

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 043 340**

②1 N° d'enregistrement national : **15 60616**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 01 J 8/08 (2017.01), B 01 J 8/24**

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 05.11.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.05.17 Bulletin 17/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BOISSONNET GUILLAUME.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 **PROCEDE ET INSTALLATION POUR LA CONVERSION CHIMIQUE D'UNE MATIERE CARBONEE AVEC TREMPE AU GAZ DE TETE.**

⑤7 La présente invention concerne un procédé de transformation chimique d'une matière carbonée comprenant au moins les étapes consistant à (a) gazéifier ladite matière carbonée dans un réacteur à flux entraîné ou à lit fluidisé moyennant quoi un gaz de synthèse est produit; (b) soumettre ce gaz de synthèse à une trempe en lui ajoutant un fluide de trempe; (c) soumettre l'effluent trempé à un traitement de purification; (d) soumettre l'effluent purifié à une réaction catalytique de synthèse utilisant comme réactifs du CO et du H<sub>2</sub> moyennant quoi un effluent gazeux et un effluent liquide sont obtenus, tout ou partie de l'effluent gazeux obtenu lors de l'étape (d) étant utilisé comme fluide de trempe lors de l'étape (b). La présente invention concerne également une installation susceptible d'être mise en oeuvre durant un tel procédé.

**FR 3 043 340 - A1**



## PROCÉDÉ ET INSTALLATION POUR LA CONVERSION CHIMIQUE D'UNE MATIÈRE CARBONÉE AVEC TREMPE AU GAZ DE TÊTE

### DESCRIPTION

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne le domaine général de la valorisation de la matière carbonée et notamment du traitement thermochimique de la matière carbonée pour produire des hydrocarbures liquides, des (bio)carburants, des bases pétrochimiques et/ou des produits chimiques de synthèse.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour la transformation chimique d'une matière carbonée via une gazéification et une réaction catalytique de synthèse utilisant comme réactifs du monoxyde de carbone ou du dihydrogène, ledit procédé présentant une étape de trempe du gaz de synthèse issu de la gazéification de la matière carbonée utilisant le gaz de tête obtenu suite à ladite réaction de synthèse catalytique. La présente invention concerne également une installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

15

#### ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Du fait, d'une part, de la demande croissante en énergie et, d'autre part, de la diminution en énergies fossiles, un intérêt particulier a été porté à la valorisation énergétique de la biomasse et des déchets tels que les déchets organiques.

20

Ainsi, les procédés actuels en cours d'étude ou à l'échelle de pilote, permettant de convertir la biomasse en biocarburant par une synthèse FT (pour « Fischer Tropsch »), passent par une étape de gazéification de la biomasse à la vapeur d'eau pour obtenir un gaz de synthèse composé essentiellement de CO et H<sub>2</sub>. La synthèse FT permet à partir d'un rapport H<sub>2</sub>/CO=2 d'obtenir des chaînes -CH<sub>2</sub>- semblables à celle du gasoil.

25

La gazéification initiale est réalisée soit dans un réacteur à lit fluidisé, soit dans un réacteur à flux entraîné.

Les réacteurs à lit fluidisé sont d'une efficacité moindre en raison de la température de réaction comprise généralement entre 800°C et 1000°C, qui conduit à une conversion moindre de la biomasse en CO+H<sub>2</sub> avec, par exemple, la génération de méthane (CH<sub>4</sub>). Ils ne nécessitent pas de préparation spécifique de la biomasse autre qu'un séchage et un broyage moyen, qui n'induisent qu'une faible perte de rendement du procédé global. Ils peuvent être adaptés à la production de gaz naturel de synthèse (ou SNG pour « Synthetic Natural Gas »).

Les réacteurs à flux entraîné ont un excellent rendement de conversion de la biomasse en CO+H<sub>2</sub> et sont donc tout à fait appropriés à la production de carburants ou produits chimiques de synthèse à partir de la biomasse. Ils servent donc de référence dans le domaine des carburants de type BtL (pour « Biomass to Liquid »). Cependant, ils nécessitent un prétraitement thermique de la biomasse afin que celle-ci puisse être broyée finement et injectée aisément, ce qui introduit une perte de masse et/ou d'énergie pour le procédé.

La chaleur du procédé est apportée, en général, par la combustion d'une partie de la biomasse (biomasse brute, gaz, résidus solides, goudrons...) ; dans ce cas, le procédé est dit autothermique. Une partie du carbone de la biomasse n'est donc pas convertie en biocarburant.

L'apport de chaleur du procédé peut être externe et, de préférence, d'origine électrique nucléaire sans émission de CO<sub>2</sub> ; dans ce cas, le procédé est dit allothermique, et le rendement massique est supérieur à celui obtenu avec un procédé autothermique.

Dans les procédés mettant en œuvre des réacteurs à flux entraîné, une trempe (« quench », selon la terminologie anglo-saxonne) est nécessaire en sortie de réacteur. Elle a pour but de refroidir brutalement le gaz de synthèse afin de stopper les réactions en cours et d'abattre certains polluants et particules.

A l'exception du cas adapté au procédé Shell et décrit par Martelli *et al*, 2011 [1] dans lequel le refroidissement du gaz se fait sans contact avec un autre flux mais avec un échangeur à haute température, la trempe est typiquement réalisée par ajout d'un flux froid au flux de gaz de synthèse chaud en sortie de réacteur.

Ainsi, il existe trois grandes familles de trempe qui utilisent respectivement (1) un flux liquide, la plus répandue étant la trempe à l'eau, (2) un flux solide et (3) un flux gazeux. Différents brevets, demandes de brevet et publications portent sur l'ensemble de ces techniques de trempe.

5 A titre d'exemples de procédés impliquant une trempe avec un flux liquide et notamment de l'eau, on peut citer la demande de brevet US 2007/062117 [2]. Le procédé objet de cette dernière comprend notamment une étape de gazéification, dans un réacteur à flux entraîné, d'une suspension obtenue en mélangeant de la matière carbonée à traiter avec de l'eau ou de l'huile et une étape de trempe totale du gaz de synthèse  
10 produit et ce, par injection d'eau. Dans ce document, la matière carbonée à traiter est avantageusement du charbon bitumineux, des coques tels que ceux de pétrole ou de charbon bitumineux ou du charbon de lignite. La demande de brevet US 2007/051044 [3] est un autre exemple de procédé de gazéification impliquant une trempe à l'eau.

Des flux liquides autres que l'eau sont également envisageables. Ainsi, le  
15 brevet US 5,433,760 [4] décrit une première étape de trempe du gaz de synthèse utilisant un milieu de trempe carboné liquide associé à une faible quantité de gaz porteur, typiquement, de l'azote, du gaz de synthèse refroidi et recyclé, de l'eau et du dioxyde de carbone. Les milieux de trempe carbonés liquides comprennent les hydrocarbures liquides, l'asphalte, le gazole, les fiouls résiduels, le goudron de houille, des déchets organiques et  
20 les amines.

La trempe avec un flux solide est notamment envisagée dans la demande internationale WO 94/26850 [5]. Cette dernière propose d'utiliser du charbon pulvérulent associé à une faible quantité d'azote ou de dioxyde de carbone, comme gaz porteur, lors d'une première étape de trempe du gaz de synthèse. De plus, le procédé CarboV de Choren  
25 s'appuie sur une trempe avec un flux solide tout en l'associant à un recyclage des flux du procédé. En effet, le charbon issu d'une première étape de transformation de la biomasse (pyrolyse) est réinjecté en sortie du réacteur de gazéification pour opérer la trempe. Ce procédé a été présenté à plusieurs reprises dans des conférences internationales et notamment en 2005 [6].

Il convient également de noter que le brevet US 5,433,760 [4] et la demande internationale WO 94/26850 [5] proposent tous deux une seconde étape de trempe mise en œuvre sur le gaz de synthèse ayant déjà subi la première étape de trempe. Dans cette seconde étape de trempe, le flux de trempe est gazeux et notamment choisi parmi l'azote, un gaz de synthèse refroidi et recyclé, l'eau et la vapeur. Enfin, une trempe par flux gazeux en sortie de réacteur et utilisant le recyclage du gaz de synthèse brut a été présentée en 2012 à la conférence XtL de Freiberg [7].

A l'heure actuelle, on peut considérer, comme référence dans un procédé de synthèse de carburant à partir de biomasse impliquant une gazéification et une synthèse FT, l'enchaînement suivant d'étapes :

- préparation de la biomasse ;
- gazéification en réacteur de flux entraîné ;
- trempe telle que précédemment envisagée ;
- nettoyage du gaz de synthèse ;
- synthèse FT et
- recyclage éventuel des sous-produits de la synthèse par reformage ou étage à haute température [8].

Les Figures 1A à 1E reprennent cet enchaînement d'étapes en y incluant les particularités liées aux différents types de trempe précédemment évoqués.

Ces différents types de trempe présentent un certain nombre d'inconvénients.

Ainsi, dans les cas de la trempe à flux liquide et notamment à l'eau et dans les cas de la trempe à flux gazeux et notamment par recyclage de gaz de synthèse, seule la chaleur sensible est utilisée pour abaisser la température du flux de sortie. Dans ce cas, l'avantage d'utiliser une enthalpie de réaction n'existe pas et le rendement de matière (conversion du carbone) n'est pas augmenté.

Au contraire, pour une trempe à flux solide, on utilise la chaleur sensible et l'enthalpie de réaction pour abaisser la température du flux de sortie. Toutefois, dans ce type de trempe, le solide est seulement une partie du flux solide total entrant. Il n'y a pas d'accroissement du rendement carbone par recyclage. La conversion du solide est

généralement difficile et incomplète. Par ailleurs, il existe des difficultés technologiques d'injection du solide et des problèmes d'encrassement en sortie du réacteur notamment par des suies et des composés inorganiques. Une usure des équipements due à l'abrasion est généralement constatée.

5 De plus, dans les cas de la trempe à flux liquide et notamment à l'eau, il est impossible de récupérer l'énergie de vaporisation des liquides à haute température. Il s'ensuit donc une perte de rendement énergie.

Enfin, tous les procédés schématisés aux Figures 1A à 1E présentent une réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur encore appelée réaction de  
10 « Water Gas Shift » selon la terminologie anglo-saxonne, ce qui entraîne une perte de carbone et donc une baisse du rendement matière. A noter cependant que cette réaction peut ne pas être présente pour les trempes autres que les trempes à flux liquides et notamment à eau.

Les inventeurs se sont donc fixés pour but de proposer un procédé de  
15 conversion de la biomasse et plus particulièrement d'une quelconque matière carbonée, dans lequel le rendement matière et énergie peut être augmenté lorsque comparé aux procédés de l'art antérieur.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

20 L'invention propose un procédé et une installation permettant de pallier tout ou partie des inconvénients et difficultés rencontrés dans les procédés et installations de l'art antérieur.

En effet, la présente invention propose un procédé et une installation permettant de produire des hydrocarbures liquides, des (bio)carburants, des bases  
25 pétrochimiques et/ou des produits chimiques de synthèse à partir d'une ressource carbonée, en mettant en œuvre une étape de gazéification dans un réacteur à flux entraîné et une étape de synthèse de type Fischer-Tropsch avec des rendements matière et énergie augmentés par rapport aux procédés de l'art antérieur.

