieurs procédés de production de gaz de synthèse à partir de matières carbonées, en particulier la réaction d'oxydation partielle et le reformage du méthane.

L'oxydation partielle, ou gazéification par oxydation partielle (connue sous le sigle POX qui provient de l'anglais « *partial oxydation* » qui signifie oxydation partielle), consiste à former  
20 par combustion en conditions sous-stœchiométriques un mélange à haute température, généralement entre 1000°C et 1600°C, de matière carbonée d'une part et d'air ou d'oxygène d'autre part, pour oxyder la matière carbonée et obtenir un gaz de synthèse. L'oxydation partielle est compatible avec toutes formes de charges carbonées, y compris des charges lourdes. La réaction d'oxydation partielle répond à l'équation bilan (1) ci-après :



Le reformage du méthane est une réaction chimique qui consiste à produire de l'hydrogène à partir du méthane. On distingue deux types de procédé de reformage du méthane.

Le réformage à la vapeur (ou vaporéformage) connu sous le sigle SMR qui provient de  
30 l'anglais « *steam methane reforming* » qui signifie « réformage du méthane à la vapeur, consiste à faire réagir la charge, typiquement un gaz naturel ou des hydrocarbures légers, sur un catalyseur en présence de vapeur d'eau pour obtenir un gaz de synthèse qui contient principalement, hors vapeur d'eau, un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Le réformage à la vapeur est une réaction endothermique dont le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est  
35 proche de 3. Le réformage à la vapeur répond à l'équation bilan (2) suivante :



Par ailleurs, le réformage à sec est une réaction fortement endothermique dont le rapport H<sub>2</sub>/CO molaire est proche de 1. Le réformage à sec répond à l'équation bilan (3) suivante :



5

Cependant, les rapports H<sub>2</sub>/CO du gaz de synthèse produit lors du réformage à sec ou du réformage à la vapeur ne sont pas satisfaisants pour la production de carburants qui requièrent un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO de l'ordre de 2. La combinaison de ces deux procédés permet d'obtenir des ratios plus proches de ceux désirés mais la production de carbone  
10 (« coke ») qui en découle sur le catalyseur est un inconvénient majeur.

Une solution proposée dans l'art antérieur consiste à combiner trois réactions catalytiques : le réformage à sec, le réformage à la vapeur et la réaction d'oxydation partielle, ces trois réactions étant toutes effectuées dans un même réacteur. Cette combinaison de réaction est  
15 appelée tri-reformage catalytique. Le tri-reformage catalytique présente un intérêt pour la formation de gaz de synthèse. En effet, Song et al. (Chemical innovation, 31 (2001) 21-26) décrit un procédé permettant de faire réagir à haute température un gaz comprenant du CH<sub>4</sub>, du CO<sub>2</sub>, de l'O<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O en présence d'un catalyseur pour produire du CO et de l'H<sub>2</sub> dans des ratios contrôlés.

20 Le document US2008/0260628 divulgue un procédé de production de gaz de synthèse comprenant une étape réactionnelle de reformage du méthane par approvisionnement d'un mélange de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'oxygène et mettant en œuvre un catalyseur à base de nickel.

Le document US2015/0031922 décrit un procédé de production de gaz de synthèse par tri-  
25 reformage catalytique mettant en œuvre un mélange d'hydrocarbures, de CO<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O et d'O<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> provient de gaz de combustions de différents procédés industriels obtenus après une étape de séparation, en particulier par séparation avec lavage aux amines.

Le tri-reformage catalytique permet en particulier de valoriser le CO<sub>2</sub> issu des fumées de combustion (appelées ici aussi gaz de combustion ou charge gazeuse) de centrales  
30 électriques (Song et al., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2004, 49(1),128). Le gaz de synthèse ainsi obtenu peut être ensuite valorisé par réaction Fischer-Tropsch notamment pour la production de carburants de synthèse.

Ainsi, il est connu de l'état de la technique d'utiliser un gaz de combustion issue d'une unité  
35 industrielle dans des réactions de tri-reformage. Cependant, les gaz de combustion sont prélevés en sortie des cheminées des fours, et présentent donc une température peu élevée,

i.e. environ 150°C [cf. Song et al., Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2004, 49(1),128]. Par conséquent, il est nécessaire de réchauffer les gaz de combustion à la température de la réaction de tri-reformage, i.e. une température comprise typiquement entre 650 et 900°C. Par ailleurs, la température relativement basse des gaz de combustion en sortie de cheminées peut entraîner la condensation de vapeur d'eau contenue dans les gaz de combustion et donc peut sensiblement modifier le ratio H<sub>2</sub>O/Hydrocarbures (HC) qui ne sera plus optimal pour la réaction de tri-reformage catalytique.

La Demanderesse a mis au point un nouveau procédé de production d'un gaz de synthèse obtenu à partir d'une réaction de tri-reformage catalytique en utilisant directement, sans étapes de séparation intermédiaire du CO<sub>2</sub>, des gaz de combustion comprenant de l'hydrogène, issues d'unités industrielles comprenant un four de calcination, et plus particulièrement des unités de type haut-fourneau, en amont des cheminées d'évacuation des gaz de combustion. En effet, les gaz de combustion (appelées aussi ici fumées de combustion ou charge gazeuse) issus d'une unité industrielle comprenant un four métallurgique, de type haut-fourneau, présentent l'avantage de posséder des concentrations importantes en CO et en CO<sub>2</sub>, cela permettant une production de gaz de synthèse avec un meilleur rendement énergétique, un rejet de gaz à effet de serre inférieur, et un rendement en carbone élevé.

