

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/169865 A1**

(43) Date de la publication internationale  
27 octobre 2016 (27.10.2016)

- (51) Classification internationale des brevets :  
C01B 3/38 (2006.01) F24J 2/00 (2014.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/058455
- (22) Date de dépôt international :  
15 avril 2016 (15.04.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
FR1553590 22 avril 2015 (22.04.2015) FR
- (71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc Bâtiment Le Ponant D, 75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : DUPASSIEUX, Nathalie; 791 route des hôtes, 73100 Pugny-Chatenod (FR). RODAT, Sylvain; Grioudas, 12630 Gages (FR).
- (74) Mandataire : DAGES, Olivier; Cabinet Nony, 3 rue de Penthièvre, 75008 Paris (FR).

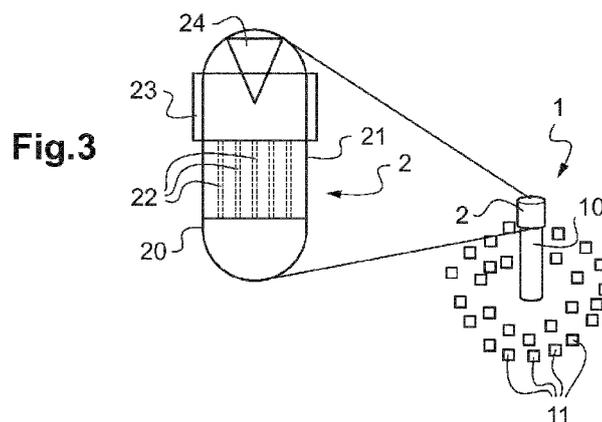
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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 : METHOD FOR THERMOCHEMICAL CONVERSION OF A CARBON-CONTAINING FEEDSTOCK, PERFORMED CONTINUOUSLY IN A REACTOR AT LEAST PARTIALLY USING THE ENERGY FROM SOLAR RADIATION

(54) Titre : PROCEDE DE CONVERSION THERMOCHEMIQUE D'UNE CHARGE CARBONNEE MIS EN ŒUVRE EN CONTINU DANS UN REACTEUR UTILISANT AU MOINS EN PARTIE L'ENERGIE DU RAYONNEMENT SOLAIRE



(57) Abstract : The present invention relates to a method for thermochemical conversion of a carbon-containing feedstock into reaction products, including the following steps: a/ when the amount of solar energy received via an opening of a reactor is greater than a first predetermined value, performing an endothermic reaction for converting the carbon-containing feedstock within the reaction area(s) of the reactor, the amount of heat required by the endothermic reaction being supplied at least in part by the amount of solar energy entering the reaction area(s); b/ when the amount of solar energy received via the opening is lower than the first predetermined value, performing at least one reaction to convert the carbon-containing feedstock within the reaction area(s), steps a/ and b/ being carried out continuously.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/169865 A1

---

La présente invention concerne un procédé de conversion thermochimique d'une charge carbonée en produits de réaction, comprenant les étapes suivantes: a/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par une ouverture d'un réacteur est supérieure à une première valeur prédéterminée, mise en œuvre d'une réaction endothermique de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s) du réacteur, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée au moins en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s); b/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture, est inférieure à la première valeur déterminée, mise en œuvre d'au moins une réaction de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), les étapes a/ et b/ étant réalisées en continu.

**PROCEDE DE CONVERSION THERMOCHIMIQUE D'UNE CHARGE CARBONNEE MIS EN ŒUVRE EN CONTINU DANS UN REACTEUR UTILISANT AU MOINS EN PARTIE L'ENERGIE DU RAYONNEMENT SOLAIRE.**

Domaine technique

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de conversion thermochimique d'une charge carbonée en produits de conversion, mis en œuvre en continu dans un réacteur dit « solaire », c'est-à-dire utilisant au moins en partie l'énergie du rayonnement solaire.

10 La présente invention a également trait à des centrales solaires à concentration pour la mise en œuvre de ce nouveau procédé.

L'application principale visée de l'invention est la conversion d'une charge carbonée, en particulier un hydrocarbure ou une biomasse, en un gaz de synthèse contenant majoritairement de l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et du monoxyde de carbone (CO), en vue de produire des carburants liquides (Diesel Fischer-Tropsch "FT", Diméthyl éther "DME", Méthanol) ou gazeux (gaz naturel synthétique, "SNG" ou "Synthetic Natural Gas" en anglais) ou autres produits chimiques de synthèse, tels que le méthanol par exemple ou bien en hydrocarbures insaturées et/ou aromatiques tels que des produits issus du vapocraquage des coupes pétrolières légères.

20 On désigne sous l'appellation « charge carbonée », tout matériau combustible constitué de composés contenant du carbone.

Il peut donc s'agir de biomasse, c'est-à-dire tout matériau inhomogène d'origine végétale contenant du carbone, tel que de la biomasse ligno-cellulosique, des résidus forestiers ou agricoles (paille), qui peut être quasi-sec ou imbibé d'eau comme les déchets ménagers.

25 Il peut aussi s'agir d'un hydrocarbure, en particulier un combustible d'origine fossile, tel que le charbon.

Il peut aussi s'agir de déchets combustibles d'origine industrielle contenant du carbone, tel que des matières plastiques ou des pneumatiques.

30 Il peut aussi s'agir d'une combinaison de biomasse et de combustible d'origine fossile.

Etat de la technique

Les réacteurs dits « solaires » sont des réacteurs chimiques adaptés pour convertir au moins en partie l'énergie du rayonnement solaire concentré en de la chaleur afin de mettre en œuvre des réactions endothermiques de type reformage, gazéification, 5 décarbonatation, craquage, ....

De l'art antérieur, on connaît bon nombre de conceptions de réacteurs solaires adaptés à plusieurs réactions chimiques ou de manière privilégiée pour un type de réaction. On peut citer ici la publication [1], qui fait une revue générale des conceptions de tous les réacteurs solaires connus, ou encore la publication [2] qui se focalise sur les réacteurs 10 solaires adaptés particulièrement au reformage ou encore la publication [3] qui détaille ceux pour la gazéification.

Les inventeurs de la présente invention ont pu constater que la recherche sur les réacteurs solaires s'est nettement focalisée sur l'optimisation de leur architecture. Et, que, peu ou aucun des réacteurs connus ne permet de répondre à une problématique de 15 première importance en génie chimique, à savoir la possibilité de mettre en œuvre une réaction en continu.

Ainsi, toutes les solutions de réacteurs solaires proposées à ce jour permettent seulement la mise en œuvre des réactions de manière limitée dans la journée, à savoir lors des phases d'ensoleillement. Or, un fonctionnement discontinu de réacteurs est peu 20 compatible avec les procédés industriels conventionnels (chimie, raffinage...) qui demandent des conditions de fonctionnement stabilisées.

Pour les réactions à relativement basses températures, typiquement comprises entre 400 et 500°C, la plupart des concepteurs envisage d'associer aux réacteurs des systèmes de stockage de la chaleur, tels que ceux utilisés dans les centrales solaires de 25 production électrique.

Pour les réactions aux plus hautes températures, typiquement comprises entre 500 et 1500°C, en particulier supérieures à 700°C, les systèmes de stockage de chaleur s'avèrent non adaptés car les pertes thermiques sont élevées voire très élevées et les matériaux de stockage ne sont pas nécessairement disponibles du fait des cyclages 30 thermiques importants auxquels ils sont soumis, de la conductivité, de la durabilité possible...

Parmi les tentatives d'amélioration, on peut citer la publication [4] qui propose l'hybridation d'un réacteur solaire en positionnant un brûleur externe afin d'introduire de la chaleur externe issue de la combustion, en lieu et place de la chaleur issue du rayonnement solaire, à l'ouverture de la cavité, cavité qui est la zone réactionnelle. De fait, la chaleur externe par combustion est introduite exactement à l'endroit où le rayonnement solaire concentré pénètre, ce qui ne peut pas permettre d'envisager un fonctionnement à l'échelle industrielle, i.e. stable en continu, de la réaction de décarbonatation visée. En effet, le changement de type de chaleur apportée à la réaction, i.e. la chaleur solaire à la chaleur par combustion et vice-versa, introduit nécessairement une discontinuité dans la réaction.

