

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/104836 A1

(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2013 (18.07.2013)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C10J 3/72 (2006.01) *C10J 3/48* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000473
- (22) Date de dépôt international :
20 novembre 2012 (20.11.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
12/00.085 11 janvier 2012 (11.01.2012) FR
- (71) Déposants : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). TOTAL SA [FR/FR]; Tour Coupole, 2, place Jean Millier La défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs : YAZDANPANAH, Mahdi; 31, rue Maryse Bastie, F-69008 Lyon (FR). FORRET, Ann; L-D Combechevre, F-69420 Longes (FR). GAUTHIER, Thierry; 4, Lot de la Cote, F-69530 Brignais (FR).
- (74) Mandataire : NGUYEN, Jean-Paul; IFP Energies Nouvelles, 1 et 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : INTEGRATED METHOD FOR THE CHEMICAL-LOOPING GASIFICATION AND INDIRECT COMBUSTION OF SOLID HYDROCARBON FEEDSTOCKS

(54) Titre : PROCÉDÉ INTEGRE DE GAZEIFICATION ET COMBUSTION INDIRECTE DE CHARGES HYDROCARBONNEES SOLIDES EN BOUCLE CHIMIQUE

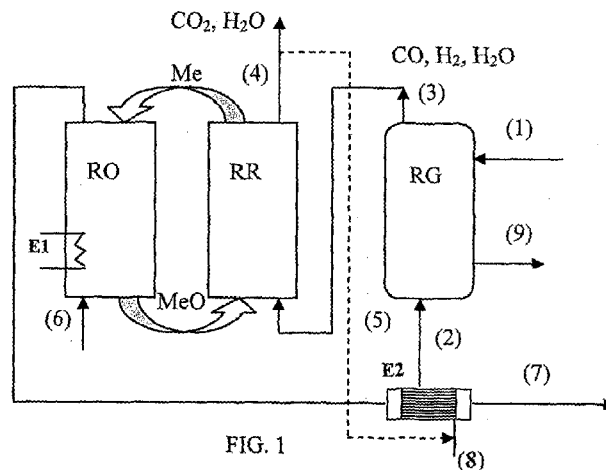


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to an integrated method for the chemical-looping gasification and indirect combustion of a solid hydrocarbon feedstock, in which: the solid hydrocarbon feedstock (1) is brought into contact with water (2) in a gasification reaction zone (RG) in order to eliminate ash (9) and to produce a gaseous effluent (3) comprising synthesis gas and water; the reduction reaction zone (RR) of an oxidation-reduction chemical loop is supplied with at least one part of the gaseous effluent (3) produced in the gasification reaction zone in order to produce a CO₂- and H₂O-concentrated gaseous effluent (4); the oxygen-carrying solid particles from the reduction reaction zone (RR) of the chemical loop are reoxidised in the oxidation reaction zone (RO) using an oxidising gas (6) and the flue gas (7) is removed. The invention also relates to a facility that can be used to carry out the aforementioned integrated method.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/104836 A1



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

Publiée :

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

L'invention concerne un procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique d'une charge hydrocarbonée solide dans lequel : - on met en contact la charge hydrocarbonée solide (1) avec de l'eau (2) dans une zone réactionnelle de gazéification RG pour évacuer des cendres (9) et produire un effluent gazeux (3) comprenant du gaz de synthèse et de l'eau; - on alimente la zone réactionnelle de réduction RR d'une boucle chimique d'oxydo-réduction par au moins une partie de l'effluent gazeux (3) produit dans la zone réactionnelle de gazéification pour produire un effluent gazeux (4) concentré en CO₂ et H₂O, - on réoxyde les particules de solide porteur d'oxygène issues de la zone réactionnelle de réduction RR de la boucle chimique dans la zone réactionnelle d'oxydation RO au moyen d'un gaz oxydant (6) et on évacue des fumées (7). L'invention concerne également une installation permettant de mettre en œuvre ledit procédé intégré.

PROCÉDÉ INTEGRE DE GAZEIFICATION ET COMBUSTION INDIRECTE DE CHARGES HYDROCARBONEES SOLIDES EN BOUCLE CHIMIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé intégré de gazéification et combustion indirecte d'hydrocarbures solides par oxydo-réduction en boucle chimique, pour la production de chaleur et/ou la production de gaz de synthèse CO + H₂.

Terminologie

Procédé de Chemical Looping Combustion ou CLC : Dans la suite du texte, on entend par procédé CLC (Chemical Looping Combustion) un procédé d'oxydo-réduction en boucle sur masse active. Il convient de noter que, de manière générale, les termes oxydation et réduction sont utilisés en relation avec l'état respectivement oxydé ou réduit de la masse active. Le réacteur d'oxydation est celui dans lequel la masse oxydo-réductrice est oxydée et le réacteur de réduction est le réacteur dans lequel la masse oxydo-réductrice est réduite.

Art antérieur

Dans un contexte de demande énergétique mondiale croissante, la capture du dioxyde de carbone en vue de sa séquestration est devenue une nécessité incontournable afin de limiter l'émission de gaz à effet de serre préjudiciable à l'environnement. Le procédé d'oxydo-réduction en boucle sur masse active, ou Chemical Looping Combustion (CLC) dans la terminologie anglo-saxonne, permet de produire de l'énergie à partir de combustibles hydrocarbonés tout en facilitant la capture du dioxyde de carbone émis lors de la combustion.