### Objets de l'invention

La présente invention concerne un procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l'H<sub>2</sub> à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant de l'H<sub>2</sub> issue d'une unité industrielle comprenant au moins un réchauffeur d'air, un four métallurgique et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse issue du four métallurgique vers l'extérieur de ladite unité industrielle, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

a) on prélève au moins une partie de ladite charge gazeuse obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire, ladite charge gazeuse étant prélevée à une température comprise entre 180 et 800°C ;

b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse prélevée à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée;

c) on prépare un flux réactionnel comprenant un flux d'hydrocarbures légers comprenant du méthane et ladite charge gazeuse obtenues à l'étape a), ou éventuellement ladite charge gazeuse traitée obtenues à l'étape b) et ;

d) on envoie ledit flux réactionnel dans un réacteur de tri-reformage pour obtenir un gaz de synthèse, ledit réacteur de tri-reformage fonctionnant à une température comprise entre 650 et 900°C, une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>.

5 De préférence, le flux réactionnel comprend :

- un ratio volumique H<sub>2</sub>/HC compris entre 0,001 et 0,5 ;
- un ratio volumique CO<sub>2</sub>/HC compris entre 0,1 et 0,5 ;
- un ratio volumique H<sub>2</sub>O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
- un ratio volumique N<sub>2</sub>/HC compris entre 0,2 et 1,0.

10 - un ratio volumique CO/HC compris entre 0,01 et 0,5

- un ratio volumique O<sub>2</sub>/HC compris entre 0,05 et 0,3.

Avantageusement, ladite charge gazeuse comprend une teneur en CO<sub>2</sub> comprise entre 7 et 40 % volumique.

Avantageusement, la charge gazeuse est prélevée en sortie du réchauffeur d'air.

15 Dans un mode de réalisation selon l'invention, on réalise l'étape b) de traitement de ladite charge gazeuse obtenue à l'étape a), ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :

i) on refroidit ladite charge gazeuse prélevée à l'étape a) de manière à obtenir charge gazeuse refroidie ;

20 ii) on envoie ladite charge gazeuse refroidie dans un premier ballon de séparation pour obtenir un premier effluent gazeux et un premier effluent liquide ;

iii) on envoie le premier effluent gazeux dans un premier compresseur pour obtenir un premier effluent gazeux comprimé ;

iv) on refroidit le premier effluent gazeux comprimé pour obtenir premier effluent gazeux comprimé refroidi ;

25 v) on envoie le premier effluent gazeux comprimé refroidi dans un second ballon de séparation pour obtenir un second effluent gazeux et un second effluent liquide ;

vi) on envoie le second effluent gazeux dans un second compresseur pour obtenir un second effluent gazeux comprimé ;

30 vii) on met en contact le second effluent gazeux comprimé obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide obtenu à l'étape v) pour former ladite charge gazeuse traitée.

Avantageusement, ladite charge gazeuse est refroidie à l'étape i) à une température comprise entre 60 et 80°C.

35 Avantageusement, ledit premier effluent gazeux est refroidi à l'étape iv) à une température comprise entre 30 et 60°C.

De préférence, le flux réactionnel est préalablement chauffé à une température comprise entre 500 et 850°C.

Avantageusement, ledit flux d'hydrocarbures légers est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié.

- 5 De préférence, on réalise un appoint en vapeur d'eau entre l'étape a) et d) dudit procédé.

Avantageusement, l'appoint en oxygène est réalisé au moyen d'une source en oxygène choisie parmi l'air atmosphérique de l'air ou un flux d'oxygène issu d'un procédé de séparation cryogénique de l'air, d'un procédé d'adsorption par inversion de pression, ou d'un  
10 procédé d'adsorption par inversion de vide.

De préférence, le gaz de synthèse présente un ratio volumique H<sub>2</sub>/CO compris entre 1 et 3.

Avantageusement, le réacteur de tri-reformage comprend au moins un catalyseur supporté comportant une phase active comprenant au moins un élément métallique sous forme oxyde ou sous forme métallique choisi parmi les groupes VIII B, IB, IIB, seul ou en mélange.

- 15 De préférence, l'unité industrielle est un haut fourneau.

### Description de la figure

La figure 1 est une représentation schématique simplifiée d'une installation industrielle comprenant un four métallurgique **200**, un réchauffeur d'air **100** et un dispositif d'évacuation  
20 des fumées de combustion **300** issues du four métallurgique.

La figure 2 est une représentation schématique simplifiée du procédé selon l'invention.

La figure 3 est une représentation schématique d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, dans lequel la charge gazeuse **70** prélevée dans l'unité industrielle (étape a) est traitée (étape b) avant d'être mise en contact avec un flux d'hydrocarbures  
25 légers **110** (étape c) pour former le flux réactionnel **113** de la réaction de tri-reformage catalytique (étape d).

### Description détaillée de l'invention

#### Définitions

- 30 Dans la suite, les groupes d'éléments chimiques sont donnés selon la classification CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, éditeur CRC press, rédacteur en chef D.R. Lide, 81<sup>ème</sup> édition, 2000-2001). Par exemple, le groupe VIII selon la classification CAS correspond aux métaux des colonnes 8, 9 et 10 selon la nouvelle classification IUPAC.

- Les propriétés texturales et structurales du support et du catalyseur décrits ci-après sont  
35 déterminées par les méthodes de caractérisation connues de l'homme du métier. Le volume poreux total et la distribution poreuse sont déterminés dans la présente invention par

porosimétrie à l'azote tel que décrit dans l'ouvrage « *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications* » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}}$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", 1938, 60, 309.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « hydrocarbures légers » désigne des composés hydrocarbonés comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone (C1-C4).

