

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 153 235
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400229.2

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 J 3/54, C 10 J 3/56,**
C 10 J 3/46

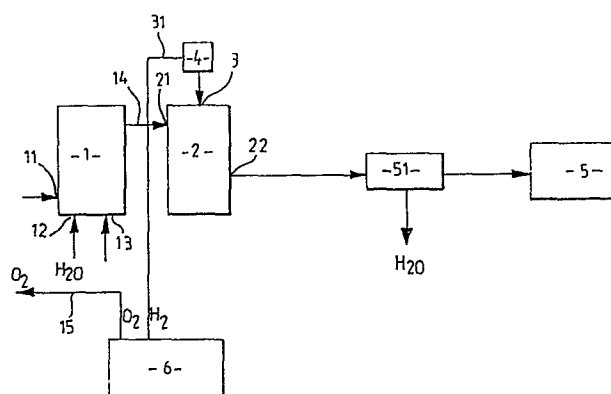
(22) Date de dépôt: 12.02.85

(30) Priorité: 16.02.84 FR 8402331

(71) Demandeur: **FRAMATOME ET CIE.,** Tour Fiat 1, Place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR)(43) Date de publication de la demande: 28.08.85
Bulletin 85/35(72) Inventeur: **Chrysostome, Gérard,** 7 rue de Nevers,
F-71200 Le Creusot (FR)
Inventeur: **Lemasle, Jean-Michel,** 3 Promenade St Henri,
F-71200 Le Creusot (FR)(64) Etats contractants désignés: **DE FR IT SE**(74) Mandataire: **Moncheny, Michel et al,** c/o Cabinet
Lavoix 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris
Cedex 09 (FR)**(64) Procédé de production de gaz de synthèse.**

(57) L'invention a pour objet un procédé et une installation de production de gaz de synthèse dans lequel on produit tout d'abord, dans un premier réacteur (11) de gazéification avec production, en plus du monoxyde de carbone et de l'hydrogène utiles, des espèces dites « fatales » telles que du carbone non converti, des hydrocarbures et des goudrons puis, dans un second réacteur (2), une conversion à haute température des espèces fatales en hydrogène et monoxyde de carbone.

Selon l'invention, l'élévation de température dans le réacteur de conversion (2) est réalisée par insufflation dans ce dernier d'un gaz préalablement porté à très haute température dont le débit et la température sont réglés de façon à élever la température moyenne du mélange gazeux dans le second réacteur (2) à un niveau suffisant pour y effectuer la conversion des espèces fatales.

**EP 0 153 235 A1**

Procédé de production de gaz de synthèse

L'invention a pour objet un procédé de production, à partir d'une matière hydrocarbonée, d'un gaz de synthèse à base de CO et H₂ utilisable pour la synthèse d'une substance chimique comme par exemple le méthanol, ou bien comme combustible.

5 Par gazéification d'une substance carbonée, par exemple un produit de biomasse ou du charbon, on peut obtenir un gaz dit "de synthèse" constitué essentiellement de monoxyde de carbone et d'hydrogène et qui peut servir de matière première pour la synthèse de corps chimiques tels que le méthanol ou l'ammoniac, ou bien de combustible industriel, ou bien encore
10 permettre de réaliser des réactions de réduction et d'hydrogénation.

Normalement la production du gaz de synthèse se fait en deux étapes successives. Dans un premier réacteur, on réalise tout d'abord la gazéification proprement dite de la substance hydrocarbonée, avec production d'un mélange gazeux à base de CO et H₂ contenant également des proportions
15 notables d'autres espèces dites "fatales" comme du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau, du méthane, du carbone imbrûlé et, notamment dans le cas de gazéification d'un produit de biomasse, des hydrocarbures C_nH_m et des goudrons.