L'étude résumée dans la publication [5] envisage quant à elle l'apport de chaleur externe au moyen d'un fluide caloporteur, c'est-à-dire la réalisation d'un réacteur allotherme. L'inconvénient de ce type de réacteur est que, par définition, l'apport d'énergie n'est pas direct puisqu'un fluide caloporteur intermédiaire est utilisé. Or, utiliser un fluide caloporteur intermédiaire chauffé au préalable par de l'énergie solaire, implique nécessairement la mise en œuvre d'un échangeur supplémentaire avec les pertes thermiques associées. En outre, il est délicat de trouver un fluide caloporteur pour des applications dans lesquelles les températures rencontrées sont élevées voire très élevées, notamment supérieures à 1000°C.

Les auteurs de la publication [6] ont quant à eux proposés un réacteur solaire muni d'un diaphragme afin d'ajuster la taille d'ouverture du réacteur à la puissance solaire disponible sans pour autant proposer de solution pour assurer la continuité de réaction pendant la période sans ensoleillement.

Ainsi, les inventeurs ont pu constater qu'il existe peu de solutions pour assurer la continuité au sein des réacteurs solaires. Or, toutes les modélisations dynamiques montrent que le temps de montée en température d'un réacteur est long et contraignant, ce qui est incompatible avec une utilisation industrielle.

L'utilisation de l'énergie solaire en complément d'un apport de combustible fossile ou de biomasse a déjà fait l'objet d'étude pour la réaction de gazéification : voir publication [7]. Mais, dans cette étude, les réacteurs de combustion et gazéification sont découplés, ce qui est néfaste au rendement matière et énergétique du procédé global.

Il existe donc un besoin général pour améliorer les procédés de conversion thermochimique mis en œuvre dans un réacteur solaire, notamment afin de rendre possible un fonctionnement stable en continu en vue d'une utilisation à l'échelle industrielle et d'augmenter les rendements matière et énergétique.

5                    Exposé de l'invention

L'invention vise à résoudre au moins en partie ce besoin et a pour objet un procédé de conversion thermochimique d'une charge carbonée en produits de réaction, mis en œuvre dans un réacteur dont l'enceinte comprend au moins une zone réactionnelle, au moins une ouverture par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans  
10 la(les) zone(s) réactionnelle (s), le procédé comprenant les étapes suivantes :

a/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture est supérieure à une première valeur prédéterminée mise en œuvre d'une réaction endothermique de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée au moins en partie par la  
15 quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

b/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture, est inférieure à la première valeur déterminée, mise en œuvre d'au moins une réaction de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), du même réacteur, la quantité de chaleur requise étant apportée par une autre source d'énergie que la quantité d'énergie  
20 solaire reçue

les étapes a/ et b/ étant réalisées en continu.

L'étape b/ selon l'invention est mise en œuvre au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s) du même réacteur, avec un complément avec un apport de chaleur externe.

Avantageusement, le procédé selon l'invention concerne les réactions de type  
25 reformage et en particulier le reformage autotherme de méthane qui jusqu'à présent n'a pas été réalisée en continu avec l'apport d'énergie solaire.

Ainsi, selon l'invention, l'apport de chaleur dans un même réacteur peut se faire soit par l'énergie solaire, de préférence concentrée, soit par une autre source d'énergie, soit une combinaison des deux.

30                    Le fait de pouvoir apporter l'énergie solaire directement au sein de la zone réactionnelle, permet d'éviter des pertes liées à un ou des échangeurs multiples requis pour un fluide caloporteur intermédiaire comme dans la publication [5].

Le procédé selon l'invention est avantageusement autotherme, car on peut avoir un rendement à la fois énergétique et de matière de la charge carbonée augmenté.

Selon un mode de réalisation avantageux, le réacteur comprend un obturateur en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune  
5 desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture,

- l'étape a/ est réalisée avec une ouverture de l'obturateur dans une de la pluralité des positions d'ouverture, et

- l'étape b/ est réalisée avec une fermeture de l'obturateur.

10 De préférence, on concentre le rayonnement solaire avant son entrée dans l'ouverture du réacteur.

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend:

- lors de l'étape a/, la mise en œuvre, simultanément d'une réaction exothermique et d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s),  
15 la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s) et en partie par la chaleur dégagée par la réaction exothermique;

- lors de l'étape b/, la mise en œuvre, simultanément des mêmes réactions exothermique et endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la  
20 réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par la réaction exothermique.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le procédé comprend:

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction  
25 endothermique étant apportée complètement par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

- lors de l'étape b/, la mise en œuvre, simultanément de la même réaction endothermique que celle de l'étape a/ et d'une réaction exothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant  
30 apportée complètement par la chaleur dégagée par la réaction exothermique.

La réaction endothermique peut être avantageusement le vaporeformage ou le reformage à sec et, la réaction exothermique peut être l'oxydation partielle ou l'oxydation partielle catalytique.

5 Le procédé selon l'invention peut constituer un procédé de conversion autotherme d'un hydrocarbure en gaz de synthèse.

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux, le procédé comprend:

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la  
10 (les) zone(s) réactionnelle(s) et en partie par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte;

- lors de l'étape b/, la seule mise en œuvre de la même réaction endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte.

15 Selon encore un autre mode de réalisation avantageux, le procédé comprend:

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

20 - lors de l'étape b/, la seule mise en œuvre de la même réaction endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte.

La combustion dans l'enceinte peut être une combustion d'une partie d'un produit de réaction, tel que du gaz de synthèse, ou une combustion de la charge carbonée.

25 La réaction endothermique peut être avantageusement une réaction de gazéification d'une biomasse, notamment une biomasse ligno-cellulosique, ou une réaction de craquage ou de vaporeformage de charge carbonée.

Selon une variante, on commande le déplacement de l'obturateur et le débit des réactifs au sein de la (des) zone(s) en fonction de données d'ensoleillement.

30 La réaction endothermique et, le cas échéant la réaction exothermique, est réalisée à des hautes températures, typiquement supérieures à 500°C, notamment comprises entre 500°C et 1500°C.

On précise que dans le cadre de l'invention, tous les systèmes de concentration ou de haute concentration avec des miroirs ou des lentilles utilisés afin de concentrer les rayons solaires sur une surface réduite, conviennent. On précise également que les notions de concentration et haute concentration sont liées au facteur de concentration appelé  
5 usuellement « soleils » (ou « suns » en anglais), et indique de combien l'énergie incidente du soleil est multipliée. Ainsi, usuellement, on définit :

- la basse concentration : de 2 à 100 « soleils » ;
- la moyenne concentration : de 100 à 300 « soleils » ;
- la haute concentration : au-delà de 300 « soleils ».

10 L'invention concerne également une centrale solaire à concentration, de type à tour, destinée à mettre en œuvre le procédé décrit précédemment, comprenant :

- une tour,
- un champ de miroirs, appelés héliostats, adaptés chacun pour concentrer les rayons du soleil vers un foyer situé sur la tour,

15 - un réacteur dont l'enceinte comprend au moins une zone réactionnelle, au moins une ouverture par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle (s), et un obturateur en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il laisse dégagée au moins  
20 partiellement l'ouverture,

centrale dans laquelle l'(les) ouverture(s) du réacteur est (sont) agencée(s) au foyer des héliostats.

Selon une première variante de réalisation :

- la tour est agencée au centre du champ de miroirs,
- 25 - le réacteur est cylindrique, l'ouverture du réacteur étant réalisée sur toute la périphérie de l'enceinte, les zones réactionnelles étant constituées par des tubes munis de catalyseur de la réaction de vaporeformage ou de reformage à sec, l'obturateur étant constitué par un volet de forme annulaire adapté pour coulisser autour de l'ouverture,
- le réacteur comprend en outre au moins un brûleur adapté pour la mise en  
30 œuvre d'une réaction d'oxydation partielle au sein des tubes.

Selon une deuxième variante de réalisation :

- la tour est agencée d'un côté du champ de miroirs,

- l'ouverture du réacteur est réalisée sur une partie de la périphérie de l'enceinte, les zones réactionnelles étant constituées par des tubes munis à la fois de catalyseur de la réaction de vaporeformage ou de reformage à sec, et de catalyseur de la réaction d'oxydation partielle catalytique.