10

#### Description du procédé

La présente invention concerne un procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l' $\text{H}_2$  à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant de l' $\text{H}_2$  issue d'une unité industrielle comprenant au moins un four métallurgique et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse vers l'extérieur de ladite unité industrielle. De préférence, l'unité industrielle est un haut fourneau.

15

Un haut fourneau est une installation industrielle destinée à simultanément désoxyder et fondre les métaux contenus dans un minerai, par la combustion d'un combustible solide riche en carbone. Typiquement, le haut fourneau transforme du minerai de fer en fonte liquide, en brûlant du coke qui sert à la fois de combustible et d'agent réducteur. Au niveau du haut-fourneau, de l'air chaud, éventuellement enrichi en oxygène est injecté à la base du haut-fourneau afin d'engendrer un gaz réducteur nécessaire à la réduction du fer et d'apporter le comburant nécessaire à la fusion du métal. Le gaz engendré, dit gaz de haut-fourneau après avoir traversé le haut-fourneau est exporté et utilisé partiellement dans les différents ateliers de l'aciérie en tant que source d'énergie et/ou de chaleur.

25

Comme pour tout procédé industriel, l'Homme du métier est sans cesse confronté aux problèmes d'accroissement de la production et de la productivité des installations industrielles, tels que les haut-fourneaux. C'est pourquoi la Demanderesse a mis au point un procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l' $\text{H}_2$  à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant de l'hydrogène issue directement du four de combustion d'une unité industrielle de type haut fourneau. En effet, les charges gazeuses issues des unités industrielles de type haut fourneau présentent l'avantage de posséder des concentrations importantes en CO et en  $\text{CO}_2$ , cela permettant une production de gaz de synthèse avec un meilleur rendement énergétique, un rejet de gaz à effet de serre inférieur, et un rendement en carbone élevé.

30

35

En se reportant à la figure 1, illustrant de manière schématique une unité industrielle, de type haut-fourneau, on envoie de l'air **10** dans un réchauffeur d'air **100** afin d'atteindre une température de l'ordre de  $1000^{\circ}\text{C}$  avant d'être envoyé via la ligne **50** vers le four métallurgique **200** (appelé aussi ici four de calcination). L'air **10** est préchauffé par échange thermique avec la charge gazeuse **70'** issue du four métallurgique **200**. La charge gazeuse **70''** issue du réchauffeur **100** est ensuite envoyée vers l'extérieur de l'unité industrielle par le biais d'un dispositif d'évacuation des fumées de combustion **300**, tels que des cheminées.

Le minerai de fer **30** est envoyé dans le four métallurgique **200** pour être transformé en fonte liquide **90**, en brûlant du coke en présence d'air chauffé **50**, le coke servant à la fois de combustible et d'agent réducteur.

Selon le procédé de production de gaz de synthèse selon l'invention, la charge gazeuse **70** (**70'** et/ou **70''**) obtenue après transformation du minerai de fer en fonte liquide dans le four métallurgique **200** est prélevée en amont du moyen d'évacuation des fumées de combustion **300** puis est mise en contact avec un flux d'hydrocarbures légers afin de former un flux réactionnel, ce dernier étant envoyé dans un réacteur de tri-reformage permettant d'obtenir le gaz de synthèse.

Plus particulièrement, en se référant à la figure 2, le procédé de production d'un gaz de synthèse à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant de l' $\text{H}_2$  issue d'une unité industrielle comprenant au moins un réchauffeur d'air **100**, un four métallurgique **200** et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse **300** vers l'extérieur de ladite unité industrielle, comprend les étapes suivantes :

a) on prélève ladite charge gazeuse **70** obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse **300** sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire, ladite charge gazeuse **70** étant prélevée à une température comprise entre  $180$  et  $800^{\circ}\text{C}$ , de préférence comprise entre  $200$  et  $500^{\circ}\text{C}$ , et encore plus préférentiellement entre  $250$  et  $500^{\circ}\text{C}$  ;

b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée **101** ;

c) on prépare un flux réactionnel **113** comprenant un flux d'hydrocarbures légers **110** comprenant du méthane et ladite charge gazeuse **70** obtenues à l'étape a), ou éventuellement ladite charge gazeuse traitée **101** obtenues à l'étape b) et ;

d) on envoie ledit flux réactionnel **113** dans un réacteur de tri-reformage **1009** pour obtenir un gaz de synthèse **114**, ledit réacteur de tri-reformage **1009** fonctionnant à une température

comprise entre 650 et 900 °C, une pression comprise entre 0,1 et 5 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>.

Les étapes a) à d) sont décrites plus en détail ci-après.

5

#### Etape a)

Dans l'étape a), la charge gazeuse **70** issue du four métallurgique **200** est prélevée en amont du moyen d'évacuation de la charge gazeuse **300** vers l'extérieur de l'unité industrielle sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire. Avantageusement, la charge gazeuse est prélevée en sortie du réchauffeur d'air **100**, situé entre le four métallurgique **200** et le moyen d'évacuation de la charge gazeuse **300**, dans le sens de la circulation de la charge gazeuse.

Tout ou partie de la charge gazeuse **70** peut être mis en œuvre. Le débit de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est compris entre 10 000 à 2 000 000 Nm<sup>3</sup>/h, de préférence de 50 000 à 1 000 000 Nm<sup>3</sup>/h.

La charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) comprend du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>O, du CO, de l'H<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub>.