Les travaux des inventeurs ont montré que ce but pouvait être atteint en utilisant, lors de la trempe du gaz de synthèse issu de l'étape de gazéification, un sous-produit correspondant à l'effluent gazeux issu de la synthèse de type Fischer-Tropsch également connu sous l'expression « gaz de tête ». Dans un tel système, quatre avantages sont cumulés avec :

(i) un recyclage d'un flux carboné i.e. le gaz de tête permettant un accroissement du rendement carbone,

(ii) une utilisation de l'enthalpie de réaction pour abaisser la température du flux sortant ce qui conduit à un accroissement du rendement énergétique et

(iii) une récupération de l'énergie sensible possible sur une plage de température plus large en évitant la contrainte liée à la condensation de l'eau à 100°C, permettant également un accroissement du rendement énergétique ; et

(iv) une éventuelle absence de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur i.e. une éventuelle absence de réaction de « Water Gas Shift » permettant également un accroissement du rendement carbone.

De façon remarquable, la présente invention s'applique non seulement aux procédés de conversion chimique de la charge carbonée impliquant une étape de gazéification et une étape de synthèse chimique de type Fischer-Tropsch mais, de façon plus générale, à tout procédé de conversion chimique impliquant une étape de gazéification et une étape de synthèse chimique dans laquelle la réaction chimique catalytique mise en œuvre utilise comme réactifs du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et produit un effluent liquide valorisable et un effluent gazeux recyclable.

De même, la présente invention s'applique non seulement aux procédés de conversion chimique de la charge carbonée mettant en œuvre non seulement un réacteur à flux entraîné mais aussi un réacteur à lit fluidisé.

De fait, la présente invention propose un procédé permettant de combiner, en une étape unique, la trempe du gaz de synthèse obtenu via l'étape de gazéification et le recyclage de l'effluent gazeux issu de la synthèse chimique subséquente. Jusqu'à présent, cette trempe et ce recyclage correspondaient à deux étapes indépendantes dans les procédés de conversion de la matière carbonée.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de transformation chimique d'une matière carbonée comprenant au moins les étapes consistant à :

5 a) gazéifier ladite matière carbonée dans un réacteur à flux entraîné ou à lit fluidisé moyennant quoi un gaz de synthèse est produit ;

b) soumettre le gaz de synthèse produit à l'étape (a) à une trempe en ajoutant à ce gaz de synthèse un fluide de trempe ;

10 c) soumettre l'effluent trempé obtenu suite à l'étape (b) à un traitement de purification ;

d) soumettre l'effluent purifié obtenu suite à l'étape (c) à une réaction catalytique de synthèse utilisant comme réactifs du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H<sub>2</sub>) moyennant quoi un effluent gazeux et un effluent liquide sont obtenus ;

tout ou partie de l'effluent gazeux obtenu lors de l'étape (d) étant utilisé comme fluide de trempe lors de l'étape (b).

15

Par « transformation chimique d'une matière carbonée », on entend un procédé permettant de produire à partir d'une matière carbonée au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures liquides, les (bio)carburants, les bases pétrochimiques, les produits chimiques de synthèse ou des précurseurs de ceux-ci. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de tels composés, on peut citer des alcanes, des alcènes, des alcools tels que le méthanol ou l'éthanol, des éthers tels que le diméthyléther, des paraffines de synthèse, de l'essence, du kérosène, du gazole moteur, du naphta pétrochimique, des huiles lubrifiantes ou l'un quelconque de leurs précurseurs.

20

En fonction de la matière carbonée mise en œuvre, le procédé selon la présente invention s'apparente à un procédé BtL (pour « Biomass to Liquid »), un procédé CtL (pour « Coal to Liquid ») ou encore un procédé GtL (pour « Gas to Liquid »).

25

Par « matière carbonée », on entend une matière dont au moins un des constituants est un composé organique, synthétique ou naturel. Toute matière carbonée, solide, liquide ou gazeuse, connue de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la

30

présente invention. Dans un mode de réalisation particulier, la matière carbonée se présente sous forme solide et est éventuellement associée à une matière carbonée, de nature identique ou différente, se présentant sous forme solide, liquide et/ou gazeuse.

Avantageusement, la matière carbonée mise en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisie dans le groupe constitué par du gaz naturel, du gaz de schiste, du pétrole brut, du naphta léger, du fuel lourd, du charbon, du charbon bitumineux, des cokes tels que ceux de pétrole ou de charbon bitumineux, du charbon de lignite, des sables bitumineux, des schistes bitumineux, une matière organique d'origine animale ou végétale (également connue sous la dénomination de « biomasse »), une matière organique issue des activités humaines et l'un quelconque de leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation particulier, la matière carbonée est une matière organique d'origine animale ou végétale ou une matière organique issue des activités humaines. Plus particulièrement, la matière carbonée mise en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisie dans le groupe constitué par les productions agricoles telles que des productions dédiées appelées « énergétiques » comme le miscanthus, le panic érigé (*Panicum virgatum* ou switchgrass) et les taillis à très courte rotation comme, par exemple, le peuplier ou le saule ; les résidus de productions agricoles tels que la paille des céréales, les cannes de maïs et les tiges de canne à sucre ; les productions forestières ; les résidus de productions forestières tels que les résidus de la transformation du bois ; les résidus agricoles issus de l'élevage tels que farines animales, fumier et lisier ; et les déchets organiques.

Parmi les déchets organiques, on entend notamment les déchets organiques des ménages, les déchets organiques industriels, les déchets hospitaliers, les boues issues du traitement des eaux usées, les boues issues du traitement des effluents liquides industriels, les boues issues des fonds de silos et leurs mélanges. De manière avantageuse, les déchets organiques industriels comprennent des déchets issus des industries agroalimentaires ou de la restauration ; des emballages tels que palettes, caisses et bidons plastiques ; des déchets de production tels que sciure, chute et découpe ; des produits usagés tels que papier, équipements hors service et pneus ; et des matériaux tels que carton, textile et plastiques.

Lorsque le déchet organique se présente sous forme de boues, ces dernières sont typiquement définies comme des boues séchées. Par « boue séchée », on entend une boue se présentant sous forme d'une boue solide ou d'une boue pâteuse et dont le % massique de matière sèche par rapport à la masse totale de boue est supérieur à 50%.

De façon générale, que la matière carbonée mise en œuvre dans la présente invention soit solide, liquide ou gazeuse, cette dernière présente avantageusement une humidité inférieure à 50% i.e. le % massique d'eau par rapport à la masse totale de matière carbonée est inférieur à 50%.

De plus, la matière carbonée mise en œuvre dans la présente invention peut présenter un quelconque taux de cendres. Avantageusement, le taux de cendres de cette matière carbonée est compris entre 0,5 et 30% en masse. Pour rappel, le taux de cendres d'un échantillon exprimé en % massique correspond au rapport de la masse du résidu obtenu après calcination à température définie et durant un temps donné, à la masse initiale de l'échantillon. Les taux de cendres sont mesurés par calcination à 550°C selon la norme DIN EN 14775.

L'étape (a) du procédé de l'invention est une étape classique de gazéification mise en œuvre dans un réacteur à flux entraîné ou dans un réacteur à lit fluidisé.

Dans le cas d'un réacteur à lit fluidisé, l'étape (a) consiste à amener la matière carbonée éventuellement prétraitée, en présence d'un agent gazéifiant et éventuellement d'un comburant, à une température supérieure ou égale à 800°C et notamment comprise entre 800°C et 1200°C et ce, sous une pression absolue comprise entre 1 bar et 30 bars et notamment entre 1 bar et 10 bars, et en particulier, entre 1 bar et 5 bars.

Dans le cas d'un réacteur à flux entraîné, l'étape (a) consiste à amener la matière carbonée éventuellement prétraitée, en présence d'un agent gazéifiant et éventuellement d'un comburant, à une température supérieure ou égale à 1000°C, notamment comprise entre 1200°C et 1800°C et, en particulier, entre 1300°C et 1600°C et

ce, sous une pression absolue comprise entre 1 bar et 80 bars et notamment entre 5 bars et 40 bars, et en particulier, entre 25 bars et 35 bars.

Les hautes températures mises en œuvre durant cette étape de gazéification permettent d'obtenir un taux de conversion du carbone de la matière carbonée en gaz CO élevé et donc de réduire la quantité de carbone non converti présents dans les sous-produits de la gazéification et notamment dans les cendres produites lors de cette dernière. Ces hautes températures sont obtenues par mise en œuvre d'un ou plusieurs brûleur(s) présent(s) dans le réacteur et notamment dans le réacteur à flux entraîné.

L'agent gazéifiant ou agent gazéifieur nécessaire à la gazéification est notamment de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et/ou de l'oxygène. Un tel agent gazéifiant est présent en une quantité suffisante pour permettre la gazéification de la matière carbonée. Une telle quantité peut être facilement déterminée par l'homme du métier par un travail de routine.

De plus, lors de l'étape (a) du procédé et/ou lorsque la matière carbonée présente une humidité insuffisante pour générer une quantité de vapeur d'eau efficace pour permettre la gazéification de cette matière carbonée, il peut être nécessaire d'injecter, dans le réacteur à flux entraîné ou dans le réacteur à lit fluidisé, de la vapeur d'eau.

Enfin, lors de l'étape (a) du procédé, il peut être nécessaire d'injecter, dans le réacteur à flux entraîné ou dans le réacteur à lit fluidisé, un comburant adapté afin de fournir l'énergie pour la montée en température et pour la gazéification. Le comburant est avantageusement un gaz réactif comprenant de l'oxygène tel que de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène pur.

La gazéification de la matière carbonée lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention produit un gaz de synthèse, également connu sous l'appellation « syngas ». La nature et la composition du gaz de synthèse obtenu suite à l'étape (a) du procédé dépendent notamment de la nature de la matière carbonée utilisée lors de la gazéification et des conditions oxydantes ou réductrices utilisées lors de cette étape.

Avantageusement, le gaz de synthèse produit par le procédé selon la présente invention comprend majoritairement de l'hydrogène ( $H_2$ ) et du monoxyde de carbone (CO). Par « majoritairement », on entend que le  $H_2$  et le CO sont présents en un pourcentage volumique par rapport au volume total du gaz de synthèse supérieur à 50%,  
5 notamment supérieur à 60% et, en particulier, supérieur à 70%.

Le gaz de synthèse contient également, en quantité minoritaire mais non négligeable de l'eau ( $H_2O$ ) et du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) provenant au moins de la combustion partielle de la biomasse. Ces deux composés ne sont pas valorisés dans la suite du procédé et peuvent être séparés avant la synthèse. Par « minoritaire », on entend que  
10  $H_2O$  et  $CO_2$  sont présents en un pourcentage volumique par rapport au volume total du gaz de synthèse inférieur à 50%, notamment inférieur à 40% et, en particulier, inférieur à 30%.

De fait, le gaz de synthèse produit par le procédé selon la présente invention comprend de l'hydrogène ( $H_2$ ), du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), de l'eau ( $H_2O$ ) et éventuellement un ou plusieurs autre(s) élément(s)  
15 gazeux, ce ou ces dernier(s) étant avantageusement présent(s) à l'état de traces. La proportion respective des différents éléments présents dans le gaz de synthèse i.e.  $H_2$  et CO dépend de la nature de la matière carbonée traitée et des conditions thermiques dans le réacteur à flux entraîné.