5 L'invention concerne enfin une centrale solaire à concentration, de type à tour, destinée à mettre en œuvre le procédé décrit précédemment, comprenant :

- une tour équipée d'un ou plusieurs miroirs, dits miroir(s) de réflexion,

- un champ de miroirs, appelés héliostats, adaptés chacun pour concentrer les rayons du soleil vers un foyer au sein duquel est (sont) agencé(s) le(s) miroir(s) de réflexion,

10

- un réacteur dont l'enceinte comprend au moins une zone réactionnelle, au moins une ouverture par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle (s), et un obturateur en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture, le réacteur comprenant en outre au moins un brûleur adapté pour la mise en œuvre d'une combustion autour des tubes,

15

centrale dans laquelle le réacteur est agencé au sol avec son (ses) ouverture(s) agencée(s) au foyer du (des) miroir(s) de réflexion.

20

La centrale solaire peut avantageusement comprendre une ou plusieurs cellules photovoltaïques (PV), le cas échéant avec leur système de concentration ou de haute concentration, sur la face extérieure de l'obturateur du réacteur.

#### Description détaillée

25

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée de l'invention faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures suivantes parmi lesquelles :

- la figure 1 montre sous formes de courbes l'évolution des débits molaires des différents réactifs et produits de réactions dans un procédé de reformage autotherme de méthane conforme à l'invention, selon lequel 100% de l'énergie nécessaire pour la réaction peut être apporté par énergie solaire;

30

- la figure 2 montre sous formes de courbes l'évolution des débits molaires des différents réactifs et produits de réactions dans un procédé de reformage autotherme

de méthane conforme à l'invention, selon lequel seulement 10% de l'énergie nécessaire pour la réaction peut être apporté par énergie solaire. la figure 3 est une vue schématique d'un premier exemple de centrale solaire à concentration comportant un réacteur solaire, destinée à mettre en œuvre un procédé de reformage autotherme de méthane selon l'invention,

- la figure 4 une vue schématique d'un deuxième exemple de centrale solaire à concentration comportant un réacteur solaire, destinée à mettre en œuvre un procédé de reformage autotherme de méthane selon l'invention,

- la figure 5 une vue schématique d'un troisième exemple de centrale solaire à concentration comportant un réacteur solaire, destinée à mettre en œuvre un procédé de vaporeformage selon l'invention.

On précise que sur chacune des figures 3 à 5, le réacteur solaire 2 conforme à l'invention est agrandi à des fins de clarté.

Les inventeurs de la présente invention ont considéré la réaction de reformage du méthane pour la production de gaz de synthèse.

Le vaporeformage du méthane est une réaction endothermique qui permet de produire du gaz de synthèse et qui a lieu à environ 800°C et à une pression comprise entre 20-40 bars. Elle s'écrit de la manière suivante:



avec une enthalpie associée  $\Delta H^\circ (25^\circ\text{C})$  égale à 206 kJ/mol.

L'oxydation partielle est une réaction légèrement exothermique qui permet également de produire du gaz de synthèse et s'écrit de la manière suivante :



avec une enthalpie associée  $\Delta H^\circ (25^\circ\text{C}) = -44$  kJ/mol.

La mise en œuvre simultanée de ces deux réactions est connue en tant que telle et elle permet de réaliser le reformage dit autotherme dans lequel la chaleur dégagée par la réaction d'oxydation partielle peut être utilisée pour la réaction de vaporeformage.

Les inventeurs ont pensé qu'il était possible de mettre en œuvre cette réaction dans un réacteur solaire à concentration, c'est-à-dire en utilisant en tant que chaleur requise par la réaction de vaporeformage, une quantité d'énergie solaire concentrée.

Autrement dit, tant que le dispositif de concentration solaire associé au réacteur solaire délivre une quantité d'énergie suffisante, la réaction endothermique de

vaporeformage peut être réalisée intégralement ou en partie grâce à l'apport d'énergie solaire. Au fur et à mesure que l'ensoleillement diminue, la diminution de l'apport d'énergie solaire afférente est alors compensée par la mise en œuvre simultanée de la réaction exothermique d'oxydation partielle.

5 Pour réaliser cette compensation, il est alors nécessaire d'augmenter le débit d'oxygène dans la zone réactionnelle du réacteur pour favoriser la réaction d'oxydation partielle.

Avantageusement, pour automatiser cette compensation, on peut envisager de faire un suivi des concentrations des produits de réaction, avec des moyens de mesure, tels que des analyseurs de gaz en ligne, en sortie du réacteur. Alternativement, on peut aussi le faire en connaissant l'énergie solaire incidente sur le réacteur à partir d'un modèle météorologique susceptible de déterminer en fonction de l'heure et de l'ensoleillement reçu la part d'énergie qu'il faut fournir avec la réaction d'oxydation partielle. On peut encore envisager un contrôle-commande par mesure de température au sein du réacteur.

15 Pour moduler à souhait la part de quantité d'énergie solaire que l'on veut utiliser dans le procédé, les inventeurs ont pensé à utiliser un réacteur avec une ou plusieurs ouvertures par laquelle (lesquelles) un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle(s), et un obturateur en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture,

Ainsi, le procédé de reformage autotherme du méthane selon l'invention comprend les étapes suivantes :

25 a/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture est supérieure à une première valeur prédéterminée, ouverture de l'obturateur dans une de la pluralité des positions d'ouverture, et mise en œuvre d'une réaction endothermique de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée au moins en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

30 b/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture, est inférieure à la première valeur déterminée, fermeture de l'obturateur et mise en œuvre d'au moins une réaction de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s) du

même réacteur, la quantité de chaleur requise étant apportée par une autre source d'énergie que la quantité d'énergie solaire reçue,

les étapes a/ et b/ étant réalisées en continu.

5 Ainsi, la présente invention permet d'utiliser un seul réacteur pour le reformage de méthane, de manière continue avec un maintien quasi-constant de la température et donc des conditions de fonctionnement stables.

Par conséquent, le procédé selon l'invention permet d'assurer une qualité contrôlée des produits de réactions avec un fonctionnement en continu puisque même en l'absence d'énergie solaire, on peut mettre en œuvre un apport de chaleur par une réaction  
10 exothermique au sein de la zone réactionnelle ou un apport de chaleur externe par combustion.

Comparativement à un procédé avec un réacteur solaire selon l'état de l'art qui ne peut être utilisé que le jour, et encore sous certaines conditions impératives d'ensoleillement, la rentabilité du procédé selon l'invention est bien meilleure.

15 Enfin, le procédé selon l'invention permet d'augmenter le rendement matière, puisque l'énergie solaire concentrée est privilégiée par rapport à la chaleur dégagée par la réaction d'oxydation partielle pour la réaction de vaporeformage.

Autrement dit, l'énergie solaire apportée permet de brûler moins de méthane dans la réaction d'oxydation partielle, et donc d'utiliser plus de méthane en tant que réactif  
20 dans la réaction de vaporeformage. L'apport d'énergie solaire peut être utilisé pour économiser l'apport de chaleur par oxydation de méthane ou pour augmenter la production de gaz de synthèse.

Pour valider le procédé selon l'invention, les inventeurs ont effectué des calculs simplifiés, faits sur des bilans matières à partir des équations (1) et (2) avec les  
25 enthalpies associées.

Ces calculs montrent qu'il est toujours possible de maintenir la réaction de reformage autotherme par ajustement des débits des différents réactifs ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) et ce en fonction de l'apport d'énergie solaire concentrée dans la zone réactionnelle.

Les courbes montrées en figures 1 et 2 permettent d'illustrer le fonctionnement  
30 d'un réacteur solaire respectivement avec une hybridation solaire totale ou limitée à 10%

Ainsi, les courbes des figures 1 et 2 montrent les débits molaires de réactifs et produits mis en jeu en fonction de la sélectivité entre les réactions (1) et (2).