Dans de nombreux procédés, on a jugé avantageux de réaliser la
20 gazéification de la substance hydrocarbonée en lit fluidisé en présence d'oxygène. Dans le cas par exemple d'un produit de biomasse, l'utilisation du lit fluidisé permet d'utiliser des déchets de bois de granulométries variables et donc d'économiser sur le broyage de la matière première, mais aussi d'admettre des matériaux variés comme des bois de diverses origines,
25 de l'écorce, de la paille, de la bagasse, ou différents déchets végétaux.

L'injection d'oxygène dans le réacteur permet de travailler en mode "autothermique", l'oxygène injecté apportant l'énergie nécessaire à la gazéification par combustion partielle du bois. Toutefois, le gaz produit dans ces conditions contient des proportions significatives de CO₂ et H₂O
30 produit par la combustion partielle.

Dans certains procédés dits en cendres agglomérantes, on travaille à haute température ce qui permet d'augmenter le rendement de gazéification. Cependant, l'agglomération et l'évacuation des cendres posent des problèmes difficiles à résoudre notamment dans le cas des réacteurs de grandes dimensions et c'est pourquoi, dans de nombreux cas, on préfère maintenir dans le lit fluidisé une température modérée, de l'ordre de 700 à 800°C qui permet de rester en-dessous de la température de fusion ou de ramollis-

sement des cendres, celle-ci étant proche de 1000°C dans le cas du bois. Ce mode de fonctionnement à température modérée est plus simple à mettre en œuvre mais conduit cependant, dans le cas du bois notamment, à la production de quantités relativement importantes de méthane et d'hydrocarbure.

5 A titre d'exemple, à la sortie d'un réacteur de gazéification du bois à température modérée, comprise entre 700 et 800°C, le gaz obtenu peut avoir par exemple la composition suivante, exprimée en % volumique sur le gaz brut :

10 $\text{CO} = 29 \% \text{ CH}_4 = 6,5 \%$
 $\text{CO}_2 = 16 \% \text{ C}_2\text{H}_4 = 2,5 \%$
 $\text{H}_2 = 12 \% \text{ C}_2\text{H}_6 = 0,3 \%$
 $\text{H}_2\text{O} = 33 \% \text{ C}_2\text{H}_2 = 0,2 \%$

+ Traces de goudrons + carbone imbrûlé

15 Le gaz ainsi produit présente donc l'inconvénient d'être tout à fait impropre, en l'état, à une synthèse chimique. En revanche, ce procédé de gazéification à température modérée présente l'avantage d'être bien maîtrisé, aisément contrôlable, et apte à traiter une variété étendue de matières hydrocarbonées, sans conditionnement préalable souvent très coûteux.

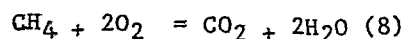
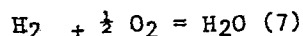
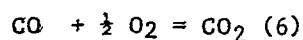
20 Il faut alors, dans une seconde étape, ajuster la composition du gaz pour le rendre propre à une synthèse chimique avec un bon rendement, c'est-à-dire en maximisant la production de CO et H₂.

On utilise à cet effet un second réacteur dans lequel on réalise une conversion où les principales réactions peuvent être les suivantes :

25 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (1)$
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 4\text{H}_2 \quad (2)$
 $\text{C}_n\text{H}_m + n \text{H}_2\text{O} = n \text{CO} + (n + m/2)\text{H}_2 \quad (3)$
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (4)$
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 \quad (5)$

30 Ces réactions, dont la vitesse augmente avec la température, sont toutes endothermiques et nécessitent donc un apport de chaleur qui, jusqu'à présent, était obtenu par injection d'oxygène dans le second réacteur de conversion, de façon à réaliser une combustion partielle du gaz brut provenant du premier réacteur, pour libérer la chaleur nécessaire à la réalisation des réactions (1) à (5).

35 Ces réactions de combustion partielles sont du type :



etc ...

