

## (11) EP 3 009 495 A1

(12)

## **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

20.04.2016 Bulletin 2016/16

(51) Int CI.:

C10J 3/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 15190009.9

(22) Date de dépôt: 15.10.2015

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Etats d'extension désignés:

**BA ME** 

Etats de validation désignés:

MA

(30) Priorité: 15.10.2014 FR 1459881

- (71) Demandeur: Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives 75015 Paris (FR)
- (72) Inventeur: RAVEL, Serge 38100 Grenoble (FR)
- (74) Mandataire: Brevalex 56, Boulevard de l'Embouchure B.P. 27519

31075 Toulouse Cedex 2 (FR)

# (54) PROCÉDÉ ET DISPOSITIF POUR LA PYRO-GAZÉIFICATION D'UNE MATIÈRE CARBONÉE COMPRENANT UN BAIN DE CENDRES EN FUSION

(57) La présente invention concerne un procédé de transformation, par pyrolyse puis gazéification, d'une matière carbonée en gaz de synthèse, comprenant au moins une étape consistant à mettre en contact ladite matière carbonée avec un bain en fusion de cendres de

matière carbonée pyro-gazéifiée en présence d'un agent gazéifiant, moyennant quoi du gaz de synthèse est produit. La présente invention concerne également un dispositif susceptible d'être mis en oeuvre durant un tel procédé.

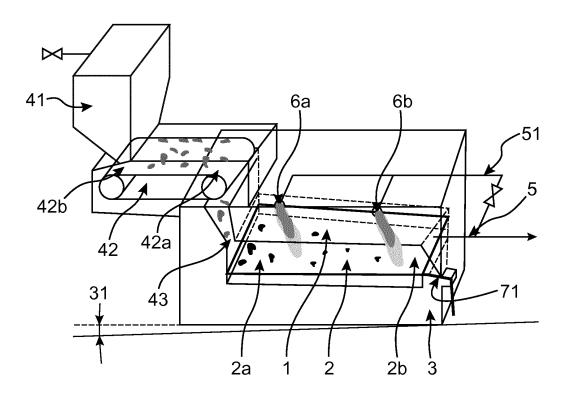


FIG.2

EP 3 009 495 A1

#### **DOMAINE TECHNIQUE**

**[0001]** La présente invention concerne le domaine général des énergies renouvelables et, plus particulièrement, du traitement thermochimique de la matière carbonée pour produire des gaz de synthèse.

1

**[0002]** Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un gaz de synthèse via la pyro-gazéification d'une matière carbonée telle que notamment une matière carbonée riche en cendres, ledit procédé utilisant un bain de cendres en fusion. La présente invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre d'un tel procédé.

#### **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

[0003] 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. De plus, un besoin fort a été identifié pour gazéifier des déchets qui constituent une ressource à forte teneur en cendres, comme alternative à l'incinération.

[0004] Ainsi, la voie thermochimique de production de gaz de synthèse à partir de cette ressource que constitue(nt) la biomasse et/ou les déchets est étudiée depuis longtemps. Cette voie comprend (i) la pyrolyse qui correspond au processus de conversion de la ressource en absence de réactifs, (ii) la gazéification qui intervient en présence de gaz réactifs comme de l'air, de l'oxygène ou de la vapeur d'eau et (iii) les procédés combinant pyrolyse et gazéification.

[0005] La gazéification permet d'obtenir un gaz valorisable autrement que pour produire de la chaleur. En effet, ce gaz de synthèse, éventuellement nettoyé pour en éliminer les particules fines, les métaux alcalins, les goudrons et autres, peut se substituer aux énergies fossiles, comme, par exemple, pour alimenter des moteurs thermiques, pour synthétiser des carburants liquides ou de composés chimiques et/ou pour alimenter des moteurs et/ou turbines à gaz pour la production d'électricité. [0006] De nombreux procédés de transformation thermochimique mettant en oeuvre différents types de réacteurs ont déjà été proposés. Parmi les principaux réacteurs, on peut citer les réacteurs à lits fixes, qui peuvent être à co- ou contre-courant, les réacteurs à lits fluidisés et les réacteurs à flux entraîné. Ces technologies et d'autres encore ont fait l'objet de nombreuses publications et revues [1].

[0007] La problématique de la pyro-gazéification repose sur la nécessité de chauffer très rapidement, i.e. en quelques secondes, la ressource (biomasse et/ou déchets) à haute température, ce qui correspond à une température supérieure à 1000°C, pour obtenir un rendement en gaz maximal et un gaz avec un pouvoir énergé-

tique maximal.