Cette sélectivité est influencée par le ratio molaire entre oxygène (O<sub>2</sub>) et méthane (CH<sub>4</sub>) dans la charge de réaction, que l'on fait varier en fonction de la quantité d'énergie solaire apportée, afin d'assurer d'avoir un procédé globalement équilibré énergétiquement, c'est-à-dire un reformage autotherme, dans lequel la quantité d'énergie solaire apportée doit compenser le besoin énergétique pour la réaction de vaporeformage. Autrement dit, en fonction des débits d'oxygène et de méthane injectés dans la(les) zone(s) réactionnelle(s) du réacteur, on va favoriser l'une ou l'autre des réactions (1) et (2), car les concentrations de ces réactifs vont influencer sur les équilibres thermodynamiques et sur les cinétiques des réactions.

La figure 1 montre que ce choix de pilotage induit une baisse de la production de H<sub>2</sub> et de CO lorsqu'il y a un apport d'énergie solaire. En effet, l'introduction de réactif pour mener la réaction d'oxydation partielle est diminuée ou stoppée. En dessous d'une certaine valeur prédéterminée, la réaction d'oxydation partielle conduite pour l'apport de chaleur à la réaction de vaporeformage contribue également à la production de gaz de synthèse.

On observe en outre que lorsqu'il y a apport d'énergie solaire, on obtient une diminution significative de méthane consommé liée au fait que l'apport d'énergie carbonée par oxydation partielle du méthane est compensé par l'apport d'énergie solaire.

On pourrait également chercher les conditions opératoires permettant une production constante de H<sub>2</sub> ou de CO, mais l'équilibre entre ces deux productions est très difficile à atteindre, compte tenu du fait que les stœchiométries des réactions (1) et (2) ne sont pas équivalentes. En effet, on constate que lorsqu'on apporte uniquement de l'énergie solaire, le ratio de production entre H<sub>2</sub> et CO est environ égal à 3 fois, ce qui correspond à la stœchiométrie de la réaction (1), tandis qu'il est d'environ de 2 durant la phase sans apport d'énergie solaire durant laquelle la réaction (2) exothermique, est prépondérante. Ces fortes variations sur les gaz produits peuvent être difficiles à gérer dans certains procédés en aval, mais peuvent être très bien valorisées dans d'autres notamment dans des piles à combustible de type SOFC ou via l'utilisation d'un stockage tampon.

Afin de pouvoir assurer une stabilité de production et de qualité du gaz de synthèse, il est possible de réduire l'apport d'énergie solaire à une valeur de 10% par exemple, comme présenté sur la Figure 2.

Sur cette figure 2, on constate que la diminution en proportion de la part d'énergie solaire apportée, qui est donc au maximum de 10% contre 100% en figure 1, permet d'avoir des débits molaires des gaz produits relativement constants. On peut ainsi envisager un apport d'énergie solaire réduit, ici égale à 10%, qui permet de ne pas  
5 déstabiliser les procédés en aval, parmi lesquels on peut citer une purification, un procédé Fisher-Tropsch....

Outre cet avantage de pouvoir conserver une composition des gaz produits plus stable, un autre avantage de limiter à un certain pourcentage l'apport d'énergie solaire dans le procédé de conversion global est d'éviter d'avoir à arrêter complètement le  
10 fonctionnement du(des) brûleur(s) dédié(s) à la mise en œuvre de la réaction d'oxydation partielle ou de combustion totale.

En revanche, dans l'exemple illustré du reformage autotherme du méthane montré en figures 1 et 2, la production des gaz varie en fonction de la quantité d'énergie solaire apportée, car la réaction exothermique d'oxydation partielle consomme du méthane.

15 Pour mettre en œuvre la conversion thermochimique selon l'invention pour des applications à hautes températures, typiquement comprises entre 500 et 1500°C, en général supérieures à 800°C, les inventeurs ont pensé à différentes variantes de réalisation de réacteurs et d'agencement dans une centrale solaire à concentration. La concentration est requise compte tenu des hautes températures ci-dessus à atteindre.

20 Différents exemples de réalisation pour le reformage autotherme du méthane ou le vaporeformage du méthane sont décrits en relation avec les figures 3 à 5.

La figure 3 présente un dispositif avec une centrale solaire 1 à tour qui concentre l'énergie sur les tubes d'un réacteur solaire.

25 Plus précisément, la centrale 1 comprend une tour 10 et un champ de miroirs, appelés héliostats 11 adaptés chacun pour concentrer les rayons du soleil vers un foyer situé sur la tour 10. La tour 10 est agencée au centre du champ de miroirs 11.

La centrale 1 comprend en outre un réacteur 2 cylindrique agencé sur le dessus de la tour.

30 L'enceinte 20 du réacteur comprend des tubes 22 parallèles entre eux qui constituent les zones réactionnelles du réacteur. Les tubes 22 sont munis de catalyseur de la réaction de vaporeformage ou de reformage à sec,

Sur toute la périphérie de l'enceinte 20 est réalisée une ouverture 21 par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans les tubes 22.

Un volet 23 coulissant, formant un volet guillotine, en matériau isolant thermique, de forme annulaire est monté mobile autour de l'ouverture 21 entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il la laisse dégagée au moins partiellement.

Enfin, le réacteur 2 comprend au moins un brûleur 24, représenté schématiquement, qui est adapté pour la mise en œuvre d'une réaction d'oxydation partielle au sein des tubes. Tel que schématisé, le brûleur 24 est sur le dessus de l'enceinte 20 du réacteur 2. D'autres positions sont envisageables. La position choisie est déterminée au préalable par modélisation des configurations et puissances thermiques des réactions envisagées.

L'agencement du réacteur 2 est tel que l'ouverture 21 est au foyer des héliostats 11. Ainsi, avec cet agencement, la géométrie cylindrique du réacteur 2, l'agencement de la tour 10 au centre du champ solaire à 360°, il est possible d'irradier les tubes 22 à 360°.

Le volet 23 peut isoler thermiquement les tubes 22, partiellement ou complètement en l'absence d'ensoleillement, ce qui permet de diminuer drastiquement les pertes radiatives, c'est-à-dire les pertes liées au rayonnement réémis par les tubes et parois du réacteur, et donc d'augmenter le rendement énergétique du procédé. Ces pertes thermiques radiatives en jeu peuvent être potentiellement importantes puisqu'elles sont proportionnelles à la surface de l'ouverture laissée par le volet 23. Pour connaître le positionnement du volet 23 à réaliser de manière optimale, on peut envisager de réaliser un contrôle-commande de son déplacement par prise en compte de la température interne du réacteur.

De manière avantageuse, on peut envisager de réaliser le contrôle-commande du volet 23 ainsi que du brûleur 24, et des débits de produits réactifs à partir d'un modèle prédéfini et/ou de prévisions météorologiques à court terme afin de réaliser le procédé global de reformage autotherme dans des conditions stabilisées, et ce en réduisant au minimum les pertes radiatives. En particulier, de manière préférentielle, on envisage le positionnement du volet 23 dans sa position de fermeture dès lors que les pertes radiatives deviennent supérieures à la quantité d'énergie solaire apportée.

La centrale solaire 1' représentée en figure 4 constitue une variante de celle représentée en figure 3.

Ici, la tour 10 est agencée d'un côté du champ de miroirs 11.

Le réacteur 2 ne comporte pas ici de brûleur.

5 En effet, les tubes 22 sont ici munis à la fois de catalyseur de la réaction de vaporeformage, et de catalyseur de la réaction d'oxydation partielle catalytique. Les catalyseurs d'oxydation et de vaporeformage choisis ainsi que la régulation des débits de gaz réactif en fonction de l'énergie solaire apportée permettent d'assurer la bonne cinétique des réactions (1) et (2) du reformage autotherme recherché. On peut envisager qu'un tube  
10 donné 22 ait une partie dédiée à la combustion catalytique ou à la combustion catalytique partielle qui soit en amont par rapport au sens de circulation des gaz réactifs et une partie dédiée à la réaction de vaporeformage qui soit en aval.

L'ouverture 21 du réacteur est ici réalisée sur une partie seulement de la périphérie de l'enceinte 20.