On peut ainsi obtenir à l'intérieur du réacteur de conversion une température de 1200 à 1500°C qui permet, en favorisant les réactions de conversion, de disposer d'un gaz ne contenant pratiquement plus de méthane, d'hydrocarbures supérieurs ou de carbone imbrûlé. En revanche, comme l'indiquent les réactions de combustion données ci-dessus, la combustion partielle du gaz produit des quantités significatives de CO₂ au détriment du CO. En pratique, 35 % environ du carbone provenant de la matière première peut se retrouver sous forme de CO₂ ce qui représente une perte en carbone potentielle d'un tiers environ.

On peut aussi, dans un autre mode de conversion, faire passer les gaz sur un catalyseur dont la présence permet la réalisation des réactions de conversion à des températures plus modérées, de l'ordre de 950 à 1100°C, ce qui réduit la quantité d'oxygène à injecter dans le gaz et par conséquent la combustion partielle de ce dernier pour produire l'élévation de température nécessaire. On produit ainsi un gaz exempt de méthane et d'hydrocarbures supérieurs et contenant moins de CO₂ avec une consommation d'oxygène plus réduite. Cependant, ce procédé catalytique nécessite la présence d'un dépoussiérage à haute température du gaz avant son entrée dans le réacteur de conversion pour protéger le catalyseur.

L'invention a pour objet un nouveau procédé plus simple à mettre en oeuvre et permettant de réaliser d'une part la réaction de gazéification à température modérée et d'autre part la réaction de conversion à température plus élevée sans combustion partielle du CO et par conséquent sans perte de carbone. En outre, le procédé selon l'invention permet de régler plus facilement les proportions relatives des constituants du gaz produit.

Conformément à l'invention, l'élévation de température dans le réacteur de conversion est réalisée par insufflation dans ce dernier d'un gaz préalablement porté à très haute température, et dont le débit et la température sont réglés en fonction l'un de l'autre et du débit et de la température des gaz issus du premier réacteur, de façon à élever la température moyenne du mélange gazeux dans le second réacteur à un niveau suffisant pour y effectuer la conversion des espèces fatales.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le gaz insufflé est porté à très haute température par passage dans une torche à plasma placée au débouché d'un circuit d'insufflation du gaz dans le réacteur de conversion, le gaz étant ainsi porté à une température comprise entre 3000 et 5000°C.

Selon une autre caractéristique essentielle du procédé, le gaz insufflé est l'un des gaz servant à la synthèse et dont le débit d'insufflation est réglé en fonction des proportions des différents gaz de façon à obtenir le rapport de proportion souhaitable dans le gaz de synthèse, la
5 température du gaz insufflé étant réglée de façon à maintenir le niveau de température nécessaire dans le réacteur de conversion.

Le gaz insufflé peut ainsi être de l'hydrogène dont le débit est réglé en fonction des proportions de monoxyde de carbone et d'hydrogène déjà existant dans le mélange issu du réacteur de gazéification, mais il
10 peut aussi être de l'azote, par exemple dans le cas de production d'ammoniac, ou bien, plus simplement, une partie recyclée du gaz de synthèse produit.

Mais l'invention sera mieux comprise par la description détaillée d'un mode de réalisation donné à titre d'exemple en se référant aux dessins
15 annexés.

La figure 1 est un schéma d'une installation perfectionnée selon l'invention.

La figure 2 est une vue de détail représentant schématiquement la lance d'insufflation de gaz dans le réacteur de conversion, munie d'une tor-
20 che à plasma pour le chauffage du gaz.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement une installation de production de gaz de synthèse comportant deux réacteurs 1 et 2 respectivement de gazéification et de conversion.

Le réacteur 1 fonctionne, de façon classique, en lit fluidisé ou
25 en lit circulant. Il est donc constitué d'une enceinte cylindrique verticale munie à sa base de moyens de fluidisation de la matière première hydrocarbonée introduite en 11, par circulation ascendante d'un gaz introduit en 12. Le gaz de fluidisation est de préférence un gaz utile à la réaction, par exemple de la vapeur d'eau. Un gaz comburant, de l'air ou de l'oxygène,
30 est injecté en 13 pour réaliser la combustion partielle de la matière hydrocarbonée dans le lit fluidisé. Comme on l'a indiqué, les débits respectifs de matière première hydrocarbonée et d'oxygène sont réglés de telle sorte que la réaction de gazéification se produise à température modérée, les gaz produits sortant en 14, à la partie supérieure du réacteur 1, à une tempé-
35 rature de 700 à 800°C.