Par « élément présent à l'état de traces », on entend un élément gazeux  
20 présent en un pourcentage volumique par rapport au volume total du gaz de synthèse inférieur à 6%, notamment inférieur à 4%, en particulier, inférieur à 2% et, plus particulièrement, inférieur à 1%. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs d'autres éléments gazeux présents dans le gaz de synthèse produit suite à l'étape (a) du procédé selon l'invention et notamment présents à l'état de traces dans le gaz de synthèse produit  
25 suite à l'étape (a) du procédé selon l'invention, on peut citer le méthane ( $CH_4$ ), l'acétylène ( $C_2H_2$ ), l'éthylène ( $C_2H_4$ ), l'éthane ( $C_2H_6$ ), des aérosols inorganiques ou organiques, des polluants inorganiques comme le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ), l'acide chlorhydrique (HCl), le cyanure d'hydrogène (HCN) et l'oxysulfure de carbone (COS), des composés organiques comme le benzène ( $C_6H_6$ ), le toluène ( $C_7H_8$ ) et des hydrocarbures  
30 aromatiques polycycliques comme le naphthalène ( $C_{10}H_8$ ) ainsi que des suies solides.

Dans le cas d'un réacteur à flux entraîné, le gaz de synthèse obtenu suite à l'étape (a) du procédé selon la présente invention se trouve à une température supérieure ou égale à 1000°C, notamment comprise entre 1200°C et 1800°C et, en particulier, entre 1300°C et 1600°C. L'étape (b) du procédé selon la présente invention consiste à abaisser la température du gaz de synthèse à une température inférieure ou égale à 900°C, notamment inférieure ou égale à 800°C et, en particulier, inférieure ou égale à 700°C et ce, par mise en contact avec un effluent de trempe.

Dans le cas d'un réacteur à lit fluidisé, le gaz de synthèse obtenu suite à l'étape (a) du procédé selon la présente invention se trouve à une température supérieure ou égale à 800°C et notamment comprise entre 800°C et 1200°C. L'étape (b) du procédé selon la présente invention consiste à abaisser la température du gaz de synthèse à une température inférieure ou égale à 700°C et notamment inférieure ou égale à 600°C et ce, par mise en contact avec un effluent de trempe.

Une des caractéristiques remarquables du procédé selon l'invention consiste à utiliser comme effluent de trempe un sous-produit de ce procédé à savoir le flux gazeux obtenu suite à l'étape de synthèse chimique utilisant comme produit de départ du H<sub>2</sub> et du CO.

Du point de vue technologique, l'étape (a) et l'étape (b) du procédé selon la présente invention peuvent être mises en œuvre en utilisant un réacteur à flux entraîné conçu pour une trempe à l'eau de type TGP (pour « Texaco Gasification Process »), MGP (pour « Manufactured Gas Plant »), GSP (pour « Gas turbine Simulation Program ») ou PDQ (pour « Prenflo with Direct Quench »). La différence entre ces procédés et celui de l'invention réside dans l'absence de récupération d'eau, provenant de la trempe, en fond de réacteur. Il est aussi possible d'utiliser un réacteur à flux entraîné conçu pour une trempe au gaz de type SCGP (pour « Shell Coal Gasification Process »), PSG (pour « Prenflo with Steam Generation »), FICFB (pour « Fast Internal Circulating Fluidised Bed ») ou HTW (pour « High temperature Winkler Process »).

L'étape (c) du procédé selon la présente invention consiste en un traitement de purification de l'effluent trempé, obtenu suite à l'étape (b). Par « traitement de purification », on entend un traitement permettant d'éliminer les composés tels que les composés soufrés, les composés azotés, le dioxyde de carbone, les goudrons, les halides ou les métaux alcalins, présents dans l'effluent trempé, obtenu suite à l'étape (b) et pouvant nuire aux catalyseurs utilisés lors des synthèses chimiques subséquentes de l'étape (d) du procédé selon l'invention. Cette étape de purification peut éventuellement permettre d'atteindre le rapport  $H_2/CO$  adapté à l'étape de synthèse chimique subséquentes de l'étape (d) du procédé.

Tout procédé permettant d'éliminer au moins un des éléments précités et habituellement utilisé pour la purification d'un gaz de synthèse obtenu par gazéification peut être utilisable dans le cadre du procédé selon la présente invention.

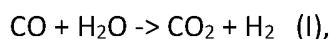
Avantageusement, l'étape de purification (c) du procédé selon la présente invention met en œuvre au moins une étape choisie dans le groupe constitué par une étape d'élimination des gaz acides, une étape d'élimination des composés halogénés, une étape d'élimination des composés soufrés, une étape d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN), une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (réaction de « Water Gas Shift ») et une étape de purification finale sur lit de garde.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape de purification (c) du procédé selon la présente invention ne met pas en œuvre une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (réaction de « Water Gas Shift »).

Plus particulièrement, l'étape de purification (c) du procédé selon la présente invention met en œuvre une étape d'élimination des gaz acides combinée à au moins une autre étape choisie dans le groupe constitué par une étape d'élimination des composés halogénés, une étape d'élimination des composés soufrés, une étape d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN) et une étape de purification finale sur lit de garde.

Ces différentes étapes de traitement visant à purifier le gaz de synthèse produit par gazéification sont bien connues de l'homme du métier. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de telles étapes, on peut citer :

- la conversion du monoxyde de carbone à la vapeur répond à la réaction globale (I) suivante :



cette conversion met en œuvre des catalyseurs haute température, c'est-à-dire mis en œuvre à des températures voisines de 350°C, qui sont typiquement à base de fer et de chrome ; des catalyseurs basse température, c'est-à-dire mis en œuvre à des températures voisines de 200°C, qui sont typiquement à base de cuivre et de zinc ou des catalyseurs à base de métaux précieux, dont les températures de fonctionnement sont intermédiaires ;

- l'élimination des gaz acides tels que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) ou le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) par utilisation de solvants chimiques tels que le monoéthanolamine, la diéthanolamine, la méthyl-diéthanolamine ou un de leurs mélanges et/ou de solvants physiques tels que le diéthyléther de polyéthylène glycol, le dibutyléther de polyéthylène glycol ou du méthanol ;

- l'élimination des composés halogénés par mise en contact du gaz de synthèse avec une masse de captation avec une phase active comprenant une zéolithe, de l'oxyde de zinc et/ou de l'alumine ;

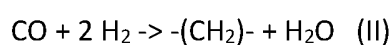
- l'élimination des composés soufrés par mise en œuvre des procédés Sulfinol® de Shell, Purisol® ou Rectisol® ;

- l'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN) mise en œuvre en présence d'un catalyseur contenant un composé à base de platine, un oxyde de titane, un oxyde de zirconium, un oxyde d'aluminium, un oxyde de chrome et/ou un oxyde de zinc ; et

- la purification finale pour atteindre les taux d'impuretés acceptés en fonction de la synthèse catalytique subséquente, mise en œuvre sur lit de garde à base d'oxyde de zinc, d'oxyde de zinc et de cuivre et/ou de charbon actif.

Comme précédemment expliqué, la synthèse chimique lors de l'étape (d) du procédé selon l'invention peut être toute synthèse chimique dans laquelle la réaction chimique catalytique mise en œuvre utilise comme réactifs du CO et du H<sub>2</sub>. Avantagement, cette synthèse chimique est choisie dans le groupe constitué par la  
 5 synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch, la synthèse catalytique de méthanol, la synthèse catalytique d'éthanol et la synthèse catalytique de diméthyléther.

La synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch répond à la réaction globale (II) suivante :



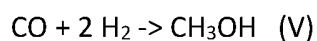
10 Toutefois, cette réaction peut différer en fonction du type de catalyseurs mis en œuvre. Ainsi, pour des catalyseurs à base de fer ou pour des catalyseurs à base de cobalt, la réaction de synthèse de type Fischer-Tropsch répond respectivement à la réaction (III) ou (IV) suivante :



15  $n \text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O} \quad (\text{IV}).$

Ainsi, dans le cadre d'une synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch, le rapport H<sub>2</sub>/CO est avantagement compris entre 1,5 et 3 et notamment entre 2 et 2,5.

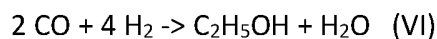
20 La synthèse catalytique du méthanol en utilisant du CO et du H<sub>2</sub> en tant que réactifs est une réaction connue de l'homme du métier. A titre d'exemple particulier, cette dernière peut être réalisée avec un catalyseur à base d'oxyde de cuivre sous une pression de 50 à 100 bars et à une température comprise entre 180 et 270°C et ce, selon la réaction globale (V) suivante :



25 Ainsi, dans le cadre d'une synthèse catalytique de méthanol, le rapport H<sub>2</sub>/CO est avantagement compris entre 1 et 3 et notamment entre 1,5 et 2,5.

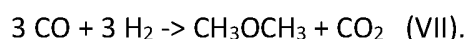
La synthèse catalytique d'éthanol en utilisant du CO et du H<sub>2</sub> en tant que réactifs est également une réaction connue de l'homme du métier. A titre d'exemple

particulier, cette dernière peut être réalisée avec un catalyseur à base de rhodium comme décrit dans [9] selon la réaction globale (VI) suivante :



Ainsi, dans le cadre d'une synthèse catalytique d'éthanol, le rapport H<sub>2</sub>/CO est avantageusement compris entre 1 et 3 et notamment entre 1,5 et 2,5.

Enfin, toute réaction de synthèse catalytique de diméthyléther (DME) en utilisant du CO et du H<sub>2</sub> en tant que réactifs connue de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemple particulier, cette dernière peut être réalisée avec un catalyseur multifonctionnel du type oxyde de cuivre, zinc, oxyde d'aluminium et ce, selon la réaction principale (VII) suivante :



Ainsi, dans le cadre d'une synthèse catalytique de DME, le rapport H<sub>2</sub>/CO est avantageusement compris entre 0,2 et 2 et notamment entre 0,5 et 1,5.

Il est évident que la nature de l'effluent gazeux et celle de l'effluent liquide obtenus suite à l'étape (d) du procédé selon la présente invention dépendront du type de synthèse mise en œuvre à cette étape. De façon générale, l'effluent gazeux dont au moins une partie est utilisée comme effluent de trempe lors de l'étape (b) comprend au moins un élément choisi dans le groupe constitué par du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et un composé carboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit ou lesdits élément(s) étant éventuellement combiné(s) avec de la vapeur d'eau. A titre d'exemples de composé carboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, on peut citer les alcanes en C1 à C20 comme, par exemple, le pentane et le décane et les alcènes en C2 à C20 comme, par exemple, le propène et le butène. De fait, il est explicitement exclu de la portée de la présente invention un effluent gazeux utilisé comme gaz de trempe qui serait exclusivement constitué de vapeur d'eau.

Dans le cadre du procédé selon la présente invention, préalablement à l'étape de gazéification (a), la matière carbonée peut être soumise à un prétraitement. Tout

prétraitement de la matière organique visant à déstructurer cette dernière préalablement à une étape de gazéification est utilisable dans le cadre de la présente invention.

Avantageusement, le prétraitement mis en œuvre dans le cadre de la présente invention comprend au moins une étape choisie dans le groupe constitué par une  
5 étape de séchage, une étape de torréfaction, une étape de granulation et une étape de broyage. Ces étapes sont plus particulièrement adaptées à une matière carbonée sous forme solide ou comprenant une fraction solide.