Plus particulièrement, la charge gazeuse **70** comprend entre 7% à 40% en volume de CO<sub>2</sub>, de manière préférée entre 15% et 35% en volume, de manière très préférée entre 10% et 30% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 5% à 20% en volume de H<sub>2</sub>O, de manière préférée entre 10% et 20% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 1% à 50% en volume de CO, de manière préférée entre 5% et 40% en volume, de manière très préférée entre 10% et 40% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 0,1% à 15% en volume de H<sub>2</sub>, de manière préférée entre 1% et 10% en volume, de manière très préférée entre 2% et 10% en volume.

Plus particulièrement, la charge gazeuse comprend entre 8% à 70% en volume de N<sub>2</sub>, de manière préférée entre 8% et 60% en volume.

La température de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est comprise entre 180 °C et 800 °C, de manière préférée entre 200 °C et 500 °C, de manière très préférée entre 250 °C et 500 °C.

Avantageusement, une étape de filtration des fumées de combustion **70** prélevées à l'étape a) est effectuée afin de diminuer la teneur en poussières des fumées de combustion. Par exemple, l'étape de filtration peut être réalisée au moyen de filtres à sac ou filtres

céramiques. De manière préférée, la teneur en poussière dans les fumées de combustion **70** après l'étape de filtration est inférieure à  $1000 \text{ mg/m}^3$ , de manière très préférée inférieure à  $100 \text{ mg/m}^3$ .

De manière préférée, la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) subit une étape de désulfuration afin réduire la teneur en  $\text{H}_2\text{S}$ , en COS, en mercaptans ou en autres composés soufrés éventuellement présent dans ladite charge gazeuse. Cette étape de désulfuration peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par une étape d'hydrogénation des composés soufrés suivi d'une étape de fixation d' $\text{H}_2\text{S}$ . Lors de l'étape d'hydrogénation, les composés du soufre (COS, mercaptans, ...) sont transformés en  $\text{H}_2\text{S}$  par réaction avec l'hydrogène contenu dans ladite charge gazeuse à traiter. La réaction s'effectue à une température comprise environ entre  $350$  à  $400^\circ\text{C}$ , en présence d'un catalyseur d'hydrogénation. Généralement, le catalyseur d'hydrogénation mis en œuvre comprend comme phase active au moins un métal du groupe VIB, tel que le molybdène, et au moins un métal du groupe VIIB, de préférence choisi parmi le cobalt ou le nickel. Le catalyseur comprend en outre un support comprenant un oxyde réfractaire, de préférence de l'alumine. De manière avantageuse, le catalyseur mis en œuvre est sous forme sulfurée. La deuxième étape de fixation de l' $\text{H}_2\text{S}$  s'opère généralement à une température comprise entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$  en présence d'une masse de captation comprenant un composé de type métal, oxyde, zéolithe, ou bien encore carbonate, et au moins un élément choisi dans le groupe formé par Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, La, Ce. De préférence, la masse de captation comprend du Zn sous forme oxyde ( $\text{ZnO}$ ) à une teneur comprise entre  $85\%$  poids et  $100\%$  poids sous forme oxyde par rapport au poids total de la masse de captation. Des liants peuvent être utilisés tels que la silice, l'alumine ou un précurseur d'alumine, les argiles telles que la bentonite, la kaolinite, la montmorillonite, seuls ou en mélange, afin de conférer une résistance mécanique suffisante au solide mis en forme. La masse de captation peut se présenter sous la forme d'extrudés préférentiellement cylindriques ou multilobés, de sphères ou de pastilles.

#### Etape b) (optionnelle)

Dans un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, on réalise une étape b) de traitement de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a). Cette étape permet un ajustement par condensation de la quantité d'eau nécessaire pour la réaction de tri-reformage catalytique ainsi qu'une diminution de la puissance électrique consommée par diminution du débit volumique aspiré.

Dans l'étape b) du procédé selon l'invention, on traite la charge gazeuse **70** obtenue à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée **101**.

En se reportant à la figure 3, lorsqu'on réalise l'étape b) de traitement de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a), l'étape b) comprend les sous-étapes suivantes :

- i) on refroidit la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) ;
- ii) on envoie la charge gazeuse refroidie **102** dans un premier ballon de séparation **1002** pour obtenir un premier effluent gazeux **103** et un premier effluent liquide **118** ;
- iii) on envoie le premier effluent gazeux **103** dans un premier compresseur **1003** ;
- iv) on refroidit le premier effluent gazeux compressé **104** ;
- v) on envoie le premier effluent gazeux compressé refroidi **105** dans un second ballon de séparation **1005** pour obtenir un second effluent gazeux **106** et un second effluent liquide **108** ;
- vi) on envoie le second effluent gazeux **106** dans un second compresseur **1006** ;
- vii) on met en contact le second effluent gazeux compressé **107** obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide **108** obtenu à l'étape v) pour former la charge gazeuse traitée **101**.

La température de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est comprise entre 180°C et 800°C, de manière préférée entre 200°C et 500°C, de manière très préférée entre 250°C et 500°C. La pression de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) est de l'ordre entre 0,05 et 0,20 MPa (0,5 et 2,0 bar), de manière préférée entre 0,08 et 0,15 MPa (0,8 et 1,5 bar).

A l'étape i), la charge gazeuse **70** est refroidie à une température comprise entre 60 et 80°C en cédant ses calories au flux **111** dans un premier échangeur **1001**. La charge gazeuse refroidie **102** est envoyée dans un ballon de garde **1002** pour obtenir un premier effluent gazeux **103** et un premier effluent liquide **118** (étape ii).