15 Dans cet exemple illustré afin d'obtenir des facteurs de concentration solaire plus importants que par celui uniquement généré par les miroirs 11, on peut envisager avantageusement un dispositif supplémentaire de concentration solaire sur les parois de l'enceinte du réacteur autour de l'ouverture 2. Ainsi, on peut envisager avantageusement, un dispositif de forme tronconique autour de l'ouverture. En augmentant ainsi le facteur de  
20 concentration on peut réduire les pertes radiatives liées aux réactions : par exemple, doubler la concentration permet de faire passer la même énergie solaire par une surface d'ouverture diminuée de moitié, soit 50% de pertes radiatives en moins.

La base de ce dispositif supplémentaire de concentration est ouverte et définit l'ouverture 21. Ainsi, le volet 23 peut venir obturer plus ou moins cette ouverture 21.

25 Le volet 23 peut être un dispositif de type diaphragme, comme illustré. On peut aussi envisager un volet 23 de type à guillotine comme dans l'exemple illustré en figure 3. Quel que soit la forme du volet 23 retenue, celui-ci doit pouvoir fermer complètement l'ouverture 21 lors des phases où l'ensoleillement n'est pas suffisant.

Une autre configuration de centrale solaire 1'' destiné à mettre en œuvre un  
30 procédé de vaporeformage non autotherme est montrée en figure 5.

Une telle configuration est connue sous la dénomination anglo-saxonne « beam down ». Elle permet d'obtenir le rayonnement concentré au sol via une réflexion

secondaire en haut de la tour 10 qui est munie d'un miroir de réflexion 12. Cette configuration selon la figure 5 a pour avantage intrinsèque de permettre une installation plus aisée car au niveau du sol.

5 Ici, le réacteur 2 est donc agencé au sol avec l'ouverture 21 agencée au foyer du miroir de réflexion 12.

L'ouverture 21 du réacteur 2 est toujours munie d'un volet 23 dont le déplacement permet d'isoler thermiquement l'enceinte 20 de l'extérieur, pour réduire au minimum les pertes radiatives, typiquement en fin de journée ou lors de période de faible ensoleillement.

10 Le réacteur 2 comprend dans son enceinte 20 une pluralité de brûleurs 24 adaptés chacun pour la mise en œuvre d'une combustion autour des tubes 22 revêtus intérieurement de catalyseur uniquement de la réaction de vaporeformage. Ces brûleurs 24 ont donc pour fonction de réaliser la combustion totale du méthane afin de compenser la variabilité de l'apport d'énergie solaire. Comme montré, les brûleurs 24 sont agencés tout  
15 autour de l'enceinte 20. On peut aussi envisager de les agencer en haut et/ou en bas de l'enceinte 20. Un positionnement en point haut a pour avantage de permettre de garder un flux d'énergie solaire pénétrant par l'ouverture 21 et un flux de combustion dans la même direction, ce qui peut favoriser la stabilité thermique ainsi que la stabilité réactionnelle du procédé. Pour la circulation des fumées issues de la combustion, on peut envisager une  
20 circulation à contrecourant ou à co-courant de la circulation des gaz réactifs et du gaz de synthèse.

La réaction de vaporeformage peut être ainsi mise en œuvre à l'intérieur des tubes 22, l'apport de chaleur étant réalisé en partie ou intégralement par l'énergie solaire concentrée par les miroirs 12 et en partie ou intégralement par la combustion faite par les  
25 brûleurs 24.

Quelle que soit la configuration de centrale solaire 1, 1', 1'' envisagée, avec le réacteur solaire hybride 2, on obtient un procédé de conversion de méthane en gaz de synthèse que l'on peut faire fonctionner en continu de manière stable.

30 D'autres améliorations et variantes peuvent être prévues sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

Ainsi, bien que décrites en référence à un procédé de reformage autotherme (figures 3 et 4) ou à un vaporeformage (figure 5), les centrales solaires à concentration

peuvent tout à fait être mises en œuvre pour un procédé de reformage à sec autotherme ou non. On peut envisager le reformage à sec aussi bien avec du biogaz (riche en CO<sub>2</sub>) que sur des gaz acides actuellement peut exploités également en raison de leur forte teneur en CO<sub>2</sub>.

5 On peut envisager de mettre en œuvre d'autres procédés de conversion aux hautes températures, tels que la gazéification ou le craquage d'hydrocarbures et plus généralement tout procédé dont une partie de la charge ou des produits de réaction sont consommés pour l'apport de chaleur dans la zone réactionnelle ou pour l'apport externe de chaleur par brûleur.

10 Par ailleurs, bien que non représenté, on peut munir avantageusement le volet 23 de réacteur d'une ou plus cellules photovoltaïques (PV), le cas échéant avec leur système de concentration ou de haute concentration. Ainsi, on peut récupérer la part de l'énergie solaire concentrée que l'on n'utilise pas sous forme de chaleur dans le procédé de conversion au sein du réacteur : cette part d'énergie solaire est ainsi transformée en électricité par la(les) cellule(s) PV.

15 Dans les réacteurs solaires 2 montrés en figures 4 et 5, au lieu d'avoir une seule ouverture 21, on peut envisager d'en avoir plusieurs, notamment si la puissance thermique requise par le procédé mis en œuvre est supérieure.

On peut envisager une combinaison entre les trois solutions représentées respectivement aux figures 3, 4 et 5.

20

### REFERENCES CITEES

[1]: Steinfeld, R. Palumbo, « *Solar thermochemical process technology* », Encyclopedia of physical science & technologie, R. A. Meyers Ed., Academic Press, 15, 237-256, 2001.

5 [2] :C. Agrafiotis, H.v. Storch, M. Roeb, C. Sattler, « *Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production* »-A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, 2014, 656-682.

[3] : M. Puig-Arnavat, E.A. Tora, J.C. Bruno, A. Coronas, « *State of the art on reactors design for solar gasification of carbonaceous feedstock* », Solar Energy, 97, 2013,  
10 67-84.

[4] : A. Meier, E. Bonaldi, G. M. Cella, W. Lipinski and D. Wuillemin, « *Solar chemical reactor technology for industrial production of lime* Solar Energy », 80(10), 2006, 1355-1362.

[5] : R. Xu, T.F. Wiesner, « *Dynamic model of a solar thermochemical water-splitting reactor with integrated energy collection and storage* », International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2012, 2210-2223.  
15

[6] A. Menon, N. Ozalp, « *Optical Analysis of Variable Aperture Mechanism for a Solar Reactor* », World Academy of Science, Engineering and Technology, 59, 2011, 2067-2071.

[7] P. Guo, P.J. Ashman, P.J. van Eyk, G.J. Nathan, « *Hybrid solar gasification of biomass in a dual fluidized bed reactor for the polygeneration of liquid fuels and electricity* », Chemeca 2013, Brisbane (Australia).  
20

## REVENDICATIONS

1. Procédé de conversion thermochimique d'une charge carbonée en produits de réaction, mis en œuvre dans un réacteur dont l'enceinte comprend au moins une zone réactionnelle, au moins une ouverture par laquelle un rayonnement solaire est susceptible  
5 d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle (s),

le procédé comprenant les étapes suivantes :

a/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture est supérieure à une première valeur prédéterminée, mise en œuvre d'une réaction endothermique de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de  
10 chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée au moins en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

b/ lorsque la quantité d'énergie solaire reçue par l'ouverture, est inférieure à la première valeur déterminée, mise en œuvre d'au moins une réaction de conversion de la charge carbonée au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s) du même réacteur, la quantité  
15 de chaleur requise étant apportée par une autre source d'énergie que la quantité d'énergie solaire reçue

les étapes a/ et b/ étant réalisées en continu, le réacteur comprenant un obturateur (23) en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans  
20 chacune desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture,

- l'étape a/ étant réalisée avec une ouverture de l'obturateur dans une de la pluralité des positions d'ouverture, et

- l'étape b/ étant réalisée avec une fermeture de l'obturateur.

2. Procédé de conversion thermochimique selon la revendication 1, selon  
25 lequel on concentre le rayonnement solaire avant son entrée dans l'ouverture du réacteur.

3. Procédé de conversion thermochimique autotherme selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant :

- lors de l'étape a/, la mise en œuvre, simultanément d'une réaction exothermique et d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s),  
30 la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s) et en partie par la chaleur dégagée par la réaction exothermique;

- lors de l'étape b/, la mise en œuvre, simultanément des mêmes réactions exothermique et endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par la réaction exothermique.