L'étape de séchage éventuellement mise en œuvre dans le cadre du procédé selon l'invention vise à diminuer le taux d'humidité de la matière organique à  
10 gazéifier de façon notamment à obtenir un taux d'humidité inférieur à 50%. Toute technique et tout dispositif de séchage connus de l'homme du métier sont utilisables dans le cadre de l'invention. Typiquement, ce séchage est réalisé à une température comprise entre 40 et 180°C, notamment entre 60 et 160°C et, en particulier, entre 80 et 140°C et ce,  
15 pendant une durée comprise entre 15 min et 4 h, notamment entre 30 min et 3 h et, en particulier, entre 1 et 2 h. L'énergie nécessaire à ce séchage peut être apportée soit de façon indépendante au procédé selon l'invention, soit par combustion d'un des gaz produits durant ce dernier. Dans ce cas, l'énergie peut être apportée via la combustion d'une partie du gaz de synthèse produit à l'étape (a) et/ou via la combustion d'une partie de l'effluent gazeux produit à l'étape (d).

Par « étape de torréfaction », on entend une étape consistant à  
20 soumettre la matière carbonée éventuellement séchée à un traitement thermo-chimique à une température comprise typiquement entre 200 et 320°C, visant à éliminer l'eau et à modifier une partie de la matière carbonée pour la rendre plus friable notamment en cassant les fibres (cas de la matière carbonée de type biomasse). La torréfaction de la  
25 matière carbonée produit également des gaz tels que la vapeur d'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique, du méthanol, du CO et du dioxyde de carbone. Cette étape de torréfaction est mise en œuvre dans un quelconque four de torréfaction connu de l'homme du métier. L'énergie nécessaire à cette torréfaction peut être apportée soit de façon indépendante au procédé selon l'invention, soit par combustion d'un des gaz produits  
30 durant ce dernier. Dans ce cas, l'énergie peut être apportée via la combustion d'une partie

du gaz de synthèse produit à l'étape (a), via la combustion d'une partie de l'effluent gazeux produit à l'étape (d) et/ou via la combustion d'une partie des gaz produits durant cette torréfaction. A noter que ces derniers peuvent également être utilisés pour fournir l'énergie nécessaire au séchage.

5                    Le procédé selon la présente invention peut également comprendre un prétraitement de type granulation, également connu sous le terme de pelletisation. Ce prétraitement consiste à presser la matière carbonée contre un tamis pour obtenir des granulés de taille et forme homogènes, lesdits granulés présentant une masse volumique apparente augmentée par rapport à la masse volumique de la matière carbonée avant  
10 granulation. Toute technique et tout dispositif de granulation connus de l'homme du métier sont utilisables dans le cadre de l'invention.

                  Lorsque tout ou partie de la matière carbonée mise en œuvre dans le cadre de la présente invention se présente sous forme solide, cette dernière peut devoir subir une étape de broyage pour obtenir des résidus présentant des dimensions  
15 caractéristiques, inférieures à 1 mm, notamment inférieures ou égales à 500  $\mu\text{m}$  et, en particulier, inférieures ou égales à 300  $\mu\text{m}$ . Toute technique et tout dispositif de broyage connus de l'homme du métier sont utilisables dans le cadre de l'invention.

                  Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape  
20 consistant à ajouter du  $\text{H}_2$  à au moins un des effluents obtenus suite à l'étape (b) ou suite à l'étape (c) du procédé. Advantageusement, cet ajout est réalisé sur l'effluent purifié obtenu suite à l'étape (c) et ce, préalablement à l'étape de synthèse (d) du procédé selon l'invention.

                  En effet, pour éviter l'étape de WGS, il est possible d'avoir recours à une  
25 option d'injection  $\text{H}_2$ , en remplacement de cette étape. Cet ajout de  $\text{H}_2$  permet d'accroître le rendement matière mais peut faire chuter le rendement énergétique global. De plus, un tel ajout permet d'ajuster le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  de façon à le rendre adapté à l'étape de synthèse (d) subséquente, ce qui confère un degré de liberté au procédé selon l'invention.

                  Le  $\text{H}_2$  ajouté lors de cette étape additionnelle optionnelle peut être  
30 obtenu de façon indépendante au procédé selon l'invention ou, au contraire, être produit

durant ce procédé. Dans ce cas, le H<sub>2</sub> peut provenir d'une étape de reformage à partir de d'un ou plusieurs hydrocarbure(s) produit(s) durant le procédé selon l'invention ou d'un ou plusieurs hydrocarbure(s) d'origine fossile (CH<sub>4</sub> par exemple), d'une étape d'électrolyse alcaline et/ou d'une étape d'électrolyse à hautes températures de type SOEC et ce, à partir  
5 d'H<sub>2</sub>O ou d'un mélange H<sub>2</sub>O/CO produit durant le procédé selon l'invention.

Le procédé selon la présente invention peut également comprendre une étape consistant à récupérer de l'énergie calorifique durant le procédé afin notamment d'augmenter le rendement énergétique de ce dernier. L'énergie calorifique ainsi récupérée  
10 peut être utilisée dans le procédé selon la présente invention ou dans tout autre procédé nécessitant un apport d'énergie calorifique.

Cette énergie calorifique peut être récupérée à un quelconque endroit dans le procédé selon la présente invention i.e. suite à l'étape de gazéification et préalablement à l'étape de synthèse catalytique. Avantageusement, l'énergie calorifique  
15 est récupérée suite à l'étape de trempe (b) et préalablement à l'étape de purification (c).

L'énergie calorifique ainsi récupérée peut, par exemple, être utilisée pour générer de la vapeur telle que de la vapeur d'eau. Une telle utilisation trouve un intérêt particulier dans le cadre d'un procédé selon l'invention de type PSG (pour « Process with Steam Generation ») qui présente un générateur de vapeur par récupération de chaleur  
20 (HRSG pour « Heat Recovery Steam Generator »).

La présente invention concerne également une installation susceptible d'être mise en œuvre dans un procédé tel que précédemment défini. L'installation selon l'invention comprend :

- 25 - une unité de gazéification de la matière carbonée en gaz de synthèse, ladite unité comprenant au moins un réacteur à flux entraîné ou à lit fluidisé notamment tel que précédemment défini ;
- une unité de trempe disposée en sortie de ladite unité de gazéification ;
- une unité de purification de l'effluent trempé obtenu en sortie de ladite  
30 unité de trempe ; et

- une unité réactionnelle de synthèse catalytique pour préparer un effluent gazeux et un effluent liquide à partir de l'effluent purifié obtenu en sortie de l'unité de purification ; et

- des moyens pour recycler l'effluent gazeux obtenu en sortie de l'unité réactionnelle vers l'unité de trempe.

L'unité de purification de l'installation selon l'invention comprend au moins une unité choisie dans le groupe constitué par une unité d'élimination des gaz acides, une unité d'élimination des composés halogénés, une unité d'élimination des composés soufrés, une unité d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN), une unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (unité WGS) et une unité de purification finale sur lit de garde. Avantageusement, l'unité de purification de l'installation selon l'invention comprend au moins une unité d'élimination des gaz acides combinée à au moins une autre étape choisie dans le groupe constitué par une unité d'élimination des composés halogénés, une unité d'élimination des composés soufrés, une unité d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN) et une unité de purification finale sur lit de garde. Tout ce qui a été précédemment expliqué quant aux étapes de purification s'applique *mutatis mutandis* aux unités de purification. Ainsi, dans des variantes particulières, l'unité de purification de l'installation ne comprend pas d'unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (unité WGS).

L'unité réactionnelle de synthèse catalytique de l'installation selon l'invention comprend au moins une unité choisie dans le groupe constitué par un réacteur de synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch, un réacteur de synthèse catalytique de méthanol, un réacteur de synthèse catalytique d'éthanol et un réacteur de synthèse catalytique de diméthyléther. Tout ce qui a été précédemment expliqué quant aux synthèses catalytiques s'applique *mutatis mutandis* aux réacteurs de synthèse catalytique.

L'installation selon l'invention peut en outre comprendre au moins une unité de prétraitement de la matière carbonée. Cette unité est disposée en amont de l'unité de gazéification. Avantageusement, cette unité de prétraitement comprend au moins une unité choisie dans le groupe constitué par une unité de séchage, une unité de

torréfaction, une unité de granulation et une unité de broyage. Tout ce qui a été précédemment expliqué quant aux étapes de prétraitement s'applique *mutatis mutandis* aux unités de prétraitement.

5 L'installation selon la présente invention peut en outre comprendre des moyens permettant d'injecter du H<sub>2</sub> à au moins un des effluents obtenus en sortie de l'unité de trempe ou en sortie de l'unité de purification. Plus particulièrement, ces moyens permettent d'injecter du H<sub>2</sub> à l'effluent purifié obtenu en sortie de l'unité de purification.

10 Enfin, l'installation selon la présente invention peut également comprendre des moyens pour récupérer l'énergie calorifique d'au moins un des effluents circulant dans ladite installation. Avantageusement, l'énergie calorifique est récupérée au niveau de l'effluent trempé obtenu en sortie de l'unité de trempe.

15 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture de l'exemple ci-dessous donné à titre illustratif et non limitatif, en référence à la Figure 2 annexée.

### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

20 Les Figures 1A à 1E représentent des schémas généraux des procédés de conversion chimique de la biomasse de l'art antérieur mettant en œuvre une trempe à l'eau sans recyclage (Figure 1A), une trempe à l'eau avec recyclage à l'aide de vaporeformage (Figure 1B) une trempe avec échangeur haute température (Figure 1C), une trempe avec recyclage de solide (Figure 1D) et une trempe avec recyclage de gaz de synthèse (Figure 1E).

25 La Figure 2 représente un schéma de principe d'un enchaînement particulier d'un procédé selon l'invention.

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

### I. Procédé selon l'invention.

L'enchaînement d'étapes d'un procédé selon la présente invention tel que présenté à la Figure 2 est mis en œuvre avec un réacteur à flux entraîné et sur une  
5 matière carbonée de type biomasse avantageusement végétale de formule  $C_6H_9O_4$ .

Cette biomasse est soumise à une première étape de préparation consistant à un prétraitement tel que précédemment défini (Brique 1'). Ce prétraitement comprend avantageusement une ou plusieurs étapes choisie(s) parmi une étape de séchage, une étape de torréfaction, une étape de granulation et une étape de broyage.

10 La biomasse ainsi traitée est amenée dans un réacteur à flux entraîné notamment conçu pour une trempe au gaz de type PSG (pour « Process with Steam Generation »). Dans ce réacteur, la biomasse subit une gazéification à une température de  $1500^\circ\text{C}$ , sous une pression de 30 bars et ce, en présence de  $H_2O$ ,  $CO_2$  et/ou  $O_2$  comme agent gazéifieur et de  $O_2$  comme comburant (Brique 1).

15 Le gaz de synthèse produit suite à cette étape de gazéification comprend majoritairement du  $CO$  et du  $H_2$  dans un rapport  $H_2/CO$  de 0,6. Il est ensuite soumis à une étape de trempe de façon à faire baisser sa température jusqu'à une valeur de  $800^\circ\text{C}$  (Brique 2). Cette étape de trempe consiste à mettre en contact le gaz de synthèse issu de la gazéification avec au moins une partie de l'effluent gazeux ou gaz de tête, issu de la  
20 synthèse catalytique Fischer-Tropsch (Brique 5).

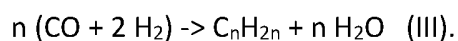
L'effluent trempé obtenu en sortie de l'unité de trempe est soumis à un autre traitement visant à récupérer de l'énergie calorifique de cet effluent trempé. Ce traitement met en œuvre un échangeur thermique et un générateur de vapeur par récupération de chaleur (HRSG pour « Heat Recovery Steam Generator ») (Brique 3). A  
25 l'issue de ce traitement, l'effluent récupéré présente une température de  $450^\circ\text{C}$  et un rapport  $H_2/CO$  compris entre 1,5 et 2.