La pression du premier effluent gazeux **103** est augmentée entre 0,1 et 0,2 MPa (1 et 2 bar) par un premier compresseur **1003** (étape iii) d'où sort un premier effluent gazeux compressé **104** qui est refroidi à une température entre 30 et 60°C par un échangeur à eau **1004** (étape iv).

Le premier effluent gazeux compressé refroidi **105** est envoyé dans un ballon séparateur **1005** pour obtenir un second effluent gazeux **106** et un second effluent liquide **108** composé essentiellement d'eau condensée (étape v).

La pression du second effluent gazeux **106** issu du séparateur **1005** est augmentée entre 0,1 et 0,5 MPa (1 et 5 bar) par un second compresseur **1006** d'où sort un second effluent gazeux compressé **107** (étape vi).

Enfin, on met en contact au moins une partie du second effluent gazeux compressé **107** obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide **108** obtenu à l'étape v) (via la ligne **109**) pour former la charge gazeuse traitée **101** (étape vii). L'autre

partie du second effluent liquide est évacuée du procédé via la ligne **119**, de préférence à un débit de l'ordre de 15 à 25% volumique par rapport débit total du second effluent liquide **108**. De préférence, ladite au moins une partie du second effluent liquide **109** traverse une pompe **1007** avant d'être mélangé avec le second effluent gazeux compressé **107**.

5

#### Etape c)

Selon l'étape c) du procédé, on prépare un flux réactionnel **113** comprenant un flux d'hydrocarbures légers **110** comprenant du méthane et la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) (cf. figure 2) ou la charge gazeuse traitée **101** (cf. figure 3) de l'étape b). Le flux  
10 réactionnel **113** est ensuite envoyé au réacteur de tri-reformage **1009**.

De manière préférée la source d'hydrocarbure est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié, de manière très préférée la source d'hydrocarbure est un gaz naturel comprenant au moins 50% en volume de méthane, de préférence au moins 60% en volume de méthane, et  
15 plus préférentiellement au moins 70% en volume de méthane.

Dans le mode de réalisation particulier dans lequel le procédé selon l'invention comprend une étape de traitement des fumées de combustion prélevées à l'étape a) (i.e. lorsque l'étape b) est effectuée), le flux réactionnel **113** est obtenu en mettant en contact le second  
20 effluent liquide **108**, le second effluent gazeux compressé **107** et le flux d'hydrocarbures légers. Avantageusement, le flux réactionnel **113** est réchauffé dans un échangeur **1001** par les fumées de combustions **70** prélevées à l'étape a) du procédé. Le flux réactionnel issu de cet échangeur **1001** peut est ensuite être porté à une température proche de celle de la  
25 réaction de tri-reformage catalytique, à une température comprise entre 500 à 850°C, de manière préférée à une température comprise entre 750°C à 850°C, via l'échangeur de chaleur **1008**. Le flux réactionnel **113** est ensuite envoyé au réacteur de tri-reformage **1009**.

Des appoints en oxygène sont réalisés dans toutes proportions pour obtenir un flux réactionnel **113** avec le ratio volumique désiré entre le réactif O<sub>2</sub> et la source  
30 d'hydrocarbures (HC). Ces appoints peuvent être effectués ensemble ou séparément, et avant ou après le mélange de la charge gazeuse avec la source d'hydrocarbures. En particulier, ces appoints peuvent être effectuées soit par un flux **116** ajouté directement à la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a), soit ajouté par un flux **117** ajouté au flux réactionnel **113** avant ou après passage dans l'échangeur **1001**.

35

La source d'oxygène pourra être de manière préférée de l'air atmosphérique ou un flux d'oxygène provenant soit d'un procédé de séparation cryogénique de l'air (ASU, pour *air separation unit* en terminologie anglo-saxonne), soit d'un procédé d'adsorption par inversion de pression (PSA, pour *pressure swing adsorption* en terminologie anglo-saxonne), soit d'un  
5 procédé d'adsorption par inversion de vide (VSA, pour *vacuum swing adsorption* en terminologie anglo-saxonne). Lorsqu'un appoint en vapeur d'eau est réalisé, toute source de vapeur d'eau ou procédé de génération de vapeur d'eau pourra être utilisé.

De manière préférée le ratio volumique CO/HC du flux réactionnel **113** est compris entre  
10 0,01 et 0,5, de manière très préférée le ratio volumique CO/HC est compris entre 0,1 et 0,4.

De manière préférée le ratio volumique CO<sub>2</sub>/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,1 et 0,5, de manière très préférée entre 0,1 et 0,3.

De manière préférée le ratio volumique H<sub>2</sub>O/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,2 et 0,9, de manière très préférée entre 0,4 et 0,9.

15 De manière préférée le ratio volumique N<sub>2</sub>/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,2 et 1,0 de manière très préférée entre 0,3 et 0,8.

De manière préférée le ratio volumique H<sub>2</sub>/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,001 et 0,5 de manière très préférée entre 0,01 et 0,2.

De manière préférée le ratio volumique O<sub>2</sub>/HC du flux réactionnel **113** est compris entre 0,05  
20 et 0,3 de manière très préférée entre 0,05 et 0,2.

Selon la composition de la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a) ou de la charge gazeuse traitée **101** obtenues à l'étape b), il est possible de faire des appoints en vapeur d'eau dans toutes proportions pour obtenir un flux réactionnel **113** avec le ratio volumique désiré entre le  
25 réactif H<sub>2</sub>O et la source d'hydrocarbures (HC). Ces appoints peuvent être effectués ensemble ou séparément, et avant ou après le mélange de la charge gazeuse avec la source d'hydrocarbures. En particulier, ces appoints peuvent être effectuées soit par un flux **116** ajouté directement à la charge gazeuse **70** prélevée à l'étape a), soit ajouté par un flux **117** ajouté au flux réactionnel **113**.