Un transporteur d'oxygène (oxyde métallique) est utilisé pour le transfert de l'oxygène en continu du "réacteur air" ou "réacteur d'oxydation" (RO) vers le "réacteur fuel" ou "réacteur de combustion" ou "réacteur de réduction" (RR) où

l'oxygène est apporté au combustible. Ainsi, le contact direct entre l'air et le combustible est évité. Le gaz résultant est riche en CO_2 et n'est pas dilué avec de l'azote. Il peut ainsi être, après simple condensation de l'eau produite, comprimé et stocké. Le transporteur d'oxygène réduit (Me) est ensuite transporté vers le réacteur air afin d'être ré-oxydé (en MeO), formant ainsi une boucle chimique. Les combustibles solides, ayant un rapport élevé de carbone sur hydrogène, produisent une quantité élevée de gaz à effet de serre. Ainsi, la combustion des combustibles solides est une application particulièrement intéressante pour le procédé CLC. Diverses configurations CLC ont déjà été développées et testées à l'échelle laboratoire pour la combustion des solides. Cependant, des travaux de recherche supplémentaires sont nécessaires pour garantir la faisabilité du procédé. Les défis technologiques les plus importants pour le procédé CLC avec charge solide concernent la séparation solide - solide (transporteur d'oxygène - combustible solide imbrûlé) ainsi que l'opération du procédé à pression élevée.

Description de l'invention

Afin de pallier les inconvénients précités, un nouveau système est proposé afin de brûler (et/ou gazéifier) un combustible solide sans contact direct entre le transporteur d'oxygène et le combustible.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique d'une charge hydrocarbonée solide dans lequel :

- on met en contact la charge hydrocarbonée solide (1) avec de l'eau (2) dans une zone réactionnelle de gazéification RG afin d'évacuer des cendres (9) et de produire un effluent gazeux (3) comprenant du gaz de synthèse : CO , H_2 et de l'eau H_2O ;
- on alimente la zone réactionnelle de réduction RR d'une boucle chimique d'oxydo-réduction, dans laquelle circulent des particules de solide porteur d'oxygène Me/MeO, par au moins une partie de l'effluent gazeux (3) produit dans la zone réactionnelle de gazéification pour produire un effluent gazeux (4) concentré en CO_2 et H_2O ,

- on réoxyde les particules de solide porteur d'oxygène issues de la zone réactionnelle de réduction RR de la boucle chimique dans la zone réactionnelle d'oxydation RO au moyen d'un gaz oxydant (6) et on évacue des fumées (7).

De manière préférée, on recycle une partie (5) de l'effluent concentré en CO₂ et H₂O produit dans la zone de réduction RR pour alimenter en oxygène la zone réactionnelle de gazéification RG.

Dans un mode de réalisation, on alimente la zone réactionnelle de réduction RR par la totalité de l'effluent gazeux (3) produit dans la zone réactionnelle de gazéification RG, afin de produire de la chaleur qui est récupérée au niveau de la zone réactionnelle d'oxydation RO ou sur les lignes de transport des effluents gazeux.

Dans un autre mode de réalisation, on alimente la zone réactionnelle de réduction RR par une partie (3a) de l'effluent gazeux produit dans la zone réactionnelle de gazéification RG en quantité suffisante pour produire l'énergie nécessaire à la réaction de gazéification, l'autre partie (3b) permettant de produire du gaz de synthèse CO + H₂.

De préférence, la charge hydrocarbonée solide est choisie parmi le charbon, les catalyseurs cokés du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) ou les cokes produits par le procédé flexicoker.

L'invention concerne également une installation de gazéification et combustion en boucle chimique comprenant :

- une zone réactionnelle de gazéification RG alimentée par une charge hydrocarbonée solide (1) et de l'eau (2) et comprenant une conduite de sortie d'un effluent gazeux comprenant du gaz de synthèse et de l'eau (3) et une conduite de sortie des cendres produites (9);
- une boucle chimique de combustion comprenant une zone réactionnelle de réduction RR et une zone réactionnelle d'oxydation RO,

ladite zone réactionnelle de réduction RR étant alimentée par au moins une partie de l'effluent gazeux (3) issu de la zone de gazéification RG et par une

conduite de transport des particules de solide porteur d'oxygène (MeO) issues de ladite zone d'oxydation RO, et comprenant une conduite de sortie d'un effluent gazeux (4) comprenant du CO₂ et H₂O ;

et ladite zone réactionnelle d'oxydation RO étant alimentée par un gaz oxydant (6) et par une conduite de transport des particules de solide porteur d'oxygènes réduites (Me) issues de la zone réactionnelle de réduction, et comprenant une conduite de transport pour évacuer les fumées (7).

L'installation peut comprendre une conduite de transport d'une partie (5) de l'effluent gazeux comprenant du CO₂ et H₂O (4) vers l'alimentation de la zone de gazéification RG.

Dans un mode de réalisation, l'installation peut également comprendre au moins un échangeur de chaleur dans la zone d'oxydation RO (E1) et/ou sur la conduite de transport des fumées (7) (E2).

Dans un autre mode de réalisation, la conduite de sortie de l'effluent gazeux (3) se divise en deux conduites permettant l'alimentation de la zone de réduction RR en gaz de synthèse pour la combustion (3a) et l'évacuation du gaz de synthèse produit (3b).