5           4. Procédé de conversion thermochimique autotherme selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant :

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la quantité d'énergie solaire entrant dans  
10 la (les) zone(s) réactionnelle(s);

- lors de l'étape b/, la mise en œuvre, simultanément de la même réaction endothermique que celle de l'étape a/ et d'une réaction exothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par la réaction exothermique.

15           5. Procédé de conversion thermochimique autotherme selon l'une des revendications 3 ou 4, la réaction endothermique étant le vaporeformage ou le reformage à sec et, la réaction exothermique étant l'oxydation partielle ou l'oxydation partielle catalytique.

20           6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 constituant un procédé de conversion autotherme d'un hydrocarbure en gaz de synthèse.

7. Procédé de conversion thermochimique selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant :

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction  
25 endothermique étant apportée en partie par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s) et en partie par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte;

- lors de l'étape b/, la seule mise en œuvre de la même réaction endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant  
30 apportée complètement par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte.

8. Procédé de conversion thermochimique selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant :

- lors de l'étape a/, la seule mise en œuvre d'une réaction endothermique au sein de la (des) zone(s) réactionnelle(s), la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la quantité d'énergie solaire entrant dans la (les) zone(s) réactionnelle(s);

5 - lors de l'étape b/, la seule mise en œuvre de la même réaction endothermique que lors de l'étape a/, la quantité de chaleur requise par la réaction endothermique étant apportée complètement par la chaleur dégagée par une combustion dans l'enceinte.

9. Procédé de conversion thermochimique selon la revendication 8, la combustion dans l'enceinte étant une combustion d'une partie d'un produit de réaction, tel  
10 que du gaz de synthèse, ou une combustion de la charge carbonée.

10. Procédé de conversion thermochimique selon l'une des revendications 8 ou 9, la réaction endothermique étant une réaction de gazéification d'une biomasse, notamment une biomasse ligno-cellulosique, ou une réaction de craquage ou de vaporeformage.

15 11. Procédé de conversion thermochimique selon l'une des revendications 1 à 10, selon lequel on commande le déplacement de l'obturateur et le débit des réactifs au sein de la (des) zone(s) en fonction de données d'ensoleillement.

12. Procédé de conversion thermochimique selon l'une des revendications précédentes, selon lequel la réaction endothermique et, le cas échéant la réaction  
20 exothermique, est réalisée à des hautes températures, typiquement supérieures à 500°C, notamment comprises entre 500°C et 1500°C.

13. Procédé de production d'électricité, comprenant les étapes suivantes :

- mise en place d'une ou plusieurs cellules photovoltaïques (PV), le cas échéant avec leur système de concentration ou de haute concentration sur la face extérieure de  
25 l'obturateur du réacteur mettant en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 123,

- récupération de l'électricité convertie par la ou les cellules PV lorsque l'obturateur est soit dans une de ses positions d'ouverture partielle soit dans sa position de fermeture.

30 14. Centrale solaire à concentration (1, 1', 1''), de type à tour, destinée à mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 13, comprenant :

- une tour (10),

- un champ de miroirs (11), appelés héliostats, adaptés chacun pour concentrer les rayons du soleil vers un foyer situé sur la tour,

- un réacteur (2) dont l'enceinte (20) comprend au moins une zone réactionnelle (22), au moins une ouverture (21) par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle (s), et un obturateur (23) en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture,

centrale dans laquelle l'(les) ouverture(s) du réacteur est (sont) agencée(s) au foyer des héliostats.

15. Centrale solaire (1) selon la revendication 14, dans laquelle

- la tour (10) est agencée au centre du champ de miroirs (11),

- le réacteur (2) est cylindrique, l'ouverture (21) du réacteur étant réalisée sur toute la périphérie de l'enceinte (20), les zones réactionnelles étant constituées par des tubes (22) munis de catalyseur de la réaction de vaporeformage ou de reformage à sec, l'obturateur étant constitué par un volet (23) de forme annulaire adapté pour coulisser autour de l'ouverture,

- le réacteur comprend en outre au moins un brûleur (24) adapté pour la mise en œuvre d'une réaction d'oxydation partielle au sein des tubes.

20 16. Centrale solaire (1') selon la revendication 14, dans laquelle

- la tour (10) est agencée d'un côté du champ de miroirs (11),

- l'ouverture (21) du réacteur est réalisée sur une partie de la périphérie de l'enceinte (20), les zones réactionnelles étant constituées par des tubes (22) munis à la fois de catalyseur de la réaction de vaporeformage ou de reformage à sec, et de catalyseur de la réaction d'oxydation partielle catalytique.

25 17. Centrale solaire (1'') à concentration, de type à tour, destinée à mettre en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant :

- une tour (10) équipée d'un ou plusieurs miroirs (12), dits miroir(s) de réflexion,

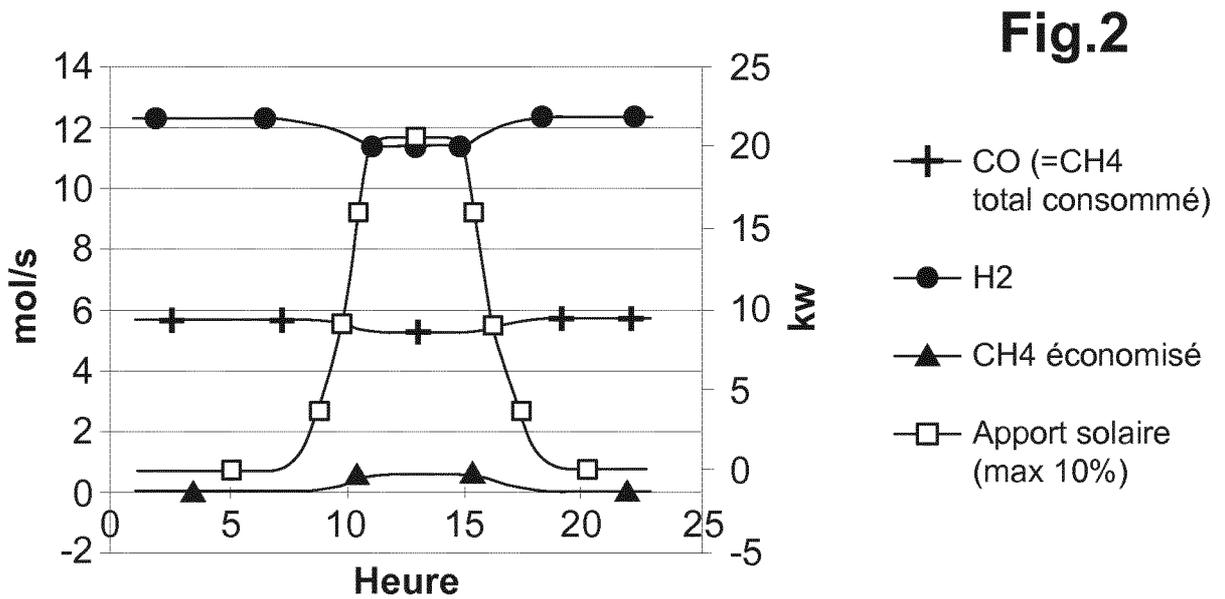
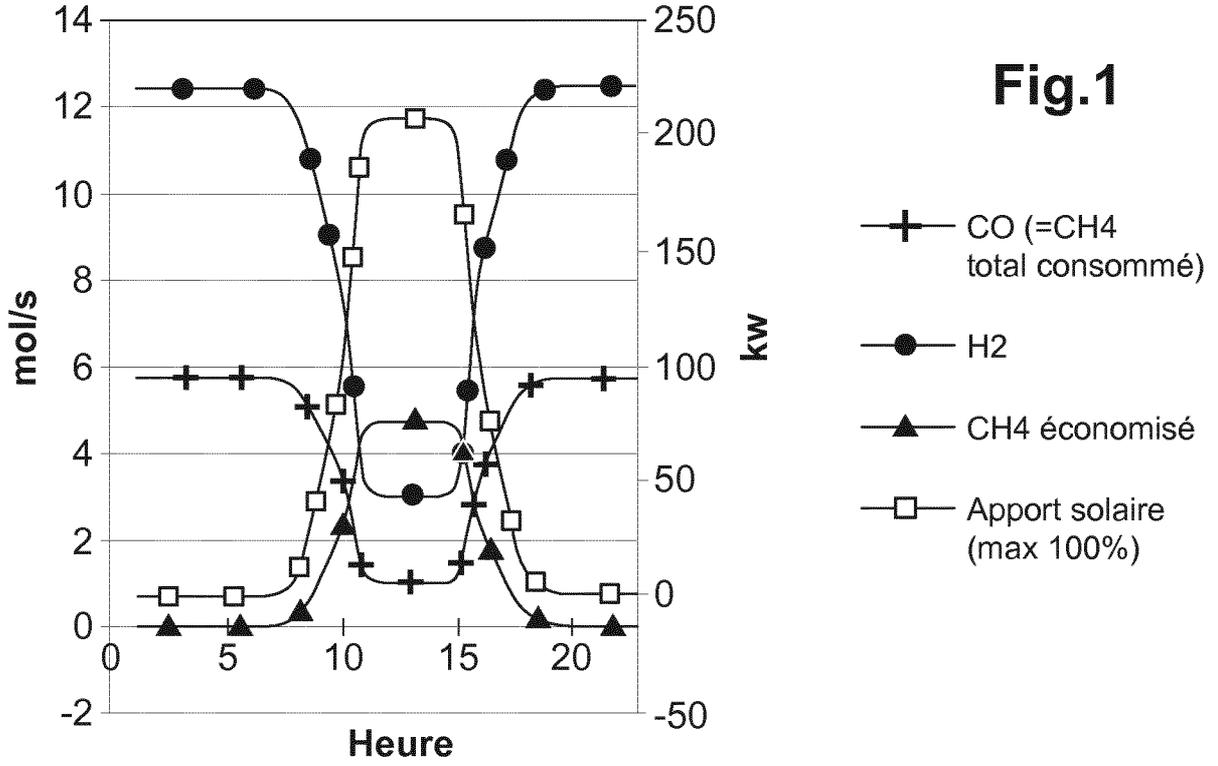
30 - un champ de miroirs (11), appelés héliostats, adaptés chacun pour concentrer les rayons du soleil vers un foyer au sein duquel est (sont) agencé(s) le(s) miroir(s) de réflexion,