30

#### Etape d)

Dans l'étape d) la charge contenant les hydrocarbures légers, du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>O, de l'O<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> est convoyée dans un réacteur catalytique **1009** de manière à transformer ladite charge et obtenir un effluent contenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

35 Le réacteur de tri-reformage catalytique **1009** peut être tout type de réacteur adapté à la transformation de la charge gazeuse. De manière préférée le réacteur catalytique sera un

réacteur en lit fixe ou en lit fluidisé. La zone réactionnelle est remplie d'un catalyseur hétérogène présentant une phase active sous forme oxyde ou métallique composée d'au moins un élément choisi parmi les groupes VIII, IB, IIB, seul ou en mélange. Le catalyseur comprend une teneur en phase active exprimée en % poids d'éléments par rapport à la masse totale du catalyseur comprise entre 0,1% et 60%, de manière préférée entre 1% et 30%. De manière avantageuse, le catalyseur utilisé comprend une teneur massique comprise entre 20 ppm et 50 %, exprimé en % poids d'élément par rapport à la masse totale du catalyseur, de préférence entre 50 ppm et 30 % poids, et de manière très préférée entre 0,01 % et 5 % poids d'au moins un élément dopant choisi parmi les groupes VIIIB, VB, IVB, IIIB, IA (élément alcalin), IIA (élément alcalino-terreux), IIIA, VIA, seul ou en mélange. Le catalyseur comprend un support contenant une matrice d'au moins un oxyde réfractaire à base d'éléments tels que Mg, Ca, Ce, Zr, Ti, Al, Si, seuls ou en mélange. Le support sur lequel est déposée ladite phase active ainsi que les éventuels dopants peut présenter une morphologie sous forme de billes, d'extrudés (par exemple de forme trilobes ou quadrilobes), de pastilles, de cylindres troués ou pas, ou présenter une morphologie sous forme de poudre de granulométrie variable.

Lorsque la phase active du catalyseur est sous forme métallique, une étape d'activation en température sous gaz réducteur pourra être mise en œuvre avant l'injection du flux réactionnel **113** dans le réacteur **1009**.

Dans la zone réactionnelle, le flux réactionnel est porté à une température de 650°C à 900°C et une pression de 0,1 et 10,0 MPa (1 bar et 100 bar), de préférence entre 0,1 et 1,0 MPa (1 et 10 bar). La vitesse volumique horaire du flux réactionnel est comprise entre 0,1 et 200 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>, de manière préférée entre 1 et 100 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>, de manière très préférée entre 1 et 50 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>. L'effluent **114** issu du réacteur **1009** comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène dans un ratio volumique H<sub>2</sub>/CO compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,7, de manière très préférée entre 1,7 et 2,7. De manière préférée cet effluent ne comprend pas plus de 50% en volume de N<sub>2</sub>, de manière très préférée pas plus de 30% en volume.

Avantageusement, l'effluent **114** traverse un échangeur de chaleur (échangeur de chaleur **1008** dans le mode de réalisation tel qu'illustré en figure 3) afin d'obtenir un effluent refroidi **115** entre 120 et 250°C qui peut être valorisé directement par toutes les voies connues par l'homme du métier. En effet, l'effluent obtenu selon l'invention présente les caractéristiques d'un gaz de synthèse et peut être valorisé directement par toutes les voies connues par

l'homme du métier. De manière préférée, l'effluent comprenant du monoxyde de carbone est valorisé en synthèse Fischer Tropsch pour la production de carburants de synthèse. Avant valorisation de l'effluent il pourra être avantageux de procéder à une étape de purification, notamment De-Nox et/ou De-Sox par tout procédé connu de l'homme du métier.

5

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

### **Exemples**

10 Exemple 1 : Conversion d'un effluent de haut fourneau pour la métallurgie en sortie du réchauffeur d'air en composition gazeuse comprenant du monoxyde de carbone et du dihydrogène (Selon l'invention)

Un effluent gazeux de haut fourneau pour la métallurgie est prélevé en sortie du réchauffeur d'air contenant 25% volume de CO<sub>2</sub>, 25% volume de CO, 15% volume d'H<sub>2</sub>O, 4% volume  
15 d'H<sub>2</sub> et 30% volume de N<sub>2</sub>. La température de ce flux de gaz est de 250°C. Des appoints de vapeur d'eau et d'oxygène (par ajout d'air atmosphérique), ainsi qu'un débit de gaz naturel sont ajoutés à ce flux de gaz ex-haut fourneau afin d'obtenir les ratios volumiques suivant :

N<sub>2</sub>:HC=0,64 ; H<sub>2</sub>O:HC=0,66 ; H<sub>2</sub>:HC=0,03 ; CO<sub>2</sub>:HC=0,21 ; CO:HC=0,21 ; O<sub>2</sub>:HC=0,10.

Le mélange réactionnel est porté à 850°C sous une pression de 0,25 MPa (2,5 bar), en  
20 présence d'un catalyseur commercial à base de Nickel (HiFUEL® R110, Johnson Matthey Plc, Alfa Aesar). La vitesse volumique horaire de la charge est de 8 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>.

L'effluent obtenu contient 28% en volume de CO, 53% en volume de dihydrogène, 1,85% en volume d'hydrocarbures, 1% en volume de CO<sub>2</sub> et 2,2% en volume d'H<sub>2</sub>O ainsi que 14% en volume de N<sub>2</sub>.