Description détaillée de l'invention

Gazéification du combustible solide

La réaction de gazéification de la charge hydrocarbonée solide se déroule dans la zone réactionnelle de gazéification, en présence de vapeur d'eau et éventuellement de CO₂ (dans le cas où l'on recycle une partie de la fumée sortie du réacteur de combustion RR vers l'alimentation de la zone de gazéification RG). L'eau introduite dans la zone de gazéification peut être vaporisée et/ou sous pression.

Dans les conditions opératoires du procédé selon l'invention, à savoir une température avantageusement comprise entre 800 et 1100 °C, une pression avantageusement comprise entre 1 et 20 bars, un rapport H₂O/ charge avantageusement compris entre 7 et 10, la gazéification est complète, de telle sorte que sont produits uniquement du gaz de synthèse CO + H₂ et de l'eau

résiduelle. En sortie de la zone de gazéification, on récupère également les cendres produites par la gazéification de la charge hydrocarbonée solide.

La réaction de gazéification est endothermique, l'énergie nécessaire est fournie au moins en partie par la combustion exothermique de tout ou partie du gaz de synthèse produit dans la boucle chimique.

Lorsque tout le gaz de synthèse produit est envoyé dans la zone de combustion de la boucle chimique, l'énergie fournie par la combustion du gaz de synthèse est excédentaire par rapport aux besoins de la réaction de gazéification. Il est alors possible de récupérer l'énergie excédentaire sous forme de chaleur, au moyen d'un ou plusieurs échangeurs placés dans la zone d'oxydation ou sur les lignes de transport de gaz.

Lorsqu'une partie seulement du gaz de synthèse est envoyée dans la zone de combustion de la boucle chimique, l'énergie fournie par la combustion du gaz de synthèse est de préférence uniquement utilisée pour répondre aux besoins de la réaction de gazéification. Dans ce cas, afin de permettre de maximiser la production du gaz de synthèse en sortie de procédé, il convient d'envoyer dans la zone de combustion RR une partie du gaz de synthèse en quantité strictement nécessaire pour obtenir l'énergie nécessaire à la gazéification.

Réaction de combustion du gaz de synthèse en boucle chimique

Le procédé CLC consiste à mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction d'une masse active pour décomposer la réaction de combustion en deux réactions successives. Une première réaction d'oxydation de la masse active, avec de l'air ou un gaz jouant le rôle de comburant, permet d'oxyder la masse active.

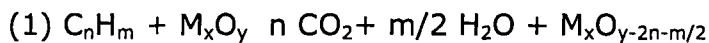
Une seconde réaction de réduction de la masse active ainsi oxydée à l'aide d'un gaz réducteur permet ensuite d'obtenir une masse active réutilisable ainsi qu'un mélange gazeux comprenant essentiellement du dioxyde de carbone et de l'eau, voire du gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du monoxyde d'azote. Cette technique permet donc d'isoler le dioxyde de carbone ou le gaz de synthèse dans un mélange gazeux pratiquement dépourvu d'oxygène et d'azote.

La combustion étant globalement exothermique, il est possible de produire de l'énergie à partir de ce procédé, sous la forme de vapeur ou d'électricité, en disposant des surfaces d'échange dans la boucle de circulation de la masse active ou sur les effluents gazeux en aval des réactions de combustion ou d'oxydation.

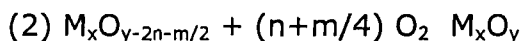
Le brevet US 5 447 024 décrit un procédé de combustion en boucle chimique comprenant un premier réacteur de réduction d'une masse active à l'aide d'un gaz réducteur et un second réacteur d'oxydation permettant de restaurer la masse active dans son état oxydé par une réaction d'oxydation avec de l'air humide. La technologie du lit fluidisé circulant est utilisée pour permettre le passage continu de la masse active de son état oxydé à son état réduit.

La masse active, passant alternativement de sa forme oxydée à sa forme réduite et inversement, décrit un cycle d'oxydo-réduction.

Ainsi, dans le réacteur de réduction, la masse active (M_xO_y) est tout d'abord réduite à l'état $M_xO_{y-2n-m/2}$, par l'intermédiaire d'un hydrocarbure C_nH_m (ici le gaz de synthèse) qui est corrélativement oxydé en CO_2 et H_2O , selon la réaction (1), ou éventuellement en mélange $CO + H_2$ selon les proportions utilisées.



Dans le réacteur d'oxydation, la masse active est restaurée à son état oxydé (M_xO_y) au contact de l'air selon la réaction (2), avant de retourner vers le premier réacteur.



Dans les équations ci-dessus, M représente un métal.

L'efficacité du procédé de combustion en boucle chimique (CLC) en lit fluidisé circulant repose dans une large mesure sur les propriétés physico-chimiques de la masse active d'oxydo-réduction.

L'installation de combustion en boucle chimique d'oxydo-réduction comprend une zone réactionnelle d'oxydation et une zone réactionnelle de réduction.