[0008] Les réacteurs à flux entraîné (RFE) répondent à cette problématique mais ils sont d'un fonctionnement complexe. En effet, ils nécessitent une bonne maîtrise de la ressource à traiter qui doit être broyée très finement (d'environ 500 μm) afin d'assurer un taux de conversion suffisant lors du passage dans le réacteur. De plus, les réacteurs à flux entraîné ne seront rentables, lorsqu'ils seront industriels, qu'à très grande échelle (de l'ordre de 400 MWth).

[0009] Les réacteurs à lits fluidisés, simples ou doubles, sont déjà à une échelle industrielle (2 à 100 MWth). Ils permettent une pyrolyse rapide mais à une température maximale de l'ordre de 850°C. Dans ces conditions, ils produisent un gaz de moins bonne qualité que celui produit par les RFE avec un pouvoir calorifique inférieur (PCI) plus faible et une teneur en goudrons plus forte. Les réacteurs à lit fluidisé sont sensibles à la teneur en cendres de la ressource qui pose des problèmes d'agglomération du lit. Aussi, toujours afin de maîtriser les phénomènes d'agglomération des cendres rendant la fluidisation de la ressource à traiter, ce type de réacteurs fonctionne à température modérée, à savoir à des températures inférieures à la température de fusion des cendres. De ce fait, ces réacteurs sont limités en température et en nature de ressource (bois seulement).

[0010] Les réacteurs à lits fixes sont limités à la petite taille qui doit être inférieure à 5 MWth et produisent un gaz encore moins énergétique que celui des réacteurs à lits fluidisés et contenant plus de goudrons, notamment dans le cas des réacteurs à lits à contre-courant. Cependant, quelques installations à lits fixes co-courant permettent d'obtenir un gaz de qualité équivalente à celui des RFE. En effet, certains lits fixes à co-courant permettent une zone d'oxydation homogène à une température supérieure à 1300°C, autorisant le craquage des goudrons. Par exemple, la demande de brevet FR 2 985 265 [2] décrit un réacteur à lit fixe et à co-courant dans lequel l'agent de gazéification est introduit dans la zone d'oxydation. La demande internationale 2012/175657 [3] propose une solution alternative avec un réacteur à lit fixe et à co-courant dans lequel la matière solide ne peut s'écouler de façon directe de la zone de pyrolyse à la zone de réduction et ce, grâce à un sas de transfert perméable aux gaz de pyrolyse.

[0011] En plus, des techniques précédemment évoquées, quelques travaux ont été réalisés sur réacteurs à milieu réactionnel du type bains fondus et notamment, sur des réacteurs à sels fondus. Des sels constitués de nitrates ou de carbonates de potassium et/ou de sodium sont chauffés à 500-600°C. La biomasse à traiter est plongée dans ce bain et se pyrolyse rapidement. L'atmosphère du réacteur est le plus souvent neutre, par exemple, sous azote (N<sub>2</sub>) mais peut être de la vapeur d'eau avec, dans ce cas, un minimum du rapport vapeur d'eau/biomasse de 0,3 de façon à favoriser la gazéification. Les vertus catalytiques des sels fondus permettraient d'atteindre des rendements proches de ceux ob-

tenus à 900°C dans un réacteur sans sel fondu [4,5].

[0012] D'autres travaux ont porté sur la gazéification directe d'une biomasse humide consistant en du bois de hêtre sur un bain fondu de verre [6]. Un four contenant du verre fondu est chauffé par un plasma à arc alimenté par de l'argon, ce qui permet d'avoir une atmosphère à très haute température dans l'atmosphère du lit. Ainsi, le verre et l'atmosphère du four sont portés à une température comprise entre 1200°C et 1600°C et le gaz produit est essentiellement composé de H<sub>2</sub> et CO (proche de l'équilibre thermodynamique). La teneur en méthane est de l'ordre de 0,01% signe que celui-ci a été réformé et celle en goudrons est également très faible (de l'ordre de 10 mg.Nm<sup>-3</sup>).

[0013] Dans le même esprit, un procédé de gazéification de charbon dans un four chauffé par un arc plasma a été proposé [7,8]. Le charbon tombe sur un lit d'acier fondu ou de laitier (6 t à 2200°C). Ce four d'une puissance de 16 MW nécessite une torche plasma de 2 MW alimentée à l'azote. La température de l'atmosphère du four est de 1000°C-1100°C. Une injection de vapeur d'eau permet la vapo-gazéification du charbon.