25 Le ratio molaire H<sub>2</sub>/CO est de l'ordre de 1,89, ce qui est acceptable pour être utilisé comme alimentation d'une unité de production de carburant par le procédé Fischer-Tropsch.

Les conversions en CO<sub>2</sub> et en hydrocarbures sont respectivement de 76% et 92%. Le rendement en carbone de la réaction par rapport aux hydrocarbures introduits est calculé à 128%.

30

Exemple 2 : Conversion d'un effluent de haut fourneau pour la métallurgie en sortie du réchauffeur d'air en composition gazeuse comprenant du monoxyde de carbone et du dihydrogène (Selon l'invention)

Un effluent gazeux de haut fourneau pour la métallurgie est prélevé en sortie du réchauffeur  
35 d'air contenant 25% volume de CO<sub>2</sub>, 15% volume d'H<sub>2</sub>O, 4% volume d'H<sub>2</sub>, 25% volume de

CO et 30% volume de N<sub>2</sub>. La température de ce flux de gaz est de 250°C. Des appoints de vapeur d'eau et d'oxygène (par ajout d'air atmosphérique), ainsi qu'un débit de gaz naturel sont ajoutés à ce flux de gaz ex-haut fourneau afin d'obtenir les ratios volumiques suivant : N<sub>2</sub>/HC=0,57 ; H<sub>2</sub>O/HC=0,75 ; H<sub>2</sub>/HC=0,03 ; CO<sub>2</sub>/HC=0,21 ; CO/HC=0,21 ; O<sub>2</sub>/HC=0,08.

5 Le mélange réactionnel est porté à 850°C sous une pression de 0,25 MPa (2,5 bar), en présence d'un catalyseur à base de nickel (HiFUEL® R110, Johnson Matthey Plc, Alfa Aesar). La vitesse volumique horaire de la charge est de 8 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>.

L'effluent obtenu contient 28% en volume de CO, 54% en volume de dihydrogène, 1,5% en volume d'hydrocarbures, 1,3% en volume de CO<sub>2</sub>, 2,9% en volume d'H<sub>2</sub>O ainsi que 12% en  
10 volume de N<sub>2</sub>.

Le ratio molaire H<sub>2</sub>/CO est de l'ordre de 1,95, ce qui est acceptable pour être utilisé comme alimentation d'une unité de production de carburant par le procédé Fischer-Tropsch.

Les conversions en CO<sub>2</sub> et en hydrocarbures sont respectivement de 70% et 93%. Le rendement en carbone de la réaction par rapport aux hydrocarbures introduits est calculé à  
15 128%.

Les autres procédés de production de gaz de synthèse présentant un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO proche de 2, tels l'oxydation partielle, le reformage à la vapeur ou le reformage autotherme, ne permettent pas d'atteindre de rendements carbone de la réaction supérieurs à 100% par  
20 rapport aux hydrocarbures introduits (une partie du CO provenant du CO<sub>2</sub>). Ainsi, par les meilleurs rendements en carbone, le procédé selon l'invention permet une production moins coûteuse d'un gaz de synthèse. En effet, on consomme moins d'hydrocarbure par volume de gaz de synthèse produit à un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO donné.

25

30

35

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'un gaz de synthèse contenant du CO et de l'H<sub>2</sub> à partir d'un flux d'hydrocarbures légers et d'une charge gazeuse comprenant de l'H<sub>2</sub> issue d'une unité industrielle comprenant au moins un réchauffeur d'air (100), un four métallurgique (200) et au moins un moyen d'évacuation de la charge gazeuse (300) issue du four métallurgique vers l'extérieur de ladite unité industrielle, lequel procédé comprend les étapes suivantes :
  - a) on prélève au moins une partie de ladite charge gazeuse (70) obtenue dans ladite unité industrielle en amont dudit moyen d'évacuation de la charge gazeuse (300) sans réaliser d'étape de séparation intermédiaire, ladite charge gazeuse (70) étant prélevée à une température comprise entre 180 et 800°C ;
  - b) optionnellement, on traite ladite charge gazeuse (70) prélevée à l'étape a) pour obtenir une charge gazeuse traitée (101) ;
  - c) on prépare un flux réactionnel (113) comprenant un flux d'hydrocarbures légers (110) comprenant du méthane et ladite charge gazeuse (70) obtenues à l'étape a), ou éventuellement ladite charge gazeuse traitée (101) obtenues à l'étape b) et ;
  - d) on envoie ledit flux réactionnel (113) dans un réacteur de tri-reformage (1009) pour obtenir un gaz de synthèse (114), ledit réacteur de tri-reformage (1009) fonctionnant à une température comprise entre 650 et 900°C, une pression comprise entre 0,1 et 10 MPa, et une V.V.H. comprise entre 0,1 et 200 Nm<sup>3</sup>/h.kg<sub>catalyseur</sub>.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le flux réactionnel (113) comprend :
  - un ratio volumique H<sub>2</sub>/HC compris entre 0,001 et 0,5 ;
  - un ratio volumique CO<sub>2</sub>/HC compris entre 0,1 et 0,5 ;
  - un ratio volumique H<sub>2</sub>O/HC compris entre 0,2 et 0,9 ;
  - un ratio volumique N<sub>2</sub>/HC compris entre 0,2 et 1,0.
  - un ratio volumique CO/HC compris entre 0,01 et 0,5
  - un ratio volumique O<sub>2</sub>/HC compris entre 0,05 et 0,3.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite charge gazeuse (70) comprend une teneur en CO<sub>2</sub> comprise entre 7 et 40 % volumique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la charge gazeuse est prélevée en sortie du réchauffeur d'air.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on réalise l'étape b) de traitement de ladite charge gazeuse obtenue à l'étape a), ladite étape b) comprenant les sous-étapes suivantes :
- 5 i) on refroidit ladite charge gazeuse (70) prélevée à l'étape a) de manière à obtenir charge gazeuse refroidie (102) ;
- ii) on envoie ladite charge gazeuse refroidie (102) dans un premier ballon de séparation (1002) pour obtenir un premier effluent gazeux (103) et un premier effluent liquide (118) ;
- 10 iii) on envoie le premier effluent gazeux (103) dans un premier compresseur (1003) pour obtenir un premier effluent gazeux comprimé (104) ;
- iv) on refroidit le premier effluent gazeux comprimé (104) pour obtenir premier effluent gazeux comprimé refroidi (105);
- v) on envoie le premier effluent gazeux comprimé refroidi (105) dans un second
- 15 ballon de séparation (1005) pour obtenir un second effluent gazeux (106) et un second effluent liquide (108) ;
- vi) on envoie le second effluent gazeux (106) dans un second compresseur (1006) pour obtenir un second effluent gazeux comprimé (107) ;
- vii) on met en contact le second effluent gazeux comprimé (107) obtenu à l'étape vi) avec une partie au moins dudit second effluent liquide (108) obtenu à l'étape v) pour
- 20 former ladite charge gazeuse traitée (101).
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite charge gazeuse (70) est refroidie à l'étape i) à une température comprise entre 60 et 80°C.
- 25
7. Procédé selon les revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit premier effluent gazeux (104) est refroidi à l'étape iv) à une température comprise entre 30 et 60°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le flux réactionnel (113) est préalablement chauffé à une température comprise entre
- 30 500 et 850°C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit flux d'hydrocarbures légers (110) est un gaz naturel ou un gaz de pétrole liquéfié.
- 35