Le solide porteur d'oxygène est oxydé dans une zone d'oxydation comprenant au moins un lit fluidisé à une température généralement comprise entre 700 et 1200°C, préférentiellement entre 800 et 1000°C. Il est ensuite transféré dans une zone de réduction comprenant au moins un réacteur en lit fluidisé où il est

mis en contact avec le combustible (ici le gaz de synthèse) à une température généralement comprise entre 700 et 1200°C, préférentiellement entre 800 et 1000°C. Le temps de contact varie typiquement entre 10 secondes et 10 minutes, de préférence entre 1 et 5 minutes. Le ratio entre la quantité de masse active en circulation et la quantité d'oxygène à transférer entre les deux zones réactionnelles est avantageusement compris entre 20 et 100.

Dans le cadre du procédé intégré selon l'invention, la combustion du gaz de synthèse dans la zone de réduction RR est totale, le flux de gaz en sortie du réacteur de réduction est composé essentiellement de CO₂ et de vapeur d'eau. Un flux de CO₂ prêt à être séquestré est ensuite obtenu par condensation de la vapeur d'eau. La production d'énergie est intégrée au procédé de combustion en boucle chimique CLC au moyen d'un échange de chaleur dans la zone réactionnelle et sur les fumées de la zone d'oxydation qui sont refroidies.

Liste des figures

Figure 1 : La figure 1 représente le schéma du procédé intégré selon l'invention avec gazéification du combustible solide, puis combustion en boucle chimique du gaz de synthèse produit, dans son application pour la production de chaleur.

Figure 2 : La figure 2 représente le schéma du procédé intégré selon l'invention avec gazéification du combustible solide, puis combustion en boucle chimique d'une partie du gaz de synthèse produit, afin de fournir l'énergie nécessaire à la gazéification de la charge, dans son application pour la production de gaz de synthèse.

Figure 3 : La figure 3 illustre l'exemple et représente les résultats d'équilibre thermodynamique de 90% de H₂O et 10% Carbone simulés avec le logiciel CHEMKIN™.

Description des figures

Le système permettant de mettre en œuvre le procédé intégré de gazéification et combustion en boucle chimique selon l'invention est composé de trois réacteurs principaux : réacteur de gazéification RG, réacteur de réduction RR, réacteur d'oxydation RO.

Description de la figure 1 : La figure 1 illustre le procédé selon l'invention avec combustion indirecte de charge hydrocarbonée solide pour la production de chaleur.

Dans un premier temps, le combustible solide (1) est gazéifié en présence de vapeur d'eau (2) dans le réacteur de gazéification RG. L'effluent obtenu (CO+H₂) comprenant du gaz de synthèse CO + H₂ (3) est ensuite transporté vers le réacteur de réduction RR où le gaz est brûlé en contact du transporteur d'oxygène (Me/MeO) qui circule dans la boucle chimique sous forme de particules. Le gaz de combustion (4) sortant du réacteur de réduction RR contient essentiellement du CO₂ et de l'H₂O. Ainsi, le CO₂ peut être facilement séparé en condensant la vapeur d'eau. Une fraction de cet effluent gazeux comprenant essentiellement du CO₂ et de l'H₂O (5) peut être injectée dans le réacteur de gazéification RG afin de maintenir la température ou apporter de l'oxygène pour gazéifier le combustible. Le transporteur d'oxygène à l'état réduit Me est alors transporté vers le réacteur d'oxydation RO où il est ré-oxydé en contact avec l'air introduit comme gaz oxydant (6). La différence de degré d'oxydation entre le transporteur d'oxygène à l'état réduit (Me) en sortie du RR et le transporteur d'oxygène à l'état oxydé (MeO) en sortie du RO est de ΔX .

Un échangeur de chaleur E présent dans le réacteur d'oxydation (E1) ou sur une ligne de transport des fumées (E2) issues de la zone d'oxydation RO permet de récupérer de l'énergie sous forme de chaleur.

Dans un mode de réalisation préféré, les fumées issues de la zone d'oxydation RO (7) peuvent être refroidies dans l'échangeur E2 par échange de chaleur avec de l'eau sous forme liquide (8) afin d'alimenter le réacteur de gazéification avec de l'eau (2) sous forme vapeur, et/ou sous pression. Ceci présente également l'avantage d'évacuer de l'installation des fumées refroidies (7). Les cendres (9) sont également évacuées de l'installation depuis la zone de gazéification RG.

Description de la figure 2 : La figure 2 illustre le procédé intégré selon l'invention avec gazéification de la charge hydrocarbonée solide permettant à la fois la production de gaz de synthèse CO + H₂ et la production de la chaleur nécessaire à la réaction de gazéification. Le schéma du système de gazéification et

combustion indirecte dans son application pour la production de gaz de synthèse est présenté sur la figure 2. Ce système est similaire à la configuration du procédé de combustion présenté précédemment, avec une modification au niveau de la sortie du gaz (3) du réacteur de gazéification RG. Dans ce schéma, seule une fraction du gaz de synthèse (3a) produit dans le RG est transportée vers le réacteur de combustion RR pour produire la chaleur nécessaire à la gazéification. L'autre partie du gaz de synthèse (3b) est considérée comme produit du procédé et est évacuée de l'installation. La vapeur d'eau dans le gaz de synthèse peut être ultérieurement condensée afin d'améliorer la valeur calorifique du gaz.

Le procédé peut donc être utilisé pour la production de gaz de synthèse. Ce gaz de synthèse peut être utilisé comme charge d'autres procédés de transformation chimique, par exemple le procédé Fischer Tropsch permettant de produire à partir de gaz de synthèse des hydrocarbures liquides à chaînes hydrocarbonées longues utilisables ensuite comme bases carburants.

Avantages du procédé selon l'invention

Les avantages du procédé selon l'invention sont nombreux.

Puisqu'il n'y a pas de contact direct entre le transporteur d'oxygène et le combustible (qui est préalablement gazéifié), le dispositif permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention peut être facilement adapté à des procédés de combustion déjà existants en remplaçant l'entrée d'air par de la vapeur d'eau et du CO₂.

Le procédé intégré selon l'invention rend superflue une séparation solide - solide (transporteur d'oxygène - combustible solide imbrûlé), puisque le combustible n'est mis en contact avec les particules de transporteur d'oxygène qu'une fois gazéifié, séparation qui était nécessaire jusqu'alors dans les procédés publiés de CLC pour charges solides.

Le procédé selon l'invention, dans ses deux modes de réalisation, peut fonctionner avec une pression élevée dans le réacteur de gazéification RG, tandis que les réacteurs RO et RR fonctionnent à pression atmosphérique. Ceci permet notamment de produire du gaz de synthèse à haute pression (pour le procédé Fischer-Tropsch par exemple). Par ailleurs, puisque les zones réactionnelles RO

et RR fonctionnent à pression atmosphérique, le procédé intégré selon l'invention permet une baisse de coût de l'opération et des matériaux de construction des réacteurs RO et RR. Enfin on minimise les fuites du combustible vers les réacteurs RO et RR ainsi que la perte du transporteur d'oxygène vers le réacteur de gazéification RG.

La gazéification étant réalisée sous vapeur d'eau et non sous air (absence d'azote), le gaz de synthèse obtenu présente une valeur calorifique élevée.

La gazéification étant réalisée sous vapeur d'eau et non sous air (absence d'azote), la production des oxydes d'azote est minimisée.

La limite principale de ces procédés est l'apport de chaleur vers le réacteur de gazéification, car les gaz ont une capacité thermique limitée. Dans un mode de réalisation préféré, on injecte de la vapeur d'eau surchauffée (par exemple à une température avantageusement proche de 1000°C). Il doit être noté que grâce à l'injection de vapeur d'eau (et éventuellement de CO₂ issu des fumées issues de la zone de réduction), il y a 2 à 5 fois plus d'oxygène amené au réacteur de gazéification par rapport au cas où de l'air seul est injecté directement dans le réacteur. Cette différence est liée au fait que l'on remplace l'azote de l'air par H₂O ou CO₂.

La gazéification peut être conduite à pression atmosphérique ou sous pression. Dans le cas d'opération de la gazéification sous pression (par exemple à des pressions comprises entre 5 et 50 bars, préférentiellement comprises entre 20 et 40 bars), la vapeur d'eau nécessaire à la gazéification résulte d'un cycle vapeur alimenté au moins partiellement par de l'eau résultant des fumées du réacteur de réduction dans lequel la chaleur requise pour préchauffer et pressuriser la vapeur est récupérée par échange sur les fumées du réacteur d'oxydation (RO).

Différents types de réacteurs peuvent être mis en œuvre dans les différentes zones réactionnelles RG, RO et RR du procédé selon l'invention. Le réacteur de gazéification RG peut notamment être une chaudière à lit fluidisé circulant ou un lit fluidisé bouillonnant. Le choix technologique du type de réacteurs d'oxydation RO et de combustion RR est également large. Il peut s'agir de lit fluidisé bouillonnant ou de lit circulant.

Les charges hydrocarbonées solides utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent être choisies parmi tous les types de combustibles hydrocarbonés

solides, notamment du charbon, de la biomasse, des catalyseurs cokés du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) ou des cokes produits par le procédé flexicoker, pris seuls ou en mélange.

Les charges hydrocarbonées sont introduites dans le réacteur de gazéification RG sous la forme d'un solide dispersé, de diamètre moyen généralement compris entre 10 microns et 5 mm, préférentiellement compris entre 50 microns et 1 mm environ.

L'efficacité du procédé de combustion en boucle chimique CLC en lit fluidisé circulant repose dans une large mesure sur les propriétés physico-chimiques de la masse active d'oxydo-réduction. La réactivité du ou des couples oxydo-réducteurs mis en jeu ainsi que la capacité de transfert d'oxygène associée sont des paramètres qui influent sur le dimensionnement des réacteurs R0 et RR, sur les vitesses de circulation des particules. La durée de vie des particules quant à elle dépend de la résistance mécanique des particules ainsi que de leur stabilité chimique. Afin d'obtenir des particules utilisables pour ce procédé, les particules mises en jeu sont généralement composées d'un couple ou d'un ensemble de couples oxydo-réducteurs choisi parmi CuO/Cu, Cu₂O/Cu, NiO/Ni, Fe₂O₃/Fe₃O₄, FeO/Fe, Fe₃O₄/FeO, MnO₂/Mn₂O₃, Mn₂O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO, MnO/Mn, Co₃O₄/CoO, CoO/Co, et d'un liant apportant la stabilité physico-chimique nécessaire. Il est possible d'utiliser des minerais synthétiques ou naturels.

Les grosses particules sont plus difficiles à transporter et nécessitent des vitesses de transport importantes. Pour limiter les vitesses de transport dans les lignes de transfert et à l'intérieur des réacteurs, et donc limiter les pertes de charges dans le procédé ainsi que les phénomènes d'abrasion et d'érosion, il est donc préférable de limiter la taille des particules de matériau transporteur d'oxygène à une valeur maximum voisine de 500 microns.