Comme précédemment expliqué, cet enchaînement et, de façon générale, un procédé selon la présente invention ne présentent aucun réacteur de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (WGS).

L'effluent obtenu suite à l'étape d'échange thermique (Brique 3) est nettoyé de façon à éliminer les impuretés qu'il contient jusqu'à des taux acceptables pour la synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch ultérieurement mise en œuvre. La Brique 4 de la Figure 2 correspond donc à une étape de purification de l'effluent mettant en œuvre une unité de purification. Cette étape de purification est plus particulièrement une étape d'élimination des gaz acides tels que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) ou le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) contenus dans l'effluent trempé obtenu en sortie de la Brique 3 par utilisation de solvants chimiques tels que le monoéthanolamine, la diéthanolamine, la méthyl-diéthanolamine ou un de leurs mélanges et/ou de solvants physiques tels que le diéthyléther de polyéthylène glycol, le dibutyléther de polyéthylène glycol ou du méthanol. Les procédés utilisant des solvants chimiques fonctionnent à des températures de l'ordre de 20-30°C et de la pression atmosphérique jusqu'à possiblement 30 bars. Les procédés utilisant des solvants physiques fonctionnent à plus haute pression et plus basse température. Par exemple, dans le cas du méthanol, les températures sont de -30°C à -60°C et les pressions de 30 bars à 60 bars.

Une telle étape de purification peut être combinée à une ou plusieurs autre(s) étape(s) de purification choisie(s) dans le groupe constitué par une étape d'élimination des composés halogénés, une étape d'élimination des composés soufrés, une étape d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN) et une étape de purification finale mise en œuvre sur lit de garde.

L'effluent purifié obtenu en sortie de l'étape de nettoyage/purification est soumis à une étape de synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch (Brique 5) utilisant un catalyseur à base de cobalt ou de fer et selon la réaction (III) suivante :



Toutefois préalablement à cette étape de synthèse, l'effluent purifié obtenu en sortie de l'étape de nettoyage/purification est additionné de H<sub>2</sub> de façon à obtenir un rapport H<sub>2</sub>/CO de 2. Le H<sub>2</sub> utilisé est avantageusement obtenu via une étape de reformage, une étape d'électrolyse alcaline et/ou une étape d'électrolyse à hautes températures typiquement à 800°C et ce, à partir d'eau provenant du procédé ou injectée de l'extérieur.

L'effluent gazeux obtenu suite à la synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch comprend majoritairement du CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> et en faibles quantités des hydrocarbures avec plus de 5 carbones, alors que l'effluent liquide consiste en un mélange de d'hydrocarbures liquides comprenant plus de 5 carbones.

5

## II. Améliorations obtenues par mise en œuvre du procédé de l'invention.

Des calculs ont été réalisés afin de comparer les performances de l'invention avec deux cas de référence qui correspondent à un schéma standard avec trempe à l'eau et sans recyclage (Figure 1A) et à schéma avec trempe à l'eau et recyclage à l'aide de vaporeformage (Figure 1B).

10

Les calculs ont été réalisés avec le logiciel ProsimPlus, destiné à calculer les bilans de matière et d'énergie d'enchaînements de procédés.

Dans les 3 cas, la gazéification est réalisée en réacteur à flux entraîné avec un mélange biomasse, H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> de façon à atteindre un équilibre thermique à 1400°C. En sortie du réacteur, le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est de 0,54, contre environ 2 nécessaire pour la synthèse.

15

En aval de la gazéification, les 3 cas divergent :

- cas 1 (art antérieur, Figure 1A) : La trempe est réalisée à l'eau pour atteindre une température de 800°C. Le gaz est ensuite mis aux spécifications pour la synthèse en subissant une étape de Water Gas Shift et une étape de nettoyage (Acid Gas Removal) ayant entre autre pour fonction d'éliminer le CO<sub>2</sub>. La proportion du gaz traité par le WGS est fixée par l'objectif d'atteindre un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO de 2. Le gaz ainsi obtenu est ensuite traité dans la synthèse.

20

- cas 2 (art antérieur, Figure 1B) : La trempe est réalisée à l'eau pour atteindre une température de 800°C. Le gaz est ensuite mis aux spécifications pour la synthèse en subissant une étape de Water Gas Shift et une étape de nettoyage (Acid Gas Removal) ayant entre autre pour fonction d'éliminer le CO<sub>2</sub>. La proportion du gaz traité par le WGS est fixée par l'objectif d'atteindre un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO de 2. Le gaz ainsi obtenu est ensuite traité dans la synthèse. Le gaz de tête (coupe C1-C4) produit par la synthèse est recyclé grâce à une étape de vaporeformage isolée. Une proportion du gaz de

25

30

tête est transformée en  $\text{CO} + \text{H}_2$  et le reste est brûlé pour apporter l'énergie nécessaire à l'étape de vaporeformage. Ainsi, l'équilibre thermique de cette étape impose le taux de recyclage du gaz de tête. Dans nos calculs, ce taux a été calculé à 62%, ce qui veut dire qu'on peut s'attendre industriellement à un taux de recyclage compris entre 50% et 70%.

5 C'est une contrainte forte de cette option.

- cas 3 (invention, Figure 2) : La trempe est réalisée par injection de tout ou partie du gaz de tête (coupe C1-C4) produit par la synthèse et d'un complément éventuel de trempe à l'eau. Le gaz est ensuite mis aux spécifications pour la synthèse en subissant une étape de Water Gas Shift et une étape de nettoyage (Acid Gas Removal) ayant entre autre pour fonction d'éliminer le  $\text{CO}_2$ . La proportion du gaz traité par le WGS est fixée par l'objectif d'atteindre un rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2. Le gaz ainsi obtenu est ensuite traité dans la synthèse.

10

Dans cette configuration de trempe au gaz de tête, le taux de recyclage du gaz de tête est libre de 0 à 100%, puisque le complément est assuré par la trempe à l'eau. 0% correspond au cas 1 présenté plus haut. 100% n'est pas concevable en raison de la trop grande accumulation d'inertes dans le gaz, en particulier de  $\text{N}_2$  utilisée pour certains inertages et partiellement pour l'injection du solide dans le RFE. Un taux de purge, dans notre cas estimé aux environs de 10% est donc souhaitable. Un taux de recyclage variant de 10% à 90% est donc possible. Pour les calculs, les inventeurs ont travaillé avec la plage de taux de recyclage variant entre 50% et 90%.

15

20

Un des objectifs de cette trempe étant de convertir les hydrocarbures légers et notamment, le méthane, la partie du réacteur destinée à réaliser la trempe et la réaction devra être dimensionnée afin qu'un temps de séjour suffisant soit laissé au gaz pour que la transformation opère. De plus, le gaz passant de  $1400^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ , les cinétiques de conversion peuvent être affectées par les conditions de température rencontrée par le gaz. Pour ces deux raisons, le taux de conversion du gaz de tête ne peut pas être connu avec précision à ce jour. Les inventeurs ont donc réalisé plusieurs calculs avec 3 taux de conversion du gaz de tête fixes : 50%, 70% et 90%.

25

Dans chacun des trois cas, chaque étape a été modélisée en respectant les niveaux de température et de pression requis dans le procédé. Chaque étape

30

réactionnelle a été modélisée par une équation bilans décrivant la transformation chimique réalisée (gazéification, water gas shift, vaporeformage, synthèse, hydrocraquage). Ceci permet de s'assurer que les bilans de matière sont respectés. Les modèles thermodynamiques inclus dans le logiciel permettent de calculer les bilans énergétiques de chaque étape réactionnelle, ainsi que ceux des échangeurs et compresseurs.

L'échangeur à haute température (HSRG) n'a pas été simulé en détail car il n'y a pas d'objectif d'optimisation sur le bilan énergétique pour ces calculs (pas d'intégration énergétique poussée). Le refroidissement du gaz de synthèse est tout de même considéré dans le bilan.

Le Tableau 1 ci-après regroupe les résultats de calculs faits dans plusieurs configurations :

- le procédé de référence avec trempe à l'eau et sans recyclage (cas 1) ;
- le procédé avec trempe à l'eau et recyclage à l'aide d'un vaporeformage (cas 2) : l'équilibre énergétique de l'étape de vaporeformage imposant un taux de recyclage à 62%, il n'y a donc pas de liberté pour fixer le taux de recyclage ;

- Le procédé nouveau avec couplage trempe au gaz et recyclage (cas 3) : les hypothèses de calculs incluent le taux de conversion du gaz, qui peut dépendre de la configuration du réacteur, mais dont la présente invention n'est pas l'objet. Les inventeurs ont donc effectué les calculs pour 3 taux de conversion du gaz de tête : 90%, 70% et 50%.

Comme expliqué précédemment, la trempe au gaz permet une grande latitude en matière de taux de recyclage du gaz de tête. Les résultats pour 60% de recyclage, afin de pouvoir comparer avec le procédé standard et recyclage avec vaporeformage et 90% de recyclage sont présentés.

			Cas 1	Cas 2	Cas 3					
			Ss Recycl.	VapRef	Taux de conversion Gaz de tête = 90%		Taux de conversion Gaz de tête = 70%		Taux de conversion Gaz de tête = 50%	
Taux recyclage			0%	62%	60%	90%	60%	90%	60%	90%
Gazéification	C <sub>6</sub> H <sub>8,4</sub> O <sub>3,6</sub>	t/h	100	100	100	100	100	100	100	100
Gazéification	SynGas	t/h	180,4	180,4	180,4	180,4	180,4	180,4	180,4	180,4
Gazéification	H <sub>2</sub> /CO	-	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54

Trempe	Gaz de FT	t/h	0	14,0	14,0	38,7	14,8	41,5	15,9	45,7
Trempe	H <sub>2</sub> O	t/h	53,5	53,6	20,4	0,0	23,8	0,0	27,9	0,0
Trempe	SynGas	t/h	233,9	233,9	214,8	219,1	219,0	221,8	224,2	226,1
Trempe	H <sub>2</sub> /CO	-	0,94	0,94	1,28	1,43	1,24	1,40	1,20	1,37

WGS	% envoyé WGS		36,5	30,5	22,5	16,7	23,9	17,5	25,7	18,7
WGS	Débit shift	t/h	29,0	24,1	23,2	22,4	24,5	23,7	26,1	25,8
AGR	CO <sub>2</sub> entrée	t/h	20,2	16,9	15,6	13,1	16,1	13,5	16,7	14,0

Vaporeformage	H <sub>2</sub> O	t/h	0	9,5	0	0	0	0	0	0
Vaporeformage	Air	t/h	0	95,0	0	0	0	0	0	0

Synthèse	Débit entrée FT	t/h	70,4	95,1	97,0	129,3	96,0	130,5	94,8	132,7
Trempe	N <sub>2</sub>	t/h	2,2	5,6	5,3	19,6	4,3	19,6	4,3	19,6
Trempe	N <sub>2</sub>	fracmas	0,031	0,059	0,055	0,152	0,048	0,150	0,048	0,148
Synthèse	CH <sub>4</sub>	t/h	1,9	2,9	0,4	0,6	1,4	2,2	2,7	4,8
Synthèse	CH <sub>4</sub>	fracmas	0,027	0,022	0,004	0,005	0,015	0,017	0,029	0,036
Synthèse	C1-C4 (Tête)	t/h	16,5	22,8	23,4	43,0	24,8	46,1	26,5	50,8
Synthèse	C5-C10	t/h	6,1	8,1	8,5	10,0	8,4	10,1	8,3	10,3
Synthèse	C10+	t/h	13,0	17,2	17,8	20,9	17,2	20,3	16,4	19,6