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on réalise un appoint en vapeur d'eau entre l'étape a) et d) dudit procédé.
- 5 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'appoint en oxygène est réalisé au moyen d'une source en oxygène choisie parmi l'air atmosphérique de l'air ou un flux d'oxygène issu d'un procédé de séparation cryogénique de l'air, d'un procédé d'adsorption par inversion de pression, ou d'un procédé d'adsorption par inversion de vide.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le gaz de synthèse (114) présente un ratio volumique  $H_2/CO$  compris entre 1 et 3.
- 15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le réacteur de tri-reformage (1009) comprend au moins un catalyseur supporté comportant une phase active comprenant au moins un élément métallique sous forme oxyde ou sous forme métallique choisi parmi les groupes VIII B, IB, IIB, seul ou en mélange.
- 20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'unité industrielle est un haut fourneau.

25

30

35

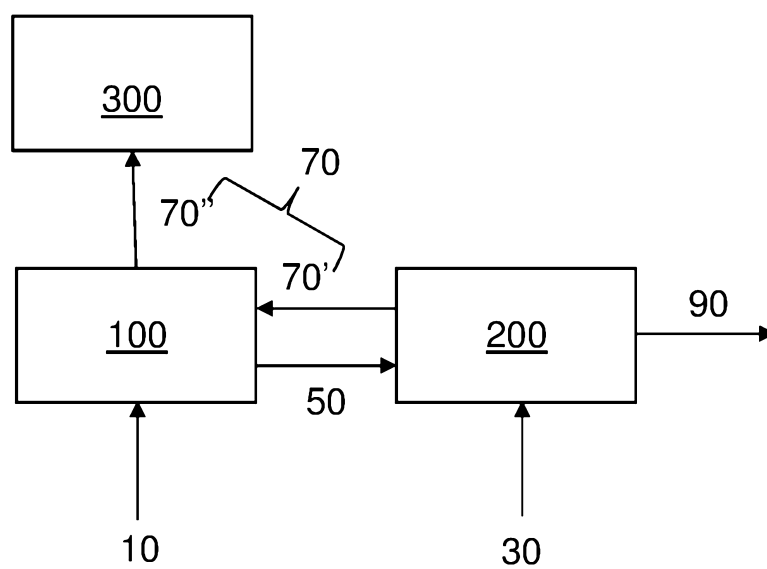


Figure 1

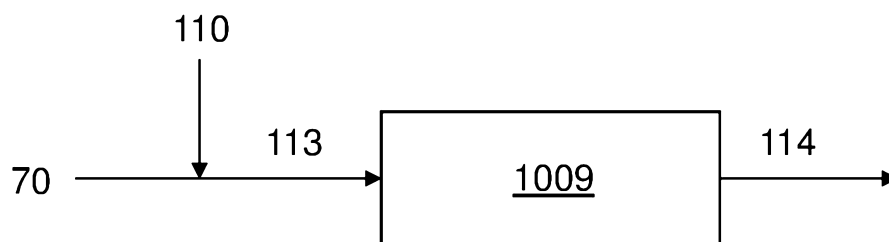


Figure 2



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 6 152 984 A (DRNEVICH RAYMOND FRANCIS [US])  
28 novembre 2000 (2000-11-28)

DE 100 12 051 A1 (JESCHAR RUDOLF [DE])  
20 septembre 2001 (2001-09-20)

US 2010/327231 A1 (WHITMORE NOAH [US])  
30 décembre 2010 (2010-12-30)

US 2008/260628 A1 (MOON DONG JU [KR] ET AL)  
23 octobre 2008 (2008-10-23)

EP 0 488 429 A2 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP])  
3 juin 1992 (1992-06-03)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT