

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 861 402

21) N° d'enregistrement national : 03 12551

51) Int Cl<sup>7</sup> : C 10 G 3/00, C 10 J 3/00

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 24.10.03.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.04.05 Bulletin 05/17.

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 :

71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR et COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE — FR.

72) Inventeur(s) : BAYLE JEROME, BOISSONNET GUILLAUME, MARTY ERIC et SEILER JEAN MARIE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) PRODUCTION DE CARBURANTS LIQUIDES PAR UN ENCHAINEMENT DE PROCEDES DE TRAITEMENT D'UNE CHARGE HYDROCARBONÉE.

57) L'invention concerne une installation et un procédé pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide contenant de la matière organique dans lequel:

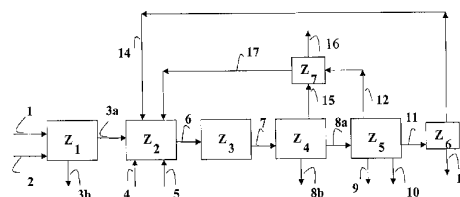
a) on soumet la charge solide à une étape de gazéification de manière à convertir ladite charge en gaz de synthèse,

b) on soumet le gaz de synthèse à un traitement de purification,

c) on soumet le gaz de synthèse purifié à une étape de conversion comportant la mise en oeuvre d'une synthèse de type Fischer-Tropsch de manière à convertir ledit gaz de synthèse en un effluent liquide et un effluent gazeux,

d) on fractionne l'effluent liquide de manière à obtenir une fraction gazeuse, une coupe naphta, une coupe kérosène et une coupe gasoil, et

e) on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans l'étape a) de gazéification.



FR 2 861 402 - A1



Domaine de l'invention :

La présente invention concerne un procédé pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide comprenant de la matière organique, typiquement la biomasse. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé comprenant une étape de gazéification de la charge solide, une étape de purification du gaz de synthèse et une étape de transformation du gaz de synthèse en carburants liquides.

10 Art antérieur :

Un grand nombre de brevets décrivent l'utilisation de gaz de synthèse pour produire des biocarburants par une synthèse Fischer-Tropsch à laquelle est souvent associé un hydrocraquage. La synthèse Fischer-Tropsch produit des coupes gazoil, kérosène, naphta et un gaz de tête en quantité plus ou moins importante en fonction du jeu de conditions opératoires choisi dans les zones réactionnelles du Fischer-Tropsch et de l'hydrocraquage, ainsi que des conditions opératoires du train de distillation en aval.

20 Le brevet US 5,494,653 propose une méthode de traitement d'un gaz de synthèse par mise en contact avec un catalyseur à base d'alumine et un mélange gazeux comprenant de la vapeur d'eau et des hydrocarbures, à une température comprise entre 530°C et 980°C, dans laquelle les hydrocarbures sont craqués pour former de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et/ou du dioxyde de carbone et dans laquelle la teneur en hydrogène augmente en même temps que la teneur en monoxyde de carbone diminue.

30 Un objet de la présente invention est de maximiser la conversion du carbone de la charge en carburants liquides lourds de type gazoil et/ou kérosène. On cherche ainsi à minimiser ou à valoriser le naphta produit par ce type de procédé, celui ci ne présentant qu'un intérêt économique limité. Différentes voies de valorisation peuvent être envisagées pour le naphta produit.

La demande de brevet WO 02/55633 envisage une méthode dans laquelle les oléfines légères contenues dans le naphta subissent une dimérisation pour être converties en coupes plus lourdes, la proportion d'oléfines contenues dans le naphta pouvant éventuellement être augmentée par une étape de déshydrogénation de la coupe naphta.

La demande de brevet WO 01/64610 envisage, quant à lui, l'utilisation de la coupe naphta pour produire des alkyl benzènes qui ont d'excellentes propriétés lubrifiantes. Le naphta est converti en aromatiques par réformage catalytique. La coupe C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub> produite par le Fischer-Tropsch est déshydrogénée puis réagit avec les aromatiques dans une unité d'alkylation.

La demande de brevet WO 01/60773 décrit un procédé pour convertir des hydrocarbures légers en hydrocarbures plus lourds mettant en œuvre des réactions de type Fischer-Tropsch à partir d'une charge de gaz naturel. Dans ce procédé, le gaz naturel est converti avec de la vapeur d'eau dans une étape de pré-reformage. Ce brevet décrit également la possibilité de recycler des hydrocarbures légers et éventuellement des effluents gazeux de la synthèse Fischer-Tropsch dans la zone de pré-reformage en amont de la zone de ladite synthèse Fischer-Tropsch. Du fait de la nature de la charge, en l'occurrence le gaz naturel, le rapport molaire de l'hydrogène sur le monoxyde de carbone, H<sub>2</sub>/CO, en sortie de la zone initiale de pré-reformage est généralement supérieur à 2 et doit être ajusté en minimisant l'injection de vapeur d'eau.