Rendements	C5+	%	19	25	26	31	26	30	25	30
Rendements	Energétique	%	30	35	41	48	40	47	38	46

Eco	Classement		--	--	-	++	-	++	-	++
-----	------------	--	----	----	---	----	---	----	---	----

Tableau 1

Les indicateurs permettant de comparer les configurations entre elles sont :

i) le débit d'eau utilisée pour la trempe qui dimensionne les utilités du procédé ;

5 ii) le débit de syngas en sortie de la trempe, qui dimensionne l'installation de nettoyage de gaz ;

iii) le débit de gaz en sortie de la synthèse FT et le débit recyclé qui dimensionne la station de compression avant recyclage ;

iv) le rapport  $H_2/CO$  qui influence les paramètres de l'unité de WGS ;

10 v) le débit de syngas traité dans l'unité de WGS, qui est dimensionnant ;

vi) le débit de  $CO_2$  en entrée de l'unité de nettoyage des gaz (AGR) qui est dimensionnant ;

vii) l'existence de l'étape de Vaporeformage et le débit d'eau et d'air associés ;

15 viii) le débit de syngas à l'entrée de la synthèse FT, qui est dimensionnant ;

ix) les débits de  $N_2$  et  $CH_4$  en entrée de la synthèse FT, qui sont dimensionnant en temps qu'inertes ;

20 x) le rendement matière en composés de synthèse contenant plus de 5 carbones ( $C_5+$ ) ; et

xi) le rendement énergétique.

Leur évolution est détaillée dans le Tableau 2 ci-après.

<b>Etape</b>	<b>Indicateur</b>	<b>Variation entre sans recyclage et meilleur cas de la trempe FT (recyclage 90% et conversion 90%)</b>	<b>Cas vaporeformage (recyclage 62% et conversion 95%)</b>	<b>Gain de la trempe au gaz pour l'économie</b>
Trempe	Débit H2O	Baisse de 53t/h à 0 avec le recyclage. Déjà divisé par 2 avec 50% de recyclage	53t/h : idem que sans recyclage	+++
Trempe	Débit SynGas	Baisse de 5% : de 234 t/h à 220t/h	234 t/h : idem que sans recyclage	+
Synthèse	Débit C1-C4 (Tête)	Augmente de 160% 16 à 43 t/h avec le recyclage (50t/h si conversion = 50%)	23t/h : moitié moins que trempe gaz de tête à 60% de recyclage	--
Trempe	Débit Gaz de FT	Augmente de 0 à 39 t/h	14 t/h : idem trempe gaz de tête à 60% de recyclage	--
Trempe	Rapport molaire H2/CO	Augmente de 50% : 0,9 à 1,4	0,9 : idem que sans recyclage	+
WGS	Débit syngas envoyé WGS	Baisse de 25% : 29 t/h à 22 t/h	24 t/h : idem trempe gaz de tête à 60% de recyclage	+
AGR	Débit CO2	Baisse de 35% : 20t/h à 13t/h	17 t/h : idem trempe gaz de tête à 60% de recyclage	++
VapRef	Débit H2O, débit Air	La trempe FT permet d'éliminer cette étape	Etape et taux de recyclage imposés	+++
Synthèse	Débit syngas entrée FT	Augmente de 85% : 70 à 130t/h	95t/h : idem trempe gaz de tête à 60% de recyclage	--
Synthèse	Débit N2	Augmente de 2 à 20t/h	2 t/h : idem que sans recyclage	-
Synthèse	Débit CH4	Si forte conversion du gaz (90%), diminue de 70% : 2 à 0,6 t/h Si faible conversion (50%), augmente de 100% : de 2 à 4t/h	3t/h : 7 fois plus élevé que dans le cas trempe gaz de tête à 60% de recyclage	+
Rendements	Matière C5+	Augmente de 60% : 19 à 31 t/h	25t/h : idem trempe gaz de tête à 60% de recyclage	+++
Rendements	Energétique	Augmente de 60% : de 30 à 48%	33% : plus faible de 15% comparé au cas trempe gaz de tête à 60% de recyclage	+++

Tableau 2

5 Le classement économique, évalué à partir de l'existence d'installations et de tendances sur leur taille est également un critère très important, puisqu'il agrège l'ensemble des évolutions techniques précédentes. Les résultats des calculs permettent déjà de dégager des tendances (hausse ou baisse d'investissement et de fonctionnement).

Tout d'abord, le fait de pouvoir recycler le gaz de tête jusqu'à 90%, contre 60% dans le cas d'un recyclage avec vaporeformage présente un gros avantage, puisque que les performances du procédé sont meilleures avec un recyclage de 90% qu'avec un recyclage de 60%.

5 Les indicateurs qui influencent le plus favorablement le procédé avec la trempe au gaz (i.e. le procédé selon l'invention) sont :

- le débit d'H<sub>2</sub>O à la trempe, qui peut être réduit à zéro, comme attendu.

C'est un gain majeur. Il y a un intérêt économique sur les utilités, donc sur l'investissement et les frais de fonctionnement associés. La réduction est très avantageuse, comparé au  
10 recyclage avec vaporeformage qui consomme également de l'eau et de l'air ;

- les rendements de matière et d'énergie qui augmente de 60%. Le gain est donc très sensible avec le couplage de la trempe et du recyclage du gaz de tête FT. A noter qu'à taux de recyclage équivalent, le recyclage avec vaporeformage est pénalisé par la production de vapeur et la compression des gaz. Il perd un peu plus de 5% de rendement ;

15 - la suppression de l'étape de vaporeformage qui a un impact économique favorable et permet en outre d'économiser 10 t/h de vapeur d'H<sub>2</sub>O et un fort débit d'air ; et

- la baisse du débit de CO<sub>2</sub> de 35%, dimensionnant pour l'unité de nettoyage des gaz (AGR) ce qui permet donc d'envisager une réduction de la taille de l'AGR.

20

D'autres indicateurs influencent favorablement le procédé avec la trempe au gaz (i.e. le procédé selon l'invention), bien qu'avec un poids moins grand :

- le débit de gaz de synthèse en sortie de trempe baisse, en raison d'un moins grand débit d'eau à l'entrée. Ici aussi, on retrouve un avantage par rapport au  
25 recyclage avec vaporeformage dans lequel le gaz contient beaucoup d'eau ;

- le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO en sortie de trempe augmente de 50%, ce qui annonce une baisse du débit de gaz envoyé à l'étape de Water Gas Shift ;

- le débit de gaz envoyé à l'étape de Water Gas Shift diminue de 25%, ce qui permet d'envisager une réduction de la taille de l'unité et donc des frais  
30 d'investissement et de fonctionnement associés ; et

- le débit de  $\text{CH}_4$  diminue en entrée de synthèse, ce qui est favorable pour les dimensions de l'unité et pour la réaction car le  $\text{CH}_4$  est considéré comme un inerte et donc un diluant du gaz.

5 Les 4 indicateurs qui évoluent défavorablement, vont tous dans le sens d'une augmentation de la capacité de l'unité de synthèse de 50 à 80%. Il s'agit du débit de syngas à l'entrée de la synthèse, du débit de  $\text{N}_2$  à l'entrée de la synthèse, du débit de gaz de tête (C1-C4) produit et recyclé à la trempe (associé à une unité de compression). Ces indicateurs n'étant liés qu'à l'unité de synthèse FT, leur impact défavorable est  
10 contrebalancé par le fait que les frais d'investissement et de fonctionnement de cette unité seront adaptés à sa production qui augmente dans les mêmes proportions.

#### **En conclusion**

15 Les calculs montrent un fort intérêt à coupler le recyclage des gaz de tête de la synthèse FT et la trempe en sortie de réacteur de gazéification.

Ce couplage est plus souple que le recyclage avec vaporeformage car on peut fixer le taux de recyclage de 0 à 100% selon les objectifs recherchés alors que, dans le cas du vaporeformage, le taux de recyclage est imposé par la quantité de gaz FT à brûler pour réformer le gaz (évalué à environ 60%).

20 On notera qu'il est possible de supprimer l'étape de Water Gas Shift et pour ce faire, il faut utiliser un FT avec catalyseur au Fer (qui fonctionne avec  $\text{H}_2/\text{CO} < 2$ ) ou une injection d' $\text{H}_2$  externe si catalyseur cobalt ou faire un mélange avec des charges carbonées plus riches en C et H comme des pneus, des cokes de pétrole ou du charbon.

25 Le couplage recyclage des gaz de tête de la synthèse FT et trempe en sortie de réacteur de gazéification permet de réduire significativement la quantité d'eau consommée par le procédé, de réduire la taille des installations, à l'exception de l'unité de synthèse FT, voire de les supprimer (vaporeformage) et d'augmenter les rendements de matière et d'énergie.

30 Du point de vue économique, ce couplage a donc un impact favorable sur l'économie du procédé. Par rapport à un cas sans recyclage, ce couplage impose

nécessairement un investissement plus grand (gestion des recyclages, compresseur et taille de la synthèse FT), mais il permet d'augmenter significativement le rendement de production de carburant ce qui est très favorable en terme de coût de production. Par rapport au recyclage avec vaporeformage, ce couplage est beaucoup plus avantageux économiquement car on réduit les frais d'investissement (unité de vaporeformage supprimée notamment) et de fonctionnement, tout en augmentant la production de carburant. Au final, par rapport à la configuration sans recyclage, l'augmentation de l'investissement est compensée par l'augmentation des rendements et la baisse des coûts d'utilités, ce qui conduit à une baisse du coût de production du carburant.

Enfin, si l'on se compare aux cas avec échangeur, trempe au syngas ou trempe solide (voir avantages et inconvénient dans le Tableau 3 ci-dessous), on peut dire que dans ces 3 cas, le recyclage ne peut se faire qu'avec une étape de vaporeformage, donc avec les mêmes contraintes que le cas simulé plus haut (notamment recyclage plafonné à 60%). Ces 3 cas et le cas de trempe à l'eau ne permettent donc pas de bénéficier de l'ensemble des avantages obtenus via le procédé selon l'invention avec couplage trempe / recyclage.

Avantage	Conséquence	Trempe				
		Eau	Echangeur	Syngas	Solide	Sous-Produits gazeux (invention)
Energie sensible	=	X	X	X	X	X
Evite chaleur latente	Hausse Rdt E		X	X	X	X
Enthalpie de réaction	Hausse Rdt E				X	X
Réduction ou Suppression de WGS	Hausse Rdt C			X	X	X
Recyclage Carbone	Hausse Rdt C					X

Tableau 3

## RÉFÉRENCES

5 [1] Martelli *et al*, 2011, « Shell coal IGCCS with carbon capture : conventional gas quench vs. Innovative configurations », Applied Energy, vol. 88, pages 3978-3989.

[2] Demande de brevet US 2007/062117 au nom de Future Energy GmbH et Manfred Schingnitz, publiée le 22 mars 2007.

[3] Demande de brevet US 2007/051044 au nom de Future Energy GmbH et Manfred Schingnitz, publiée le 8 mars 2007.

10 [4] Brevet US 5,433,760 au nom de Shell Oil Company, publié le 18 juillet 1995.

[5] Demande internationale WO 94/26850 au nom de Shell Oil Company, publiée le 24 novembre 1994.