De manière préférée, le matériau transporteur d'oxygène introduit dans l'installation de combustion en boucle chimique a donc une granulométrie telle que plus de 90% des particules ont une taille comprise entre 100 et 500 microns.

De manière plus préférée, le matériau introduit dans l'installation a une granulométrie telle que plus de 90% des particules ont un diamètre de particules compris entre 150 et 300 microns.

De manière encore plus préférée, le matériau introduit dans l'installation a une granulométrie telle que plus de 95% des particules ont un diamètre compris entre 150 et 300 microns.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement être intégré dans une raffinerie.

Exemple :

Dans l'exemple qui suit, le réacteur principal est le réacteur de gazéification (RG). La Figure 3 montre les concentrations (X_{eq}) d'équilibre thermodynamique des gaz dans le réacteur RG. Ces résultats illustrent bien qu'à l'état d'équilibre, presque tout le carbone injecté est converti en CO_2 . La concentration de CO est très faible à environ 600°C, mais augmente avec la température. Ce graphique ainsi que le bilan matière sont utilisés pour calculer les différentes teneurs en gaz à la sortie du réacteur RG.

A cet effet, les résultats d'équilibre thermodynamique de 90% de H_2O et 10% de carbone ont été simulés avec le logiciel CHEMKIN™.

Un modèle d'ordre zéro en régime stationnaire a été développé pour étudier la faisabilité de ce système. Le charbon est injecté dans le lit avec un débit de 3 kg/h. Les propriétés du charbon injecté sont présentées dans le tableau 1. La gazéification a été réalisée avec de la vapeur d'eau surchauffée à 1000 °C et un débit massique de 27 kg/s (équivalent au débit stœchiométrique d'air nécessaire pour assurer la combustion complète). Les propriétés du gaz de synthèse à la sortie du réacteur RG sont présentées dans le tableau 2. Les concentrations sont calculées sur la base thermodynamique et le bilan matière. La température de sortie de réacteur RG est de 600 °C et la température moyenne du réacteur RG est de 800 °C.

Composants	% poids	% poids (hors eau, cendres)
Carbone (C)	64%	72%
Hydrogène (H)	5%	6%
Azote (N)	1%	1%
Soufre total (S)	1%	1%
Oxygène (O)	18%	20%
Cendres	12%	

Tableau 1 : Propriétés (analyse ultime) du charbon utilisé pour le cas d'étude, avec LHV = 28 MJ/kg.

Composants	% poids	Débit (kg/s)	Débit (mol/s)	Concentration (mol%)	Concentration (hors eau, mol%)
CO ₂	13.0%	3.95	0.141	8%	28%
H ₂ O	81.4%	22.93	1.273	71%	
CO	1.8%	0.51	0.018	1%	4%
H ₂	2.5%	0.70	0.347	19%	68%
CH ₄	0.0%	0.00	0.000	0%	0%
N ₂	0.1%	0.03	0.001	0%	0%
SO ₂	0.2%	0.04	0.0007	0%	0%

Tableau 2 : concentrations des différents gaz à la sortie du réacteur de gazéification RG.

Le gaz de synthèse produit dans le réacteur de gazéification RG peut être envoyé en tout ou partie vers le réacteur de combustion afin de produire de l'énergie.

Dans le cas de production de gaz de synthèse, seule une partie du gaz nécessaire pour maintenir le bilan énergétique global est envoyée vers le

réacteur de combustion RR. Dans le présent exemple, la fraction minimale nécessaire à envoyer vers le réacteur de combustion est de 53%. Ce système peut donc délivrer 47% de gaz de synthèse comme produit.

Dans le cas de production de chaleur, lors de la combustion, tout le gaz de synthèse est brûlé dans le réacteur de réduction RR afin de produire de l'énergie.

REVENDEICATIONS

1. Procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique d'une charge hydrocarbonée solide dans lequel :

- on met en contact la charge hydrocarbonée solide (1) avec de l'eau (2) dans une zone réactionnelle de gazéification RG afin d'évacuer des cendres (9) et de produire un effluent gazeux (3) comprenant du gaz de synthèse : CO, H₂ et de l'eau H₂O ;
- on alimente la zone réactionnelle de réduction RR d'une boucle chimique d'oxydo-réduction, dans laquelle circulent des particules de solide porteur d'oxygène Me/MeO, par au moins une partie de l'effluent gazeux (3) produit dans la zone réactionnelle de gazéification pour produire un effluent gazeux (4) concentré en CO₂ et H₂O,
- on réoxyde les particules de solide porteur d'oxygène issues de la zone réactionnelle de réduction RR de la boucle chimique dans la zone réactionnelle d'oxydation RO au moyen d'un gaz oxydant (6) et on évacue des fumées (7).

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on recycle une partie (5) de l'effluent concentré en CO₂ et H₂O produit dans la zone de réduction RR pour alimenter en oxygène la zone réactionnelle de gazéification RG.

3. Procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on alimente la zone réactionnelle de réduction RR par la totalité de l'effluent gazeux (3) produit dans la zone réactionnelle de gazéification RG, afin de produire de la chaleur qui est récupérée au niveau de la zone réactionnelle d'oxydation RO ou sur les lignes de transport des effluents gazeux.

4. Procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on alimente la zone réactionnelle de réduction RR par une partie (3a) de l'effluent gazeux produit dans la zone réactionnelle de gazéification RG en quantité suffisante pour produire l'énergie

nécessaire à la réaction de gazéification, l'autre partie (3b) permettant de produire du gaz de synthèse CO + H₂.

5. Procédé intégré de gazéification et combustion indirecte en boucle chimique selon l'une des revendications précédentes dans lequel la charge hydrocarbonée solide est choisie parmi le charbon, les catalyseurs cokés du procédé de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) ou les cokes produits par le procédé flexicoker.

6. Installation de gazéification et combustion en boucle chimique comprenant :
- une zone réactionnelle de gazéification RG alimentée par une charge hydrocarbonée solide (1) et de l'eau (2) et comprenant une conduite de sortie d'un effluent gazeux comprenant du gaz de synthèse et de l'eau (3) et une conduite de sortie des cendres produites (9);

- une boucle chimique de combustion comprenant une zone réactionnelle de réduction RR et une zone réactionnelle d'oxydation RO,

ladite zone réactionnelle de réduction RR étant alimentée par au moins une partie de l'effluent gazeux (3) issu de la zone de gazéification RG et par une conduite de transport des particules de solide porteur d'oxygène (MeO) issues de ladite zone d'oxydation RO, et comprenant une conduite de sortie d'un effluent gazeux (4) comprenant du CO₂ et H₂O ;

et ladite zone réactionnelle d'oxydation RO étant alimentée par un gaz oxydant (6) et par une conduite de transport des particules de solide porteur d'oxygènes réduites (Me) issues de la zone réactionnelle de réduction, et comprenant une conduite de transport pour évacuer les fumées (7).

7. Installation selon la revendication 6 comprenant une conduite de transport d'une partie (5) de l'effluent gazeux comprenant du CO₂ et H₂O (4) vers l'alimentation de la zone de gazéification RG.

8. Installation selon la revendication 6 ou 7 comprenant au moins un échangeur de chaleur dans la zone d'oxydation RO (E1) et/ou sur la conduite de transport des fumées (7) (E2).

9. Installation selon la revendication 6 ou 7 dans laquelle la conduite de sortie de l'effluent gazeux (3) se divise en deux conduites permettant l'alimentation de la zone de réduction RR en gaz de synthèse pour la combustion (3a) et l'évacuation du gaz de synthèse produit (3b).