De tels réacteurs en lit fluidisé sont bien connus et ne nécessitent pas une description détaillée.

Il en est de même du réacteur de conversion 2 qui est constitué

d'une enceinte verticale garnie de réfractaires et à l'extrémité de laquelle sont introduits en 21, les gaz issus du réacteur de gazéification 1.

Comme on l'a indiqué, le réacteur de conversion est muni d'une lance 3 d'insufflation d'un gaz porté à très haute température. A cet effet, la lance 3 est reliée à un circuit 31 d'injection de gaz sous pression et est munie de moyen 4 de chauffage du gaz à très haute température avant son entrée dans le réacteur 2.

Comme on l'a représenté schématiquement sur la figure 2, le moyen 4 de chauffage du gaz est constitué avantageusement par une torche à plasma. Un tel dispositif, qui peut se trouver dans le commerce, n'a pas besoin d'être décrit en détail. Il suffit d'indiquer qu'il peut comporter des électrodes 41, 42 décalées dans le sens de circulation du gaz et entre lesquelles se forme un arc électrique soufflé par le gaz et qui permet, au débouché de la lance 3 dans le réacteur 2, de réaliser une zone 43 à très haute température, de l'ordre de 3000 à 5000°C.

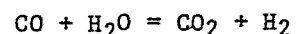
L'entrée 21 des gaz issus du réacteur de gazéification 1 se fait sensiblement au même niveau que l'entrée des gaz à haute température de façon que la zone à température très élevée soit limitée autour de l'orifice d'injection 32 qui peut être réalisé en une matière susceptible de résister à de telles températures. On peut d'ailleurs utiliser des moyens connus pour réaliser un mélange des deux courants gazeux dès leur entrée dans le réacteur, par exemple en injectant le gaz à haute température dans l'axe d'un tourbillon formé par les gaz introduits par l'entrée 21. Les débits des deux courants gazeux sont réglés en proportions convenables de façon que la température à l'intérieur du réacteur 2 soit homogène et maintenue à un niveau moyen compris entre 1200 et 1500°C qui favorise les réactions de conversion (1) à (5) indiquées plus haut.

On obtient ainsi de façon très simple un gaz exempt de méthane, d'hydrocarbures supérieurs, et dont la teneur en dioxyde de carbone est inférieure à celle obtenue par exemple par un procédé catalytique de réformage à l'oxygène. De la sorte, seulement 10 à 20 % du carbone provenant du matériau de départ se retrouve sous forme de CO_2 , le reste, soit 80 à 90 % étant sous la forme CO. Un autre avantage réside dans le fait que la consommation d'oxygène est moins élevée que dans les procédés connus.

Bien entendu, le chauffage à haute température du gaz injecté entraîne un surcroît de consommation d'énergie, en particulier d'énergie électrique pour l'alimentation de la torche à plasma 4. Cependant, compte

tenu des avantages apportés, l'association d'une torche à plasma au réacteur de conversion sera intéressante dans de nombreux cas, en particulier chaque fois que l'on dispose d'une source importante et bon marché d'énergie, par exemple d'origine hydroélectrique. En effet, le procédé permet
5 d'économiser la biomasse pour la production du gaz de synthèse et cette économie peut être importante même dans les pays où l'on dispose de grande quantité de biomasse car on ne peut concevoir la réalisation d'installation de gazéification importante qu'en les associant à des cultures énergétiques rapidement renouvelables réalisées à cet effet. Pour être exploitées dans
10 de bonnes conditions, celles-ci ne devraient pas être trop éloignées de l'installation de gazéification et c'est pourquoi, même dans un pays très favorisé du point de vue du renouvellement de la biomasse, il est utile de tirer le maximum d'énergie potentielle, donc de CO et de H₂ de cette substance. La consommation, même importante, d'énergie électrique, peut donc
15 être avantageuse, et c'est en particulier le cas lorsque des installations importantes de production d'énergie hydroélectrique ou électronucléaire sont placées dans des régions relativement isolées qui peuvent également convenir à des cultures énergétiques.