- un réacteur (2) dont l'enceinte (20) comprend au moins une zone réactionnelle (22), au moins une ouverture (21) par laquelle un rayonnement solaire est susceptible d'entrer dans la(les) zone(s) réactionnelle (s), et un obturateur (23) en matériau isolant thermique, mobile entre une position de fermeture dans laquelle il ferme  
5 complètement l'ouverture et une pluralité de positions d'ouverture dans chacune desquelles il laisse dégagée au moins partiellement l'ouverture, le réacteur comprenant en outre au moins un brûleur (24) adapté pour la mise en œuvre d'une combustion autour des tubes,

centrale dans laquelle le réacteur est agencé au sol avec son (ses) ouverture(s) agencée(s) au foyer du (des) miroir(s) de réflexion.

10 18. Centrale solaire selon l'une des revendications 14 à 17, comprenant une ou plusieurs cellules photovoltaïques (PV), le cas échéant avec leur système de concentration ou de haute concentration, sur la face extérieure de l'obturateur du réacteur.

15



2/2

Fig.3

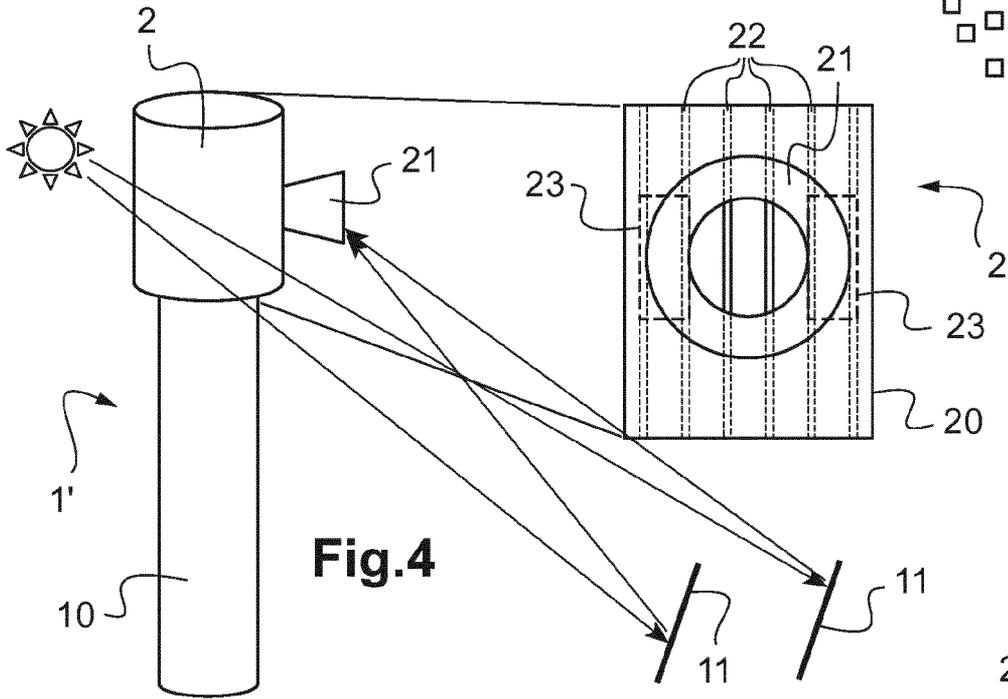
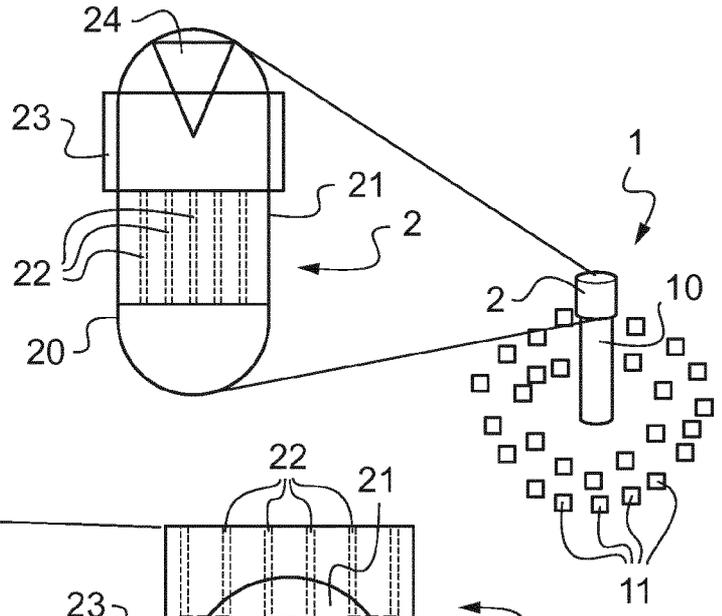
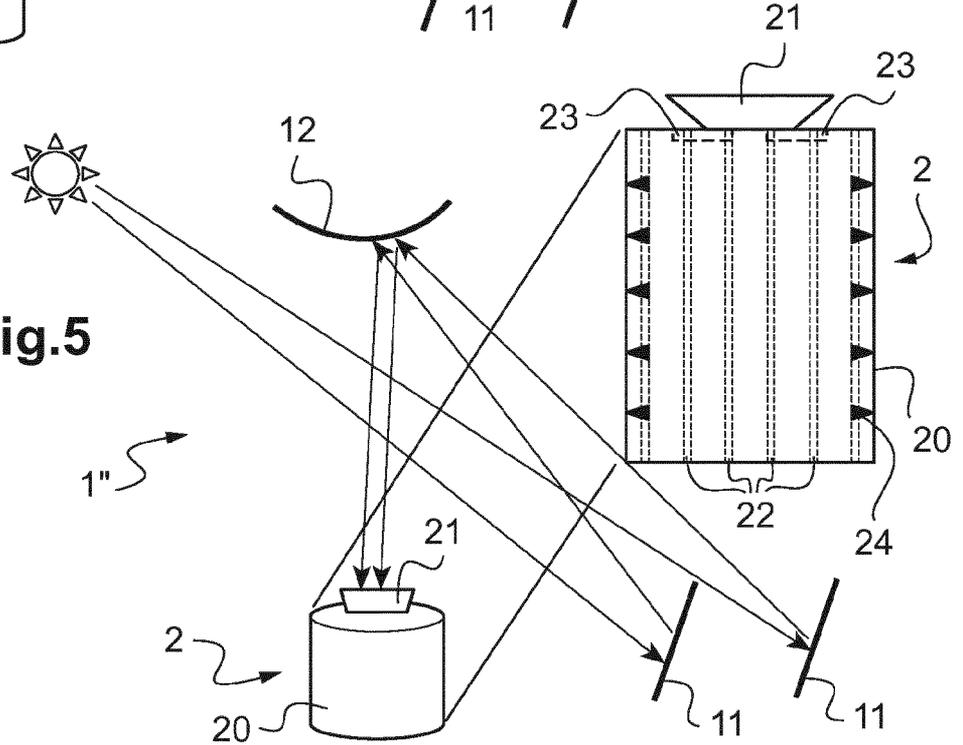