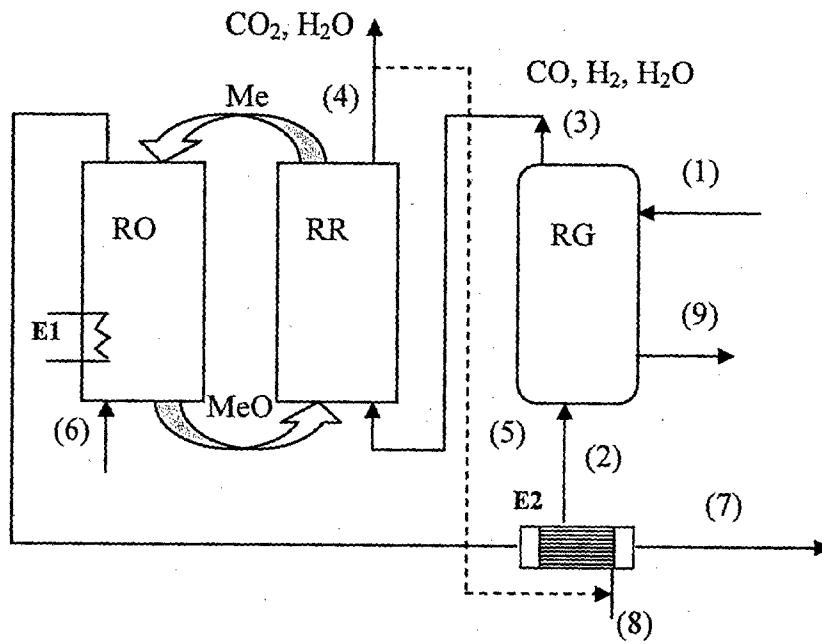


FIG. 1

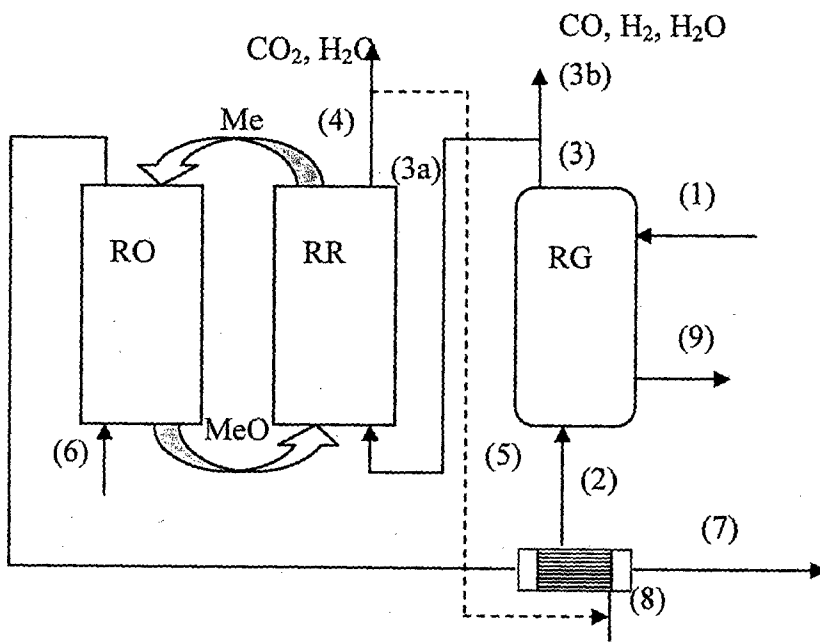


FIG. 2

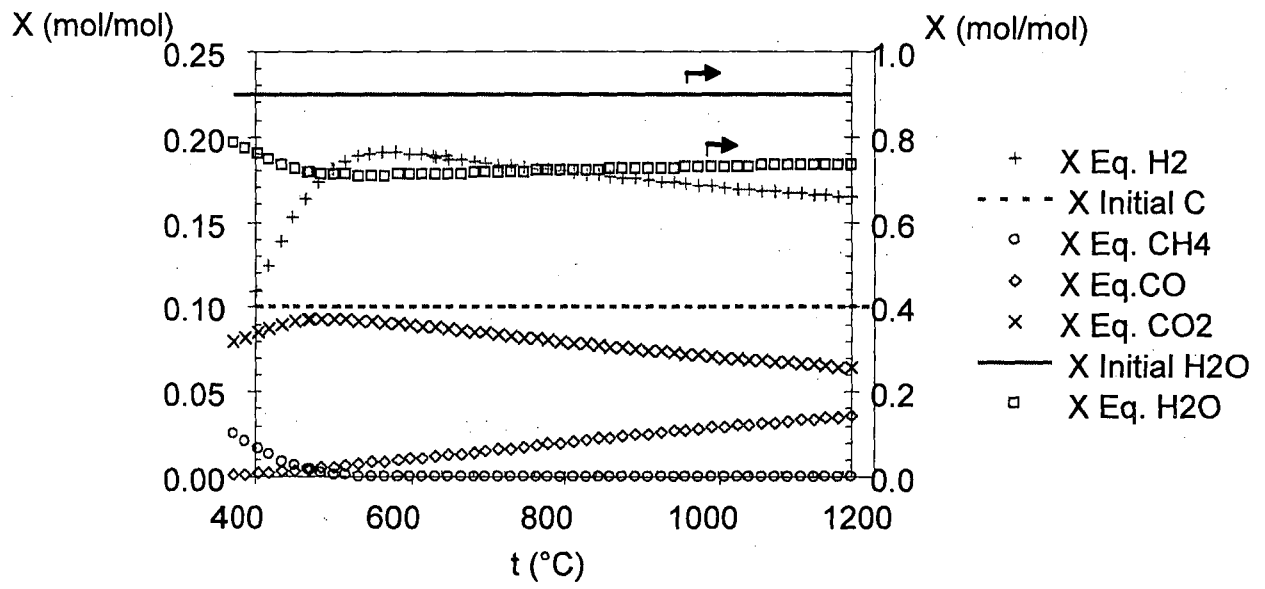


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2012/000473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10J3/72 C10J3/48 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) C10J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2008/134579 A1 (KULKARNI PARAG PRAKASH [US] ET AL) 12 June 2008 (2008-06-12) figure 2 paragraphs [0021] - [0024] -----	1-9		
X	US 4 343 624 A (BELKE WILLIAM H ET AL) 10 August 1982 (1982-08-10) figure 1 -----	1-9		
X	US 3 031 287 A (BENSON HOMER E ET AL) 24 April 1962 (1962-04-24) column 3, line 44 - column 5, line 74 figure 1 -----	1-9		
A	US 4 435 374 A (HELM JR JOHN L [US]) 6 March 1984 (1984-03-06) figures 2-4 column 8, lines 45-61 -----	1-9		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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	Date of mailing of the international search report			
5 June 2013	13/06/2013			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lachmann, Richard			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/000473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008134579	A1	12-06-2008	NONE
US 4343624	A	10-08-1982	NONE
US 3031287	A	24-04-1962	GB 924293 A 24-04-1963 US 3031287 A 24-04-1962
US 4435374	A	06-03-1984	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000473

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C10J3/72 C10J3/48
 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)
 C10J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/134579 A1 (KULKARNI PARAG PRAKASH [US] ET AL) 12 juin 2008 (2008-06-12) figure 2 alinéas [0021] - [0024] -----	1-9
X	US 4 343 624 A (BELKE WILLIAM H ET AL) 10 août 1982 (1982-08-10) figure 1 -----	1-9
X	US 3 031 287 A (BENSON HOMER E ET AL) 24 avril 1962 (1962-04-24) colonne 3, ligne 44 - colonne 5, ligne 74 figure 1 -----	1-9
A	US 4 435 374 A (HELM JR JOHN L [US]) 6 mars 1984 (1984-03-06) figures 2-4 colonne 8, ligne 45-61 -----	1-9

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 juin 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/06/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Lachmann, Richard

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000473

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008134579	A1	12-06-2008	AUCUN	

US 4343624	A	10-08-1982	AUCUN	

US 3031287	A	24-04-1962	GB 924293 A	24-04-1963
			US 3031287 A	24-04-1962

US 4435374	A	06-03-1984	AUCUN	