15 [6] Rudloff, 2005, « The development and operation of an optimised gasifier for syngas production from biomass », International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies.

[7] Van Paasen, 2012, Shell Projects & Technology, « TECHNOLOGY DEVELOPMENT FOR SHELL COAL GASIFICATION », 5th International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies.

20 [8] Demande de brevet FR 2 861 402 aux noms de l'Institut Français du Pétrole et du Commissariat à l'Energie Atomique, publiée 29 avril 2005.

[9] Article de Spivey et Egbebi, 2007, « Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas », Chem. Soc. Rev., vol. 36, pages 1514-1528.

25

## REVENDEICATIONS

1) Procédé de transformation chimique d'une matière carbonée comprenant au moins les étapes consistant à :

5 a) gazéifier ladite matière carbonée dans un réacteur à flux entraîné ou à lit fluidisé moyennant quoi un gaz de synthèse est produit ;

b) soumettre le gaz de synthèse produit à l'étape (a) à une trempe en ajoutant à ce gaz de synthèse un fluide de trempe ;

10 c) soumettre l'effluent trempé obtenu suite à l'étape (b) à un traitement de purification ;

d) soumettre l'effluent purifié obtenu suite à l'étape (c) à une réaction catalytique de synthèse utilisant comme réactifs du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H<sub>2</sub>) moyennant quoi un effluent gazeux et un effluent liquide sont obtenus ;

15 caractérisé en ce que tout ou partie de l'effluent gazeux obtenu lors de l'étape (d) est utilisé comme fluide de trempe lors de l'étape (b).

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite matière carbonée est choisie dans le groupe constitué par du gaz naturel, du gaz de schiste, du pétrole brut, du naphta léger, du fuel lourd, du charbon, du charbon bitumineux, des cokes  
20 tels que ceux de pétrole ou de charbon bitumineux, du charbon de lignite, des sables bitumineux, des schistes bitumineux, une matière organique d'origine animale ou végétale, une matière organique issue des activités humaines et l'un quelconque de leurs mélanges.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite  
25 matière carbonée est choisie dans le groupe constitué par les productions agricoles telles que des productions dédiées appelées « énergétiques » ; les résidus de productions agricoles tels que la paille des céréales, les cannes de maïs et les tiges de canne à sucre ; les productions forestières ; les résidus de productions forestières tels que les résidus de la

transformation du bois ; les résidus agricoles issus de l'élevage tels que farines animales, fumier et lisier ; et les déchets organiques.

5 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape (a) mise en œuvre dans un réacteur à flux entraîné consiste à amener la matière carbonée éventuellement prétraitée, en présence d'un agent gazéifiant et éventuellement d'un comburant, à une température supérieure ou égale à 1000°C, notamment comprise entre 1200°C et 1800°C et, en particulier, entre 1300°C et 1600°C et ce, sous une pression absolue comprise entre 1 bar et 80 bars, notamment entre 5 bars et 10 40 bars, et en particulier, entre 25 bars et 35 bars.

15 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape (a) mise en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé consiste à amener la matière carbonée éventuellement prétraitée, en présence d'un agent gazéifiant et éventuellement d'un comburant, à une température supérieure ou égale à 800°C et notamment comprise entre 800°C et 1200°C et ce, sous une pression absolue comprise entre 1 bar et 30 bars et notamment entre 1 bars et 10 bars, et en particulier, entre 1 bars et 5 bars.

20 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite étape de purification (c) met en œuvre au moins une étape choisie dans le groupe constitué par une étape d'élimination des gaz acides, une étape d'élimination des composés halogénés, une étape d'élimination des composés soufrés, une étape d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN), 25 une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (réaction de « Water Gas Shift ») et une étape de purification finale sur lit de garde.

30 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite réaction catalytique de synthèse lors de ladite étape (d) est choisie dans le groupe constitué par la synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch, la synthèse

catalytique de méthanol, la synthèse catalytique d'éthanol et la synthèse catalytique de diméthyléther.

5 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, préalablement à ladite étape de gazéification (a), la matière carbonée est soumise à un prétraitement, ce dernier comprenant avantageusement au moins une étape choisie dans le groupe constitué par une étape de séchage, une étape de torréfaction, une étape de granulation et une étape de broyage.

10 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à ajouter du H<sub>2</sub> à l'effluent purifié obtenu suite à ladite étape (c) et ce, préalablement à ladite étape de synthèse (d).

15 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à récupérer l'énergie calorifique de l'effluent trempé obtenu suite à ladite étape de trempe (b) et préalablement à ladite étape de purification (c).

20 11) Installation susceptible d'être mise en œuvre dans un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10, ladite installation comprenant :

- une unité de gazéification de la matière carbonée en gaz de synthèse, ladite unité comprenant au moins un réacteur à flux entraîné ou à lit fluidisé ;
  - une unité de trempe disposée en sortie de ladite unité de gazéification ;
  - une unité de purification de l'effluent trempé obtenu en sortie de ladite
- 25 unité de trempe ; et
- une unité réactionnelle de synthèse catalytique pour préparer un effluent gazeux et un effluent liquide à partir de l'effluent purifié obtenu en sortie de l'unité de purification ; et
  - des moyens pour recycler l'effluent gazeux obtenu en sortie de l'unité
- 30 réactionnelle vers l'unité de trempe.

12) Installation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite unité de purification comprend au moins une unité choisie dans le groupe constitué par une unité d'élimination des gaz acides, une unité d'élimination des composés halogénés, une unité d'élimination des composés soufrés, une unité d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN), une unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (unité WGS) et une unité de purification finale sur lit de garde.

13) Installation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite unité de purification ne comprend pas d'unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (unité WGS).

14) Installation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que ladite unité réactionnelle de synthèse catalytique de l'installation comprend au moins une unité choisie dans le groupe constitué par un réacteur de synthèse catalytique de type Fischer-Tropsch, un réacteur de synthèse catalytique de méthanol, un réacteur de synthèse catalytique d'éthanol et un réacteur de synthèse catalytique de diméthyléther.

15) Installation selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que ladite installation comprend en outre

- au moins une unité de prétraitement de la matière carbonée, avantageusement choisie dans le groupe constitué par une unité de séchage, une unité de torréfaction, une unité de granulation et une unité de broyage ;

- des moyens permettant d'injecter du H<sub>2</sub> à au moins un des effluents obtenus en sortie de l'unité de trempe ou en sortie de l'unité de purification ; et/ou

- des moyens pour récupérer l'énergie calorifique d'au moins un des effluents circulant dans ladite installation.