25

Dans le cas de l'invention, la charge hydrocarbonée est une charge solide telle que la biomasse. Ce type de charge est généralement, par rapport au gaz naturel, plus pauvre en hydrogène. De ce fait, le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO en sortie de l'étape de gazéification a tendance à être inférieure à 2, quelque soit la quantité de vapeur d'eau injectée.

30

Description détaillée de l'invention :

Un objet de la présente invention est de maximiser la conversion du carbone de la charge en carburants liquides lourds de type gasoil et/ou kérosène tout en limitant la diminution du rapport molaire  $H_2/CO$  dans l'étape de gazéification. Il est généralement nécessaire de compenser cette diminution du rapport molaire  $H_2/CO$  par un ajustement qui est réalisé par une réaction de conversion du monoxyde de carbone (shift-reaction selon la terminologie anglosaxonne), qui consiste à oxyder le monoxyde de carbone par de l'eau afin de produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Cet ajustement induit généralement une perte significative en débit massique de CO qui se répercute alors directement sur la production de biocarburants car celle-ci est directement proportionnelle au débit massique de monoxyde de carbone en entrée de l'étape de synthèse de type Fischer-Tropsch.

15

Il a été trouvé un procédé pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide contenant de la matière organique dans lequel :

- a) on soumet la charge solide à une étape de gazéification de manière à convertir ladite charge en gaz de synthèse comportant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène,
- b) on soumet le gaz de synthèse obtenu à l'étape a) à un traitement de purification comportant un ajustement pour augmenter le rapport molaire de l'hydrogène sur le monoxyde de carbone,  $H_2/CO$ , jusqu'à une valeur prédéterminée, de préférence comprise entre 1,8 et 2,2,
- c) on soumet le gaz de synthèse purifié obtenu à l'étape b) à une étape de conversion comportant la mise en œuvre d'une synthèse de type Fischer-Tropsch de manière à convertir ledit gaz de synthèse en un effluent liquide et un effluent gazeux,
- d) on fractionne l'effluent liquide obtenu à l'étape c) de manière à obtenir au moins deux coupes sélectionnées dans le groupe constitué par : une coupe gazeuse, une coupe naphta, une coupe kérosène et une coupe gasoil, et

30

e) on recycle au moins une portion de la coupe naphta à l'étape a) de gazéification.

Un autre objet de l'invention est de maximiser la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers lors de l'étape de gazéification. En effet, une charge de type biomasse peut engendrer, lors de l'étape de gazéification, la formation d'une quantité substantielle de méthane qu'il convient de convertir.

Ainsi, il a été trouvé que, en dépit du besoin de limiter la diminution du rapport molaire  $H_2/CO$  lors de l'étape a) de gazéification, des conditions sévères peuvent être avantageusement mises en œuvre lors de l'étape de gazéification.

Ainsi, l'étape a) de gazéification est, de préférence, mise en œuvre dans au moins une zone dans laquelle la température est maintenue au-dessus de  $1000^{\circ}C$ .

De manière plus préférée, lors de l'étape a) de gazéification :

- on met en contact la charge avec un agent oxydant dans des conditions de pyrolyse pour produire un premier effluent gazeux dans une zone primaire dans laquelle la charge solide est maintenue à l'état fluidisé et la teneur en gaz oxydant est maintenue au-dessous de 10 % molaire, de préférence au-dessous de 5 % molaire, et
- on soumet l'effluent gazeux ainsi produit à un traitement de finition dans une zone secondaire dans laquelle la température est maintenue entre  $1000$  et  $1500^{\circ}C$ .

L'apport d'énergie dans la zone primaire peut être, de préférence, réalisé par un solide caloporteur porté à une température généralement comprise entre  $600$  et  $1000^{\circ}C$ . Ce solide caloporteur peut correspondre, de manière non exhaustive, à un minéral naturel ou un mélange de minéraux naturels, éventuellement mis en forme, de type dolomie, mica, olivine, bentonite, trona, borax, ou autres dérivés, ou à un support de type inerte (sable, silice) ou actif (alumine, dolomie, olivine, charbon)

pouvant contenir des éléments métalliques (Ni, Cu, Fe, Zn ou autres), ou par des composés contenant des sels alcalins ou alcalino-terreux.

Le solide caloporteur peut, de préférence, comprendre une silice alumine  
5 présentant un caractère acide, telle que celles utilisées dans les procédés de craquage en lit fluidisé (FCC) de conversion des résidus lourds issus de la distillation du pétrole.

La charge peut être introduite dans la zone primaire par n'importe quel moyen  
10 connu de l'homme du métier. Par exemple, elle peut être introduite au moyen d'un gaz de convoyage pouvant être un gaz inerte de type azote, un agent oxydant de type vapeur d'eau ou dioxyde de carbone ou un gaz appauvri en oxygène de type fumées de combustion. La plupart des procédés de gazéification utilisent un gaz inerte comme vecteur de la charge solide et il est donc nécessaire de purger une  
15 fraction importante des effluents gazeux de la synthèse Fischer-Tropsch, cette fraction étant souvent supérieure ou égale à 10%, pour éviter l'accumulation de gaz inerte dans le circuit.