Le gaz injecté à haute température, après passage dans la torche
20 à plasma, peut être, simplement, du gaz de synthèse recyclé en proportions convenables. Dans ce cas, le gaz sortant en 22 du réacteur de conversion 2 ne contient pratiquement que CO + H₂ + CO₂ + H₂O mais le rapport H₂/CO doit être ajusté à la valeur adéquate avant la synthèse chimique réalisée dans une installation 5 prévue à cet effet. Pour la synthèse du méthanol, par
25 exemple, ce rapport doit être voisin de 2 alors qu'il est généralement voisin de 1 à la sortie du réacteur de conversion 2. Pour cela, on peut convertir ultérieurement ce gaz par la réaction connue de conversion du CO :



Pour générer de l'hydrogène la réaction consomme donc une partie
30 du CO et génère en outre du CO₂ supplémentaire.

Pour éviter cet inconvénient, dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le gaz insufflé est de l'hydrogène. Compte tenu du débit et de la température des gaz issus de la gazéification, et de la température que permet d'obtenir la torche à plasma 4, on peut en effet injecter par la lance 3 un débit contrôlé d'hydrogène, de façon à maîtriser le rapport H₂/CO dans le gaz produit. On fait alors l'économie de l'étape de conversion du CO et il suffit d'éliminer la vapeur d'eau dans un simple dispositif de condensation 51.

Comme on peut difficilement disposer, en particulier dans un endroit isolé, d'une réserve d'hydrogène, il est particulièrement intéressant d'associer l'installation à un dispositif 6 d'électrolyse de l'eau. De la sorte, en effet, l'installation peut fonctionner uniquement avec une
5 source de matière hydrocarbonée et une source d'énergie électrique car l'électrolyse de l'eau permet de générer en même temps, en quantité suffisante, l'oxygène injecté en 13 dans le réacteur 1 pour y apporter la quantité de chaleur nécessaire à la réaction de gazéification. On pourra même produire une certaine quantité d'oxygène en excès, récupéré en 15. L'utili-
10 sation d'un dispositif d'électrolyse permettra donc d'éviter la production d'oxygène par distillation de l'air.

En outre, un autre avantage de l'utilisation de l'électrolyse réside dans le fait qu'il existe des dispositifs d'électrolyse fournissant de l'hydrogène sous une pression qui peut aller jusqu'à 70 bars. L'hydro-
15 gène peut donc être conduit directement, par le circuit 31 dans la torche à plasma 4 sans compression préalable.

D'autre part, la gazéification et la conversion dans les réac-
teurs 1 et 2 pourront être réalisées sous pression et par conséquent de façon plus économique grâce à la réduction qui en résulte des dimensions
20 des équipements et à l'économie faite sur la compression des gaz avant la synthèse, celle-ci devant, dans tous les cas, être réalisée sous pression.

Bien entendu, l'invention ne se limite pas aux modes de réalisation qui viennent d'être décrits à titre d'exemple, d'autres variantes pouvant être imaginées en restant dans le cadre de la protection revendiquée.