Fig.4

Fig.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/058455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B3/38 F24J2/00  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B F24J  
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.
Y	US 2012/274078 A1 (WEI WEI [US] ET AL) 1 November 2012 (2012-11-01) abstract figures 1-3 paragraphs [0017], [0018], [0020] - [0022], [0029], [0030] -----	1-6,12, 13
Y	US 4 552 741 A (MELCHIOR ECKHARD [DE]) 12 November 1985 (1985-11-12) abstract column 1, lines 27-40 column 2, lines 25-50 figure 1 ----- -/--	1,7-11, 13

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  14 June 2016	Date of mailing of the international search report  22/06/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Alvarez Rodriguez, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/058455

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/237291 A1 (SIMMONS WAYNE [US] ET AL) 23 September 2010 (2010-09-23) abstract figures 2,3,7 paragraphs [0050], [0051], [0053], [0077] -----	14-18
Y	Akanksha Menon And Nesrin Ozalp: "Optical Analysis of Variable Aperture Mechanism for a Solar Reactor", World Academy of Science, Engineering and Technology, 59, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 925-929, XP55256094, Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://citeseer.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.222.971&amp;rep=rep1&amp;type=pdf">http://citeseer.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.222.971&amp;rep=rep1&amp;type=pdf</a> [retrieved on 2016-03-08] the whole document -----	1-18
Y	CHRISTOS AGRAFIOTIS ET AL: "Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production-A review", RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS., vol. 29, 1 January 2014 (2014-01-01), pages 656-682, XP55256195, US ISSN: 1364-0321, DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.050 abstract 1. Introduction 3.1 Solar concentration means 3.2 Coupling reforming with solar energy page 670, column gauche, lines 1-20 -----	14-18
A	DE 39 33 285 A1 (STEINMUELLER GMBH L & C [DE]) 18 April 1991 (1991-04-18) the whole document -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/058455
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012274078	A1	01-11-2012	CN 102777220 A
			DE 102012103703 A1
			US 2012274078 A1
US 4552741	A	12-11-1985	DE 3337078 A1
			EP 0137467 A2
			ES 8505313 A1
			JP S6096505 A
			US 4552741 A
US 2010237291	A1	23-09-2010	AU 2010258840 A1
			AU 2010258843 A1
			AU 2010258845 A1
			AU 2010258847 A1
			AU 2010258852 A1
			AU 2010258855 A1
			AU 2010258857 A1
			CN 102405379 A
			CN 102459527 A
			CN 102459528 A
			CN 102460039 A
			US 2010237291 A1
			US 2010242352 A1
			US 2010242353 A1
			US 2010242354 A1
			US 2010243961 A1
			US 2010247387 A1
			US 2010249251 A1
			US 2010249468 A1
			US 2010303692 A1
			US 2014318013 A1
			US 2015376518 A1
			US 2016024403 A1
			WO 2010144537 A1
			WO 2010144540 A1
			WO 2010144542 A1
			WO 2010144544 A1
			WO 2010144547 A1
			WO 2010144549 A1
			WO 2010144552 A1
			WO 2010144554 A1
			WO 2010144556 A1
DE 3933285	A1	18-04-1991	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058455

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B3/38 F24J2/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B F24J		
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
Y	US 2012/274078 A1 (WEI WEI [US] ET AL) 1 novembre 2012 (2012-11-01) abrégé figures 1-3 alinéas [0017], [0018], [0020] - [0022], [0029], [0030]	1-6,12, 13
Y	US 4 552 741 A (MELCHIOR ECKHARD [DE]) 12 novembre 1985 (1985-11-12) abrégé colonne 1, lignes 27-40 colonne 2, lignes 25-50 figure 1	1,7-11, 13
	-----	
	-----	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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  14 juin 2016	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  22/06/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Alvarez Rodriguez, C	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>US 2010/237291 A1 (SIMMONS WAYNE [US] ET AL) 23 septembre 2010 (2010-09-23) abrégé figures 2,3,7 alinéas [0050], [0051], [0053], [0077] -----</p>	14-18
Y	<p>Akanksha Menon And Nesrin Ozalp: "Optical Analysis of Variable Aperture Mechanism for a Solar Reactor", World Academy of Science, Engineering and Technology, 59, 1 janvier 2011 (2011-01-01), pages 925-929, XP55256094, Extrait de l'Internet: URL:<a href="http://citeseer.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.222.971&amp;rep=rep1&amp;type=pdf">http://citeseer.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.222.971&amp;rep=rep1&amp;type=pdf</a> [extrait le 2016-03-08] le document en entier -----</p>	1-18
Y	<p>CHRISTOS AGRAFIOTIS ET AL: "Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production-A review", RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS., vol. 29, 1 janvier 2014 (2014-01-01), pages 656-682, XP55256195, US ISSN: 1364-0321, DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.050 abrégé 1. Introduction 3.1 Solar concentration means 3.2 Coupling reforming with solar energy page 670, colonne gauche, lignes 1-20 -----</p>	14-18
A	<p>DE 39 33 285 A1 (STEINMUELLER GMBH L &amp; C [DE]) 18 avril 1991 (1991-04-18) le document en entier -----</p>	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058455

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012274078	A1	01-11-2012	CN 102777220 A	14-11-2012
			DE 102012103703 A1	22-11-2012
			US 2012274078 A1	01-11-2012
-----				
US 4552741	A	12-11-1985	DE 3337078 A1	02-05-1985
			EP 0137467 A2	17-04-1985
			ES 8505313 A1	01-09-1985
			JP S6096505 A	30-05-1985
			US 4552741 A	12-11-1985
-----				
US 2010237291	A1	23-09-2010	AU 2010258840 A1	01-09-2011
			AU 2010258843 A1	01-09-2011
			AU 2010258845 A1	01-09-2011
			AU 2010258847 A1	01-09-2011
			AU 2010258852 A1	01-09-2011
			AU 2010258855 A1	01-09-2011
			AU 2010258857 A1	01-09-2011
			CN 102405379 A	04-04-2012
			CN 102459527 A	16-05-2012
			CN 102459528 A	16-05-2012
			CN 102460039 A	16-05-2012
			US 2010237291 A1	23-09-2010
			US 2010242352 A1	30-09-2010
			US 2010242353 A1	30-09-2010
			US 2010242354 A1	30-09-2010
			US 2010243961 A1	30-09-2010
			US 2010247387 A1	30-09-2010
			US 2010249251 A1	30-09-2010
			US 2010249468 A1	30-09-2010
			US 2010303692 A1	02-12-2010
			US 2014318013 A1	30-10-2014
			US 2015376518 A1	31-12-2015
			US 2016024403 A1	28-01-2016
			WO 2010144537 A1	16-12-2010
			WO 2010144540 A1	16-12-2010
			WO 2010144542 A1	16-12-2010
			WO 2010144544 A1	16-12-2010
WO 2010144547 A1	16-12-2010			
WO 2010144549 A1	16-12-2010			
WO 2010144552 A1	16-12-2010			
WO 2010144554 A1	16-12-2010			
WO 2010144556 A1	16-12-2010			
-----				
DE 3933285	A1	18-04-1991	AUCUN	
-----				