Selon un autre objet de l'invention, il est possible d'optimiser la fraction de  
20 purge des effluents gazeux de la synthèse Fischer-Tropsch. On peut chercher, par exemple, à limiter la fraction de purge à des valeurs inférieures à 5%.

Ainsi, la charge solide peut, de préférence, être injectée au moyen d'un fluide  
25 qui ne contient pas d'azote, par exemple du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau surchauffée.

Dans l'étape b) de l'invention, on soumet le gaz de synthèse obtenu à l'étape  
a) à un traitement de purification. Ce traitement de purification de l'étape b) peut comprendre, en outre, au moins l'un des traitements choisis parmi une réduction de  
30 la teneur en eau, une réduction de la teneur en poussière, une extraction du dioxyde de carbone et une compression du gaz de synthèse.

Dans l'étape c) de l'invention, on soumet le gaz de synthèse purifié obtenu à l'étape b) à une étape de conversion comportant la mise en œuvre d'une synthèse de type Fischer-Tropsch.

5 Cette étape c) peut, de préférence, comporter en outre une étape de filtration des cires produites par ladite synthèse de type Fischer-Tropsch, une étape de fractionnement de manière à récupérer une coupe de composés hydrocarbonés ayant au moins dix neuf atomes de carbones (coupe  $C_{19}^+$ ) et une étape d'hydrocraquage desdits composés.

10

De préférence, on recycle au moins une portion de l'effluent gazeux obtenu à l'étape c) et de la fraction gazeuse obtenue à l'étape d) dans l'étape a) de gazéification.

15

On peut également purger une portion de l'effluent gazeux obtenu à l'étape c) et de la fraction gazeuse obtenue à l'étape d).

Dans l'étape e) de l'invention, on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans l'étape a) de gazéification.

20

Selon un mode de réalisation de l'invention, on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans la zone primaire de l'étape a).

25 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans la zone secondaire de l'étape a).

L'invention concerne également une installation pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide contenant de la matière organique, ladite installation comportant :

30

- des moyens de gazéification de la charge solide en gaz de synthèse,

- des moyens de purification du gaz de synthèse, lesdits moyens de purification comportant un moyen d'ajustement du rapport molaire de l'hydrogène sur le monoxyde de carbone, H<sub>2</sub>/CO, dudit gaz de synthèse,
- des moyens de conversion du gaz de synthèse purifié en un effluent liquide, lesdits moyens de conversion comportant au moins un réacteur de synthèse Fischer-Tropsch,
- des moyens de fractionnement de l'effluent liquide permettant d'obtenir un carburant liquide et une coupe naphta, et
- des moyens de recyclage du naphta vers les moyens de gazéification.

10

De manière plus détaillée, l'installation peut comporter :

- des moyens d'alimentation de la charge solide,
- des moyens de gazéification reliés aux moyens d'alimentation et munis d'un conduit d'évacuation d'un gaz de synthèse,
- des moyens de purification reliés au conduit d'évacuation du gaz de synthèse et munis d'un conduit d'évacuation d'un gaz de synthèse purifié, lesdits moyens de purification comportant un moyen d'ajustement du rapport molaire de l'hydrogène sur le monoxyde de carbone, H<sub>2</sub>/CO, dudit gaz de synthèse,
- des moyens de conversion reliés au conduit d'évacuation du gaz de synthèse purifié et munis d'un conduit d'évacuation d'un effluent liquide, lesdits moyens de conversion comportant au moins un réacteur de synthèse Fischer-Tropsch,
- des moyens de fractionnement de l'effluent liquide reliés au conduit d'évacuation de l'effluent liquide et munis d'au moins un conduit d'évacuation de carburant liquide et d'un conduit d'évacuation d'une coupe naphta, et
- des moyens de recyclage disposés entre le conduit d'évacuation du naphta et les moyens de gazéification.

30

Ainsi le procédé et l'installation selon l'invention propose une solution originale et avantageuse permettant une conversion importante d'une charge solide

comprenant de la matière organique à granulométrie typiquement comprise entre 0,1 et 100 mm (millimètre) en coupes lourdes de type Gasoil + Kérosène.

Le procédé de l'invention permet, en particulier,

- 5 - une conversion importante du carbone de la charge initiale en gaz de synthèse,
- une production maximale de carburants liquides de type gasoil et kérosène, et
- 10 - une flexibilité opératoire importante permettant de jouer sur les différents débits de recycle et l'éventuel combustible d'appoint en zone secondaire de gazéification afin de pouvoir ajuster au mieux le rapport H<sub>2</sub>/CO du gaz de synthèse.

Un avantage de l'invention est donc de maximiser la conversion du carbone  
15 de la charge en carburants liquides lourds de type gasoil et/ou kérosène. Elle permet également de minimiser ou de valoriser le naphta produit par ce type de procédé.

Un autre avantage de l'invention est de limiter les ajustements coûteux pour  
20 augmenter le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO, lors de l'étape de purification du gaz de synthèse.

Un autre avantage de l'invention est de maximiser la conversion des goudrons  
et des hydrocarbures légers dans l'étape de gazéification tout en limitant la  
diminution du rapport molaire H<sub>2</sub>/CO induite par l'étage haute température  
25 secondaire.