25 C'est ainsi que le gaz à haute température injecté dans le réacteur de conversion pourrait être, d'une façon générale, tout gaz utile à la synthèse, par exemple de l'azote dans le cas de la production d'ammoniac.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de production de gaz de synthèse dans lequel on réalise tout d'abord, dans un premier réacteur (1), une gazéification d'une substance hydrocarbonée à une
5 température modérée inférieure à la température de fusion des cendres, avec production, en plus du monoxyde de carbone et de l'hydrogène utiles, d'espèces dites "fatales" telles que du carbone non converti, des hydrocarbures et des goudrons puis, dans un second réacteur (2), une conver-
10 sion à haute température des espèces fatales en hydrogène et monoxyde de carbone, par insufflation d'un gaz préalablement porté à très haute température, caractérisé par le fait que le gaz insufflé dans le second réacteur (2) est l'un des gaz servant à la synthèse, le débit et la tempéra-
15 ture dudit gaz insufflé étant réglés en fonction l'un de l'autre et en tenant compte du débit et de la température des gaz issus du premier réacteur (1), de façon à élever la température moyenne du mélange gazeux dans le second réacteur (2) à un niveau suffisant pour y effectuer la
20 conversion des espèces fatales.

2.- Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le débit du gaz insufflé est réglé en fonction des proportions des
25 différents gaz de façon à obtenir le rapport de proportions souhaitable dans le gaz de synthèse, la température du gaz insufflé étant réglée de façon à maintenir le niveau de température nécessaire dans le réacteur de conversion (2).

3.- Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le gaz in-
30 sufflé est de l'hydrogène et que le débit insufflé est réglé en fonction des proportions de monoxyde de carbone et d'hydrogène déjà existant dans le mélange issu du réacteur de gazéification (1).

4.- Procédé de production de gaz de synthèse selon
35 la revendication 2, caractérisé par le fait que le gaz

insufflé est de l'azote.

5.- Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le gaz insufflé est une partie recyclée du gaz de synthèse produit.

5 6.- Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le gaz insufflé est porté à très haute température par passage dans une torche à plasma (4) placée au débouché d'un circuit (3) d'insufflation du gaz dans le réacteur de conversion (2).

10 7.- Procédé de production de gaz de synthèse selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le gaz insufflé est porté à une température comprise entre 3000 et 5000°C.