1/2

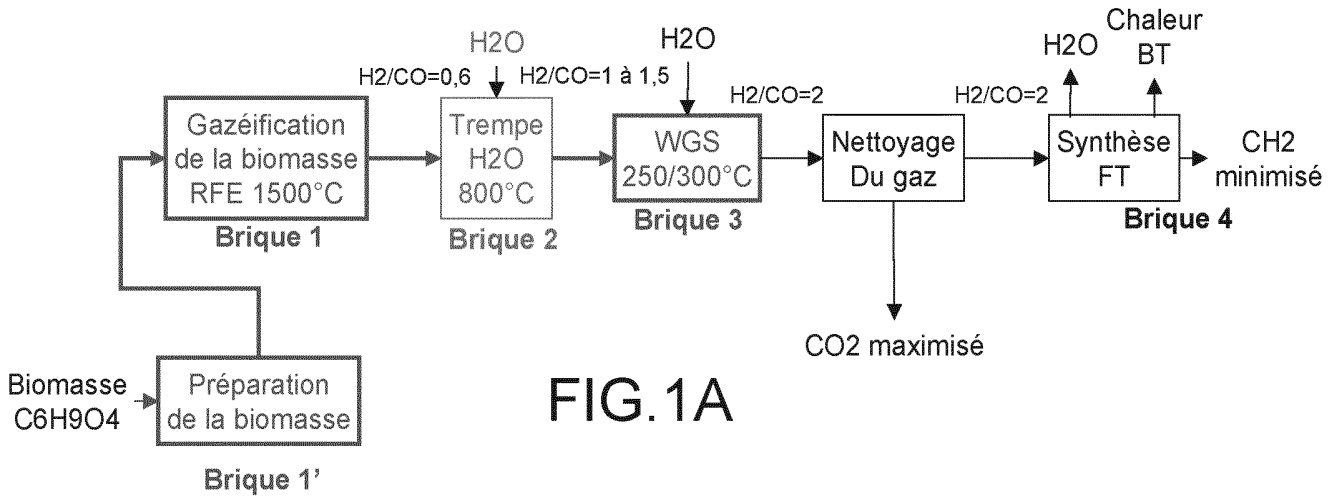


FIG.1A

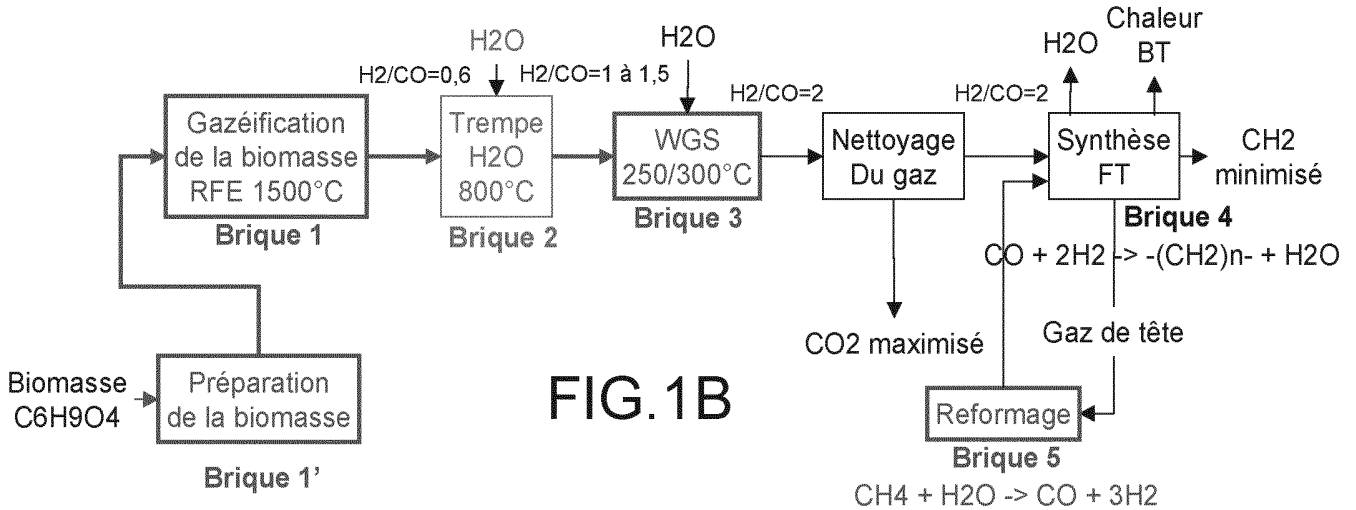


FIG.1B

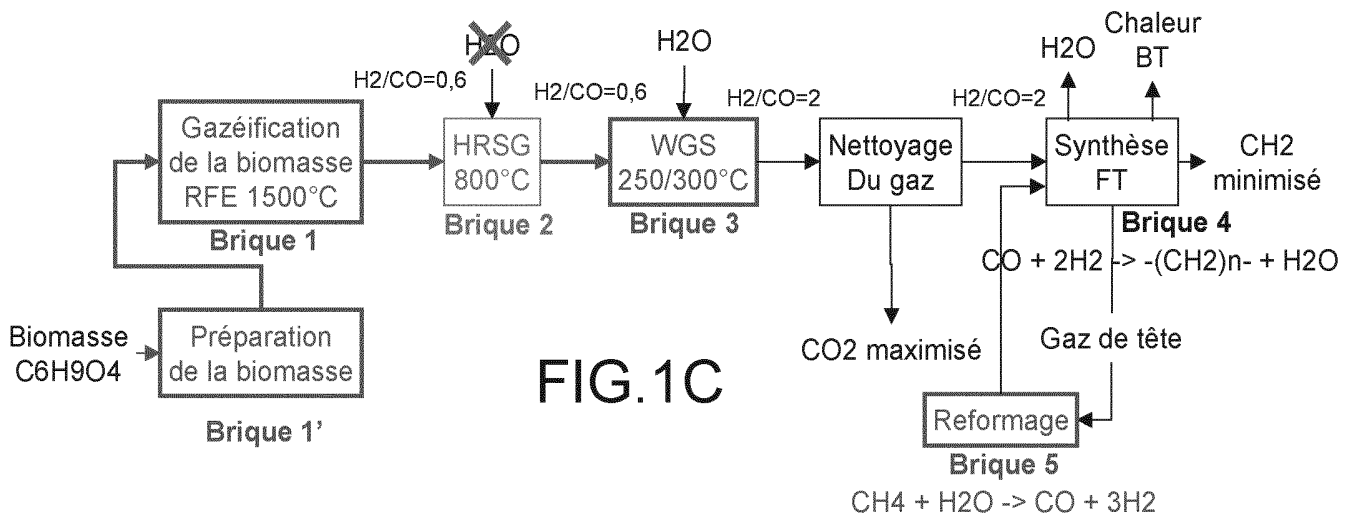
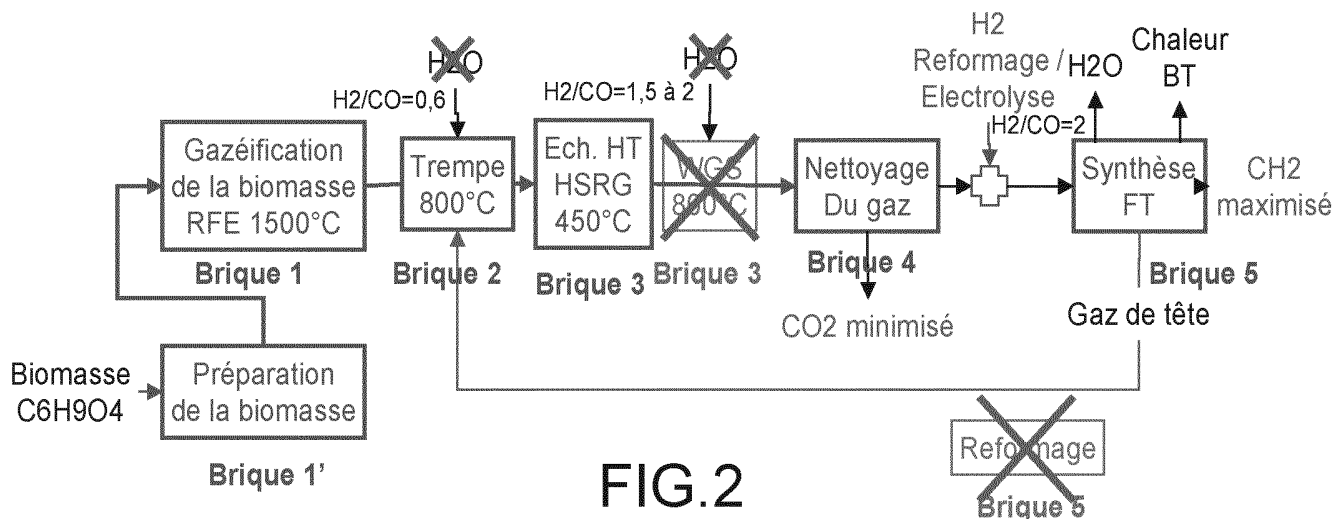
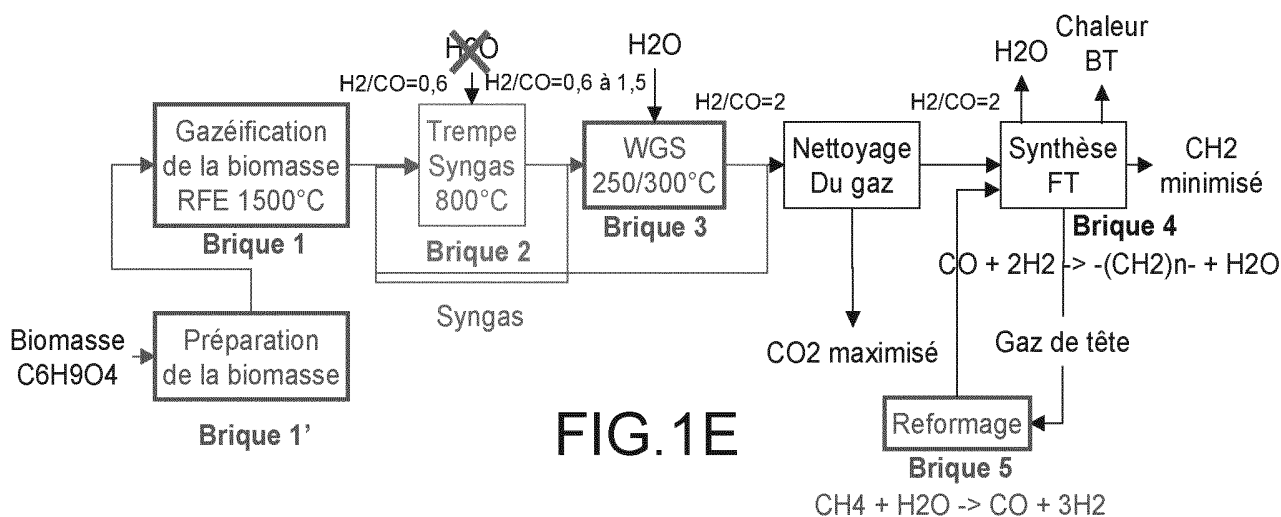
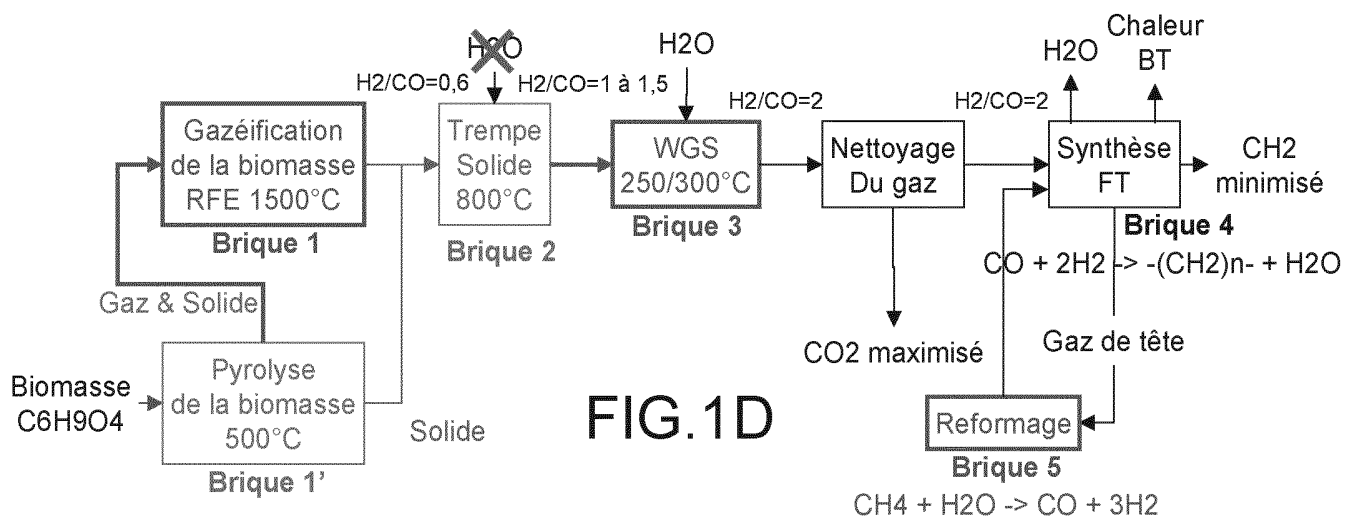


FIG.1C

2/2



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 817905  
FR 1560616

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2011/097648 A2 (FULCRUM BIOENERGY INC [US]; LUCAS STEPHEN H [US]; TIVERIOS PETER G [US] 11 août 2011 (2011-08-11) * alinéas [0007], [0042], [0044], [0046] - [0048], [0069], [0071], [0073]; figures *	1-15	B01J8/08 B01J8/24
A	EP 2 706 103 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 mars 2014 (2014-03-12) * revendications 13-14; figure 1; exemples *	1-15	
A	FR 2 910 489 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 27 juin 2008 (2008-06-27) * le document en entier *	1-15	
A	WO 2015/015433 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 5 février 2015 (2015-02-05) * figures *	1-15	
A	US 2008/098654 A1 (CHERRY ROBERT S [US] ET AL) 1 mai 2008 (2008-05-01) * le document en entier *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	FR 2 982 857 A1 (GDF SUEZ [FR]) 24 mai 2013 (2013-05-24) * le document en entier *	1-15	C10G C01B C07C C10J
A	EP 1 526 165 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 27 avril 2005 (2005-04-27) * le document en entier *	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juillet 2016		Cagnoli, Michele	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1560616 FA 817905**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-07-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011097648 A2	11-08-2011	EP 2534122 A2	19-12-2012
		US 2011201699 A1	18-08-2011
		US 2011201700 A1	18-08-2011
		US 2011201701 A1	18-08-2011
		US 2014107234 A1	17-04-2014
		US 2015376510 A1	31-12-2015
		US 2016200993 A1	14-07-2016
		WO 2011097648 A2	11-08-2011
EP 2706103 A1	12-03-2014	BR 102013021335 A2	14-07-2015
		EP 2706103 A1	12-03-2014
		FR 2994980 A1	07-03-2014
FR 2910489 A1	27-06-2008	EP 2142622 A2	13-01-2010
		FR 2910489 A1	27-06-2008
		US 2010237290 A1	23-09-2010
		WO 2008093012 A2	07-08-2008
WO 2015015433 A1	05-02-2015	EP 3027715 A1	08-06-2016
		FR 3009308 A1	06-02-2015
		WO 2015015433 A1	05-02-2015
US 2008098654 A1	01-05-2008	US 2008098654 A1	01-05-2008
		WO 2008067221 A1	05-06-2008
FR 2982857 A1	24-05-2013	AU 2012342614 A1	17-07-2014
		CN 104053754 A	17-09-2014
		EP 2782984 A1	01-10-2014
		FR 2982857 A1	24-05-2013
		JP 2014533706 A	15-12-2014
		NZ 626549 A	28-08-2015
		WO 2013076051 A1	30-05-2013
EP 1526165 A1	27-04-2005	AT 464367 T	15-04-2010
		CA 2483041 A1	24-04-2005
		DK 1526165 T3	26-07-2010
		EP 1526165 A1	27-04-2005
		FR 2861402 A1	29-04-2005
		US 2005250862 A1	10-11-2005