Un autre avantage est la possibilité de réduire la fraction de purge des  
effluents gazeux de la synthèse Fischer-Tropsch.

### Description des figures :

D'autres avantages, détails et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus  
5 clairement dans la description des deux modes de réalisation illustrés dans les  
figures 1 et 2. Ces modes de réalisation sont donnés, à titre d'exemple, et ne  
présentent aucun caractère limitatif. Cette illustration du procédé de l'invention ne  
comporte pas l'ensemble des composantes nécessaires à sa mise en œuvre. Seuls  
10 les éléments nécessaires à la compréhension de l'invention y sont représentés,  
l'homme du métier étant capable de compléter cette représentation pour mettre en  
œuvre l'invention.

Dans les modes de réalisation représentés dans les Figures 1 et 2, le procédé  
de l'invention comprend les zones distinctes suivantes :

- 15 - une zone primaire Z1 de pyrolyse et de gazéification de la charge hydrocarbonée,
- une zone secondaire Z2 de gazéification opérant dans des conditions plus sévères que dans Z1,
- une zone Z3 de purification et de traitement du gaz de synthèse,
- 20 - une zone Z4 de production de carburants liquides à partir du gaz de synthèse et de transformation de ces carburants liquides afin de les ajuster aux spécifications finales des produits recherchés,
- une zone Z5 de séparation des effluents liquides en naphta, kérosène et gasoil,
- 25 - une zone Z6 de séparation du flux de naphta de manière à purger tout ou partie du naphta avant recyclage
- une zone Z7 de séparation du gaz de tête produit dans la section Z4 de manière à purger tout ou partie du gaz produit avant recyclage

30 Dans les modes de réalisation représentés, l'étape a) du procédé de l'invention est donc réalisée dans deux zones distincts Z1 et Z2.

Dans la zone Z1 est effectuée une pyrolyse et une gazéification de la charge hydrocarbonée alimentée par une conduite 1. La charge comporte des particules dont le diamètre moyen peut être compris entre 0,1 et 100 mm, préférentiellement entre 1 et 10 mm. La pyrolyse et la gazéification sont effectuées en présence d'un agent oxydant, alimenté par une conduite 2, telle que la vapeur d'eau, seule ou en mélange avec un autre gaz tel que du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ou du méthane. Sans sortir du cadre de l'invention, le gaz vecteur réactif peut être du dioxyde de carbone, seul ou en mélange avec un autre gaz tel que de la vapeur d'eau, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ou du méthane. En général, et de manière à obtenir au final un gaz de synthèse à fort pouvoir calorifique, la teneur en gaz oxydant, par exemple l'oxygène ou l'air, est, dans la mesure du possible, minimisée. La teneur en gaz oxydant est avantageusement inférieure à 10 % molaire, voire inférieure à 5% molaire.

La section Z1 correspond à un procédé en lit fluidisé comportant un ou plusieurs étages de pyrolyse et de gazéification tels que décrit par le brevet d'invention US 5,494,653. Deux types d'effluents sont produits : des effluents gazeux représentés par le flux 3a et des résidus solides non convertis représentés par le flux 3b. Les conditions opératoires sont définies par des températures de l'ordre de 700 à 950°C et des pressions de l'ordre de 0,05 à 0,5 MPa relatifs. L'apport d'énergie à la zone Z1 est fourni par la circulation d'un solide caloporteur entre les zones de gazéification et une zone périphérique, non représentées sur les figures, dans laquelle on effectue la combustion du carbone de la charge non convertie correspondant au flux 3b, et éventuellement un combustible d'appoint.

La conversion, dans la zone Z1, de la charge hydrocarbonée en gaz de synthèse comportant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène n'est pas totale. Des goudrons correspondant à des composés aromatiques plus ou moins alkylés ainsi que des hydrocarbures légers de type méthane et éthylène sont formés dans des proportions importantes. Le gaz de synthèse 3a produit dans la zone Z1 est donc soumis dans la zone Z2 à un traitement de finition plus sévère de manière à maximiser la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers en gaz de

synthèse par des réactions de reformage à la vapeur. Un agent oxydant 4 telle que de la vapeur d'eau, seule ou en mélange avec un autre gaz tel que du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ou du méthane peut être ajouté comme réactif à la zone Z2. Une charge hydrocarbonée gazeuse 5 ayant un rapport molaire d'hydrogène sur carbone élevé peut également être ajoutée de manière à améliorer le rapport  $H_2/CO$  en sortie de la zone Z2. Les conditions opératoires dans la zone Z2 sont très sévères avec des températures typiquement de l'ordre de 1000 à 1500°C.

10 L'apport d'énergie à la zone peut être fourni de multiples façons. On peut mentionner, de manière non exhaustive, l'utilisation de torches électriques à plasma, de brûleurs à oxygène ou à hydrocarbures.