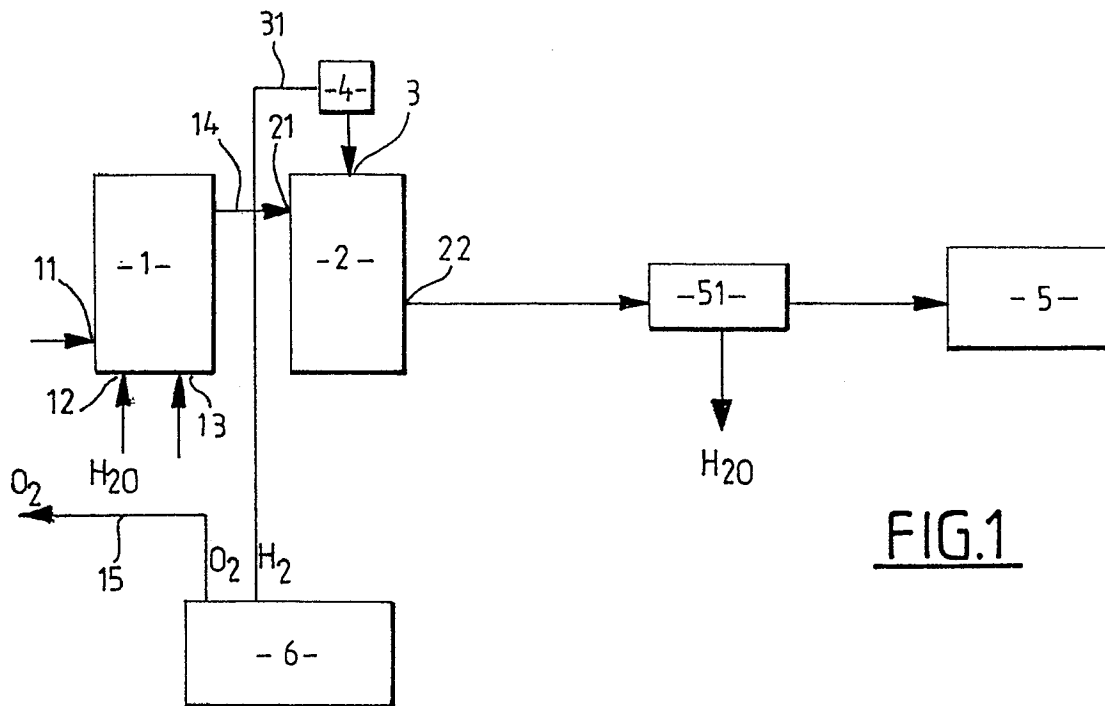
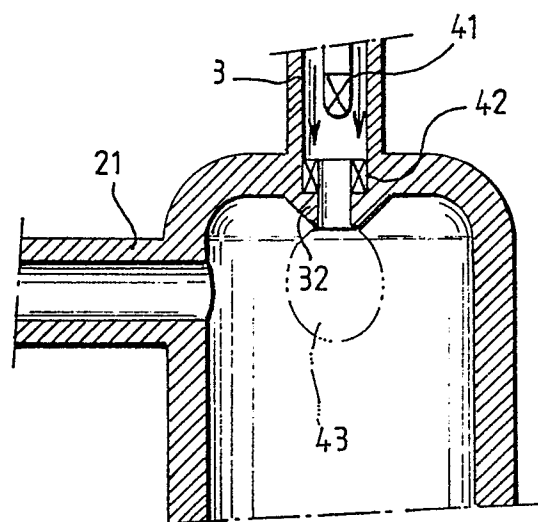
8.- Installation de production de gaz de synthèse
15 comprenant un premier réacteur (1) de gazéification d'une substance hydrocarbonée et un second réacteur (2) de conversion des espèces dites "fatales" contenues dans le mélange gazeux issu du premier réacteur (1), caractérisée par le fait que le réacteur de conversion (2) est équipé d'une
20 lance (3) d'insufflation d'un gaz muni de moyens (4) de chauffage à très haute température du gaz insufflé, et de moyens de réglage du débit et de la température du gaz insufflé en tenant compte du débit et de la température des gaz issus du réacteur de gazéification (1) de façon que la
25 température moyenne du mélange gazeux dans le réacteur de conversion (2) soit élevée à un niveau suffisant pour la conversion des espèces fatales.

9.- Installation de production de gaz de synthèse selon la revendication 7, caractérisé par le fait que les
30 moyens (4) de chauffage du gaz insufflé sont constitués par une torche à plasma placée au débouché de la lance d'insufflation (3).

10.- Installation de production de gaz de synthèse selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'elle
35 comprend un dispositif (6) de production sous pression d'hy-

drogène par électrolyse de l'eau relié au réacteur de
conversion (2) par un circuit (31) d'insufflation sous
pression de l'hydrogène produit et au réacteur de gazéi-
fication (1) par un circuit (13) d'insufflation d'au
5 moins une partie de l'oxygène résultant de l'électrolyse.

1/1

FIG.1FIG.2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0153235
Numéro de la demande

EP 85 40 0229

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 057 029 (A.C.E.C.) * Page 14, ligne 25 - page 15, ligne 10; page 2, lignes 11-27; pages 16-18; revendications *	1-3,5 6,8,9	C 10 J 3/54 C 10 J 3/56 C 10 J 3/46
A	DE-A-3 130 031 (DAVY McKEE) * Page 14, alinéa 2 - page 15, alinéa 1 *	1	
A	CH-A- 162 458 (SOC. IT. RICERCH INDUSTRIALI) * Page 2, colonne de gauche, alinéa 3 - colonne de droite *	1,10	
A	DD-A- 114 395 (HEBECKER) * Page 2, colonne de droite, lignes 23-42; page 3, exemple *	1,5,6 7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
A	GB-A- 189 789 (LILJENROTH) * Page 1, ligne 64 - page 2, ligne 50 *	10	C 10 J
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 23-05-1985	Examineur WENDLING J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	