Le gaz de synthèse 6 produit en sortie de la zone de finition Z2 subit une série de traitements successifs. L'ensemble de ces étapes de transformation ne sont pas décrites de manière exhaustive dans le brevet. On peut mentionner, à titre non exhaustif et non forcément obligatoire, la réduction de la teneur en eau et en poussières, la conversion du gaz de synthèse (shift conversion selon la terminologie anglo-saxonne) afin d'ajuster le rapport molaire  $H_2/CO$  nécessaire à la synthèse de carburants liquides, l'extraction éventuelle du dioxyde de carbone.

L'ensemble de ces traitements permet de produire un gaz de synthèse 7 dans les spécifications d'entrée requises de la zone de production de carburants liquides Z4. Cette zone comprend à la fois les unités de conversion du gaz de synthèse en carburants liquides de type Fischer-Tropsch avec un catalyseur disposé en lit fixe ou en suspension dans une phase liquide (slurry selon la terminologie anglosaxonne), des unités de filtration des cires produites dans le procédé, de fractionnement primaire et des unités d'hydrocraquage des composés lourds de type  $C_{19}^+$ .

30 Les effluents liquides 8a sont ensuite séparés dans la zone Z5 qui correspond à un enchaînement de tours de séparation comprenant au moins un débutaniseur et une colonne de séparation du naphta. Les effluents liquides produits correspondent à

une coupe naphta 11 formée principalement de composés de type  $C_5-C_9$  (c'est-à-dire une coupe formée essentiellement d'hydrocarbures  $C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$  comprenant 5, 6, 7, 8 ou 9 atomes de carbones), une coupe kérosène 10 de type  $C_{10}-C_{14}$  et une coupe gasoil 9 de type  $C_{15}-C_{19}$ . Le flux 12 correspond à la fraction gazeuse  $C_3-C_4$  produite en tête du débutaniseur.

Les effluents aqueux produits par la réaction Fischer-Tropsch sont évacués par la conduite 8b vers un dispositif de traitement de l'eau non représenté.

La coupe naphta 11 peut être recyclée toute ou partie dans la zone de gazéification Z2. La zone Z6 correspond à une zone de séparation de type manifold entre un courant de purge 13 et un courant de recyclage 14.

Le gaz de tête 15 du Fischer-Tropsch ainsi que les effluents de tête 12 du débutaniseur de la zone Z5 peuvent également être recyclés tout ou partie dans la zone de gazéification Z2. La zone Z7 correspond à une zone de séparation de type manifold entre un courant de purge 16 et un courant de recyclage 17. Le flux 17 recyclé est envoyé dans la zone de gazéification secondaire Z2. Dans la mesure où les conditions opératoires sont suffisamment sévères dans la zone Z1, on peut également envisager de renvoyer ce flux 17 dans la zone Z1.

Dans le mode de réalisation de la Figure 1, le flux 14 recyclé est envoyé dans la zone de gazéification secondaire Z2.

Dans le mode de réalisation représenté à la Figure 2, le flux 14 recyclé est envoyé dans la zone de gazéification primaire Z1.

#### Exemple 1 :

Cet exemple est basé sur la modélisation informatique d'un enchaînement de procédés de conversion de la biomasse en gaz de synthèse puis de conversion dudit gaz de synthèse en carburants liquides conformément à la Figure 1, à l'exception du

recyclage du gaz de tête et du recyclage du naphta produit dans la zone de séparation, qui ne sont pas réalisés. En d'autres termes les débits des courant 14 et 17 sont nuls. La modélisation a été réalisée par le logiciel Pro II ® commercialisé par la société SIMSCI.

5

Les calculs sont effectués pour une installation ayant une capacité de 50 tonnes par heure de biomasse sur base sèche, opérant à 0,4 MPa (mégapascals). La biomasse correspond à de la sciure de bois dont les particules solides présente un diamètre compris entre 1 et 4 mm et un rapport de la longueur sur le diamètre, L/D, compris entre 1 et 3. La biomasse est introduite en présence d'un gaz de  
10 convoyage qui correspond à de la fumée de combustion composée d'azote et de dioxyde de carbone.

La biomasse est introduite dans la zone de gazéification Z1 avec une humidité  
15 relative de 10 % en poids en présence de vapeur d'eau surchauffée à 500°C, la proportion initiale d'eau introduite étant de 0,47 kg d'eau par kg de biomasse sèche. La température de sortie des effluents en sortie de la zone primaire de gazéification Z1 est de 800°C.

20 Le post-traitement de finition du gaz de synthèse dans la zone Z2 permet de convertir les goudrons et le méthane résiduel présent dans le gaz de synthèse. Il est effectué à une température de 1300°C.

La zone Z3 comprend une zone de compression, une zone d'ajustement afin  
25 d'ajuster le rapport molaire  $H_2/CO$  à 2,15 et une zone d'extraction du  $CO_2$  par un lavage aux amines.

La zone Z4 comprend un réacteur Fischer-Tropsch opérant en présence d'un catalyseur en suspension dans une phase liquide, un fractionnement primaire  
30 permettant d'obtenir un gaz de tête et des effluents liquides envoyés dans un réacteur d'hydrocraquage.

La zone Z5 comprend un débutaniseur et une colonne de soutirage du naphtha.

La production cumulée de gasoil et de kérosène est de 6906 kg/hr, soit un rendement de 13,8 % en poids de biomasse sur base sèche.

5

Le tableau n°1 ci-dessous récapitule les différents flux de l'enchaînement de procédés.

Flux en kg/hr	1	2	3a	3b	4	5	6	7	8a	8b
Biomasse sèche	50000									
N2	5007	0	5007	0	0	0	5007	5056	50	0
H2		0	2622				3951	4380		
CO		0	19639				34534	28523		
CO2	1879	0	24895				14950	2440		
H2O		35523	28764				27258	226		17332
Goudrons		0	175							
Résidus carbonés				6698						
CH4		0	4598							
C2-C4										
C5-C9									2590	
C10-C14									2306	
C15-C19									4600	
TOTAL	56886	35523	85701	6708	0	0	85700	40626	9546	17332

Flux en kg/hr	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Biomasse sèche									
N2	0	0	0	50	0	0	5006	5056	0
H2				0			396	396	0
CO				4			2847	2851	0
CO2				16			2405	2421	0
H2O				12			97	109	0
Goudrons				0			0	0	0
Résidus carbonés									
CH4				1			1150	1151	0
C2-C4				10			1847	1857	0
C5-C9			2590		2590	0			
C10-C14		2306							
C15-C19	4600								
TOTAL	4600	2306	2590	93	2590	0	13748	13841	0

10

Tableau 1

Le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est de 1,87 en sortie de la zone Z1. La conversion du méthane et des goudrons dans la zone Z2 fait chuter le rapport à la valeur de 1,60, ce qui nécessite un ajustement important sur le gaz de synthèse produit pour ramener le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO à 2,15 en entrée du Fischer-Tropsch.

15

### Exemple 2 :

Une simulation informatique est réalisée sur la base de l'exemple 1, à l'exception du gaz de tête produit dans la section Fischer-Tropsch Z4, qui est recyclé

20

en entrée de la zone Z2 de gazéification secondaire avec un niveau de purge de 15% de manière à éviter des accumulations excessives d'azote dans la boucle de gaz de synthèse. La production cumulée de gasoil et de kérosène est de 9550 kg/hr, soit un rendement de 19,1 % en poids de biomasse sur base sèche.

5

Le tableau n°2 ci-dessous récapitule les différents flux de l'enchaînement de procédés.

Flux en kg/hr	1	2	3a	3b	4	5	6	7	8a	8b
Biomasse sèche	50000									
N2	5007	0	5007	0	0	0	32176	32188	130	0
H2		0	2622				5590	6057		
CO		0	19639				45980	39442		
CO2	1879	0	24895				16634	2691		
H2O		35523	28764				23172	371		24049
Goudrons		0	175							
Résidus carbonés				6698						
CH4		0	4598							
C2-C4										
C5-C9									3581	
C10-C14									3189	
C15-C19									6361	
TOTAL	56886	35523	85701	6708	0	0	123552	80749	13261	24049

Flux en kg/hr	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Biomasse sèche									
N2	0	0	0	130	0	0	32058	5019	27169
H2				0			548	82	466
CO				16			3936	450	3349
CO2				64			3326	300	2829
H2O				48			134	57	1114
Goudrons				0			0	0	0
Résidus carbonés									
CH4				16			1590	245	1353
C2-C4				300			1847	443.8	1571.1
C5-C9			3581		3581	0			
C10-C14		3189							
C15-C19	6361								
TOTAL	6361	3189	3581	574	3581	0	43438	6597	37851

20

Tableau 2

Le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est également de 1,87 en sortie de la zone Z1. Le recyclage du gaz de tête dans la zone Z2 permet de limiter la diminution du rapport H<sub>2</sub>/CO. Ce rapport présente la valeur de 1,70, ce qui minimise le recours à l'ajustement sur le gaz de synthèse pour ramener le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO à 2,15 en entrée de la zone de synthèse Fischer-Tropsch.

25

### Exemple 3 (selon l'invention) :

30

Une simulation informatique est réalisée sur la base de l'exemple 1, à l'exception du gaz de tête produit dans la section Fischer-Tropsch Z4, qui est recyclé

en entrée de la zone Z2 de gazéification secondaire. Il en est de même pour le naphta produit dans la zone de séparation finale Z5 des carburants liquides. Les niveaux de purge sont respectivement de 15% sur le gaz de tête et de 1% sur le naphta de manière à éviter des accumulations excessives de produits indésirables dans la boucle de gaz de synthèse. La production cumulée de gasoil et de kérosène est de 12504 kg/hr, soit un rendement de 25,0 % en poids biomasse sur base sèche.

Le tableau n°3 ci-dessous récapitule les différents flux de l'enchaînement de procédés.

Flux en kg/hr	1	2	3a	3b	4	5	6	7	8a	8b
Biomasse sèche	50000									
N2	5007	0	5007	0	0	0	32176	32176	0	0
H2		0	2622				7433	7931		
CO		0	19639				58611	51643		
CO2	1879	0	24895				17183	2813		
H2O		35523	28764				16091	461		30754
Goudrons		0	175							
Résidus carbonés				6698						
CH4		0	4598							
C2-C4										
C5-C9									4689	
C10-C14									4175	
C15-C19									8329	
TOTAL	56886	35523	85701	6708	0	0	131495	95024	17193	30754

Flux en kg/hr	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Biomasse sèche									
N2	0	0	0	0	0	0	32176	5007	27169
H2				0			718	107	610
CO				10			5154	450	4385
CO2				41			4354	300	3704
H2O				31			176	57	1455
Goudrons				0			0	0	0
Résidus carbonés									
CH4				10			2082	150	1771
C2-C4				100			2418	119	2057
C5-C9			4689		47	4642			
C10-C14		4175							
C15-C19	8329								
TOTAL	8329	4175	4689	193	47	4642	47077	6190	41151

Tableau 3

Le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est toujours de 1,87 en sortie de la zone Z1. Le recyclage du gaz de tête cumulé à celui du naphta dans la zone Z2 permet de limiter la diminution du rapport H<sub>2</sub>/CO, qui présente la valeur de 1,78, ce qui limite d'autant le recours à l'ajustement sur le gaz de synthèse pour ramener le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO à 2,15.

Il s'agit donc de la configuration optimale pour maximiser le débit massique de monoxyde de carbone en entrée de la zone de synthèse Fischer-Tropsch.

L'exemple met en évidence le gain substantiel occasionné par le recyclage du naphta et du gaz de synthèse dans la boucle de gaz de synthèse.

## REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide contenant de la matière organique dans lequel:
  - 5 a) on soumet la charge solide à une étape de gazéification de manière à convertir ladite charge en gaz de synthèse comportant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène,
  - b) on soumet le gaz de synthèse obtenu à l'étape a) à un traitement de purification comportant un ajustement pour augmenter le rapport molaire de l'hydrogène sur  
10 le monoxyde de carbone,  $H_2/CO$ , jusqu'à une valeur prédéterminée,
  - c) on soumet le gaz de synthèse purifié obtenu à l'étape b) à une étape de conversion comportant la mise en œuvre d'une synthèse de type Fischer-Tropsch de manière à convertir ledit gaz de synthèse en un effluent liquide et un effluent gazeux,
  - 15 d) on fractionne l'effluent liquide obtenu à l'étape c) de manière à obtenir au moins deux coupes sélectionnées dans le groupe constitué par : une coupe gazeuse, une coupe naphta, une coupe kérosène et une coupe gasoil, et
  - e) on recycle au moins une portion de la coupe naphta à l'étape a) de gazéification.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la valeur prédéterminée de l'étape b) est comprise entre 1,8 et 2,2.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel l'étape a) de gazéification est mise en œuvre dans au moins une zone dans laquelle la  
25 température est maintenue au-dessus de 1000°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel lors de l'étape a) de gazéification,
  - on met en contact la charge avec un agent oxydant dans des conditions de  
30 pyrolyse pour produire un premier effluent gazeux dans une zone primaire dans laquelle la charge solide est maintenue à l'état fluidisé et la teneur en gaz oxydant est maintenue au-dessous de 10 % molaire, et

- on soumet l'effluent gazeux ainsi produit à un traitement de finition dans une zone secondaire dans laquelle la température est maintenue entre 1000 et 1500°C.
- 5 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'apport d'énergie dans la zone primaire est réalisé par la circulation d'un solide caloporteur.
  6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le solide caloporteur comprend une silice alumine présentant un caractère acide.
  - 10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la charge solide est injectée au moyen d'un fluide qui ne contient pas d'azote, par exemple du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau surchauffée.
  8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le traitement de purification de l'étape b) comprend, en outre, au moins l'un des traitements choisis parmi une réduction de la teneur en eau, une réduction de la teneur en poussière, une extraction du dioxyde de carbone et une compression du gaz de synthèse.
  - 15 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape c) comportant la mise en œuvre d'une synthèse de type Fischer-Tropsch comporte en outre une étape de filtration des cires produites par ladite synthèse de type Fischer-Tropsch, une étape de fractionnement de manière à récupérer une coupe de composés hydrocarbonés ayant au moins dix neuf atomes de carbones et une étape d'hydrocraquage desdits composés.
  - 20 10. Procédé selon l'une des revendication 1 à 9, dans lequel on recycle au moins une portion de l'effluent gazeux obtenu à l'étape c) et de la fraction gazeuse obtenue à l'étape d) dans l'étape a) de gazéification.
  - 25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel on purge une portion de l'effluent gazeux obtenu à l'étape c) et de la fraction gazeuse obtenue à l'étape d).
  - 30

12. Procédé selon l'une des revendications 4 à 11, dans lequel on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans la zone primaire de l'étape a).
- 5 13. Procédé selon l'une des revendications 4 à 12, dans lequel on recycle au moins une portion de la coupe naphta dans la zone secondaire de l'étape a).
14. Installation pour la production de carburants liquides à partir d'une charge solide contenant de la matière organique, ladite installation comportant :
- 10 - des moyens de gazéification (Z1, Z2) de la charge solide en gaz de synthèse,
- des moyens de purification (Z3) du gaz de synthèse, lesdits moyens de purification comportant un moyen d'ajustement du rapport molaire de l'hydrogène sur le monoxyde de carbone, H<sub>2</sub>/CO, dudit gaz de synthèse,
- 15 - des moyens de conversion (Z4) du gaz de synthèse purifié en un effluent liquide, lesdits moyens de conversion comportant au moins un réacteur de synthèse Fischer-Tropsch,
- des moyens de fractionnement (Z5, Z6) de l'effluent liquide permettant d'obtenir un carburant liquide et une coupe naphta, et
- 20 - des moyens de recyclage (14) du naphta vers les moyens de gazéification (Z1, Z2).

1/1

FIG. 1

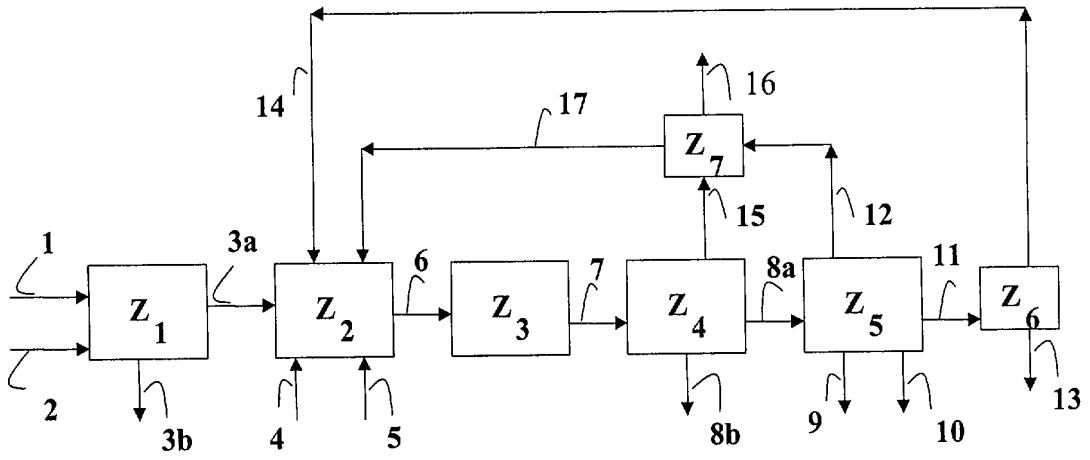
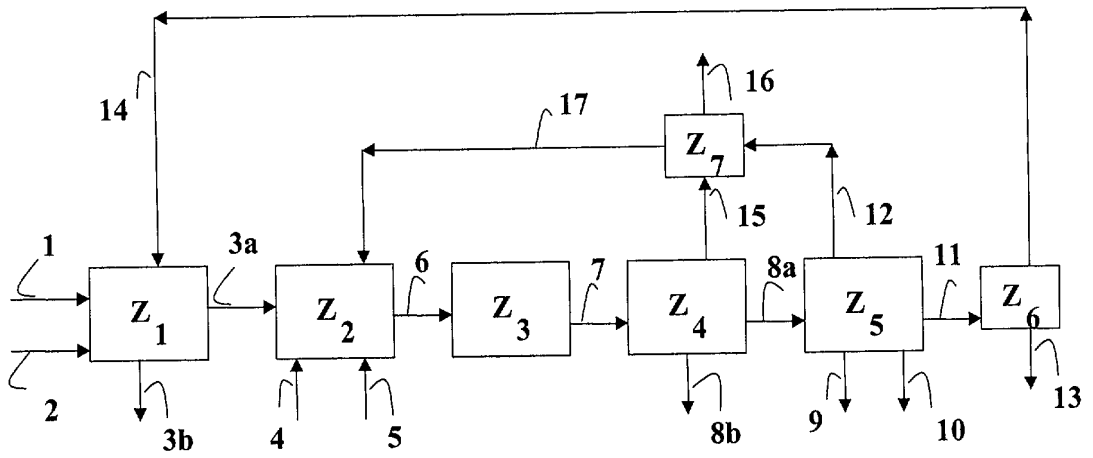


FIG. 2





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 643410  
FR 0312551

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		
Y	WO 01/66496 A (WOODLAND CHEMICAL SYSTEMS INC ; KELLY KAREN VENITA (CA); MELNICHUK LAR) 13 septembre 2001 (2001-09-13) * revendications 1,2,7,9 * * page 7, ligne 2 - page 8, ligne 1 * * figure 1 *  -----	1,2,4,8, 10,12,14	C10G3/00 C10J3/00
Y	US 2003/192235 A1 (FRENCH ROBERT ET AL) 16 octobre 2003 (2003-10-16) * revendications 1,14,17,18 * * alinéa [0023] * * figure 1 *  -----	1,2,4,8, 10,12,14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10G C10J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		22 juin 2004	De Herdt, 0
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0312551 FA 643410**

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 22-06-2004

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 0166496 A	13-09-2001	AU 4039001 A	17-09-2001
		WO 0166496 A2	13-09-2001
		EP 1263698 A2	11-12-2002
		US 2002035291 A1	21-03-2002
-----			
US 2003192235 A1	16-10-2003	WO 03087274 A1	23-10-2003
-----			