[0014] Dans ces procédés utilisant des bains en fusion, le fait d'utiliser un arc plasma présente de nombreux inconvénients. D'une part, l'énergie dépensée par le plasma est très importante. D'autre part, l'argon ou l'azote plasmagène dilue considérablement le gaz issu de la biomasse. Ainsi, la qualité du gaz en sortie de gazéifieur est insuffisante pour pouvoir alimenter un procédé chimique utilisant un tel gaz de synthèse en tant que propre réactif. De plus, ces procédés peuvent présenter un certain coût notamment du fait des matériaux utilisés pour préparer les bains en fusion.

**[0015]** Les inventeurs se sont donc fixé pour but de proposer un procédé et un dispositif de pyro-gazéification permettant de résoudre les problèmes des réacteurs à lits fluidisés et à flux entraînés, tout en évitant l'utilisation d'un arc ou torche à plasma.

**[0016]** Les inventeurs se sont également fixé pour but de proposer un procédé et un dispositif de pyro-gazéification pouvant utiliser toute ressource à traiter et notamment les ressources riches en cendres.

### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

**[0017]** L'invention propose un procédé et un dispositif permettant de pallier tout ou partie des inconvénients et difficultés rencontrés dans les procédés et dispositifs de l'art antérieur.

[0018] En effet, la présente invention propose un procédé et un dispositif permettant de produire un gaz de synthèse à partir d'une ressource carbonée et ce, en mettant en oeuvre un bain de cendres en fusion, lesdites cendres étant issues d'un procédé de pyro-gazéification d'une ressource carbonée.

**[0019]** Dans un tel système, la ressource carbonée à traiter ne nécessite pas d'étapes préalables de séchage et/ou de broyage puisque des particules centimétriques

peuvent être traitées. L'humidité de la ressource carbonée produit de la vapeur d'eau qui participe au processus de gazéification. De plus, le fait de traiter des particules centimétriques permet de garantir un temps de séjour dans le bain de cendres en fusion long i.e. jusqu'à leur gazéification totale.

**[0020]** De façon remarquable, la ressource carbonée utilisable dans le cadre du procédé et du dispositif selon la présente invention peut être une ressource riche en cendres puisque ce sont ces dernières qui alimentent le bain en fusion.

[0021] Le procédé et le dispositif selon la présente invention permettent une pyro-gazéification de la ressource carbonée à une température élevée i.e. supérieure à 1000°C. Un traitement thermochimique à une telle température entraîne une vitesse de conversion de la ressource carbonée en gaz rapide, ce qui améliore le rendement en gaz. Enfin, cette température élevée peut être obtenue via la combustion d'une partie du gaz de pyrogazéification obtenu par mise en oeuvre du procédé selon l'invention. De ce fait, ce procédé présente, une fois démarré, un fonctionnement autothermique ne nécessitant aucune source externe d'énergie.

[0022] En effet, dans le procédé selon la présente invention, l'échange thermique entre la matière carbonée à traiter et le bain de cendres en fusion est facilité par le bon contact entre ces deux éléments. Ainsi, la matière carbonée à traiter, une fois mise en contact avec le bain de cendres en fusion, subit une pyrolyse rapide, l'atmosphère recueille les gaz de pyrolyse et la vapeur d'eau provenant de l'humidité de la matière carbonée à traiter et de la réaction de pyrolyse. La haute température du bain de cendres en fusion et de l'atmosphère dans le dispositif selon l'invention ainsi que la présence de vapeur d'eau autorisent :

- d'une part, la gazéification du charbon de pyrolyse conformément à la réaction (I) suivante : C + H<sub>2</sub>O → CO + H<sub>2</sub> (I)
- d'autre part, le craquage des goudrons conformément à la réaction (II) suivante: C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> + x H<sub>2</sub>O -> x CO + (x+y/2) H<sub>2</sub> (II).

[0023] Les cendres contenues dans la matière carbonée ainsi traitée se trouvent *in fine* fondues dans le lit et incorporées au bain de cendres en fusion.

[0024] Plus particulièrement, la présente invention propose un procédé pour produire, par pyrolyse puis gazéification, un gaz de synthèse à partir d'une matière carbonée, comprenant au moins une étape consistant à mettre en contact ladite matière carbonée avec un bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion en présence d'un agent gazéifiant, moyennant quoi du gaz de synthèse est produit.

**[0025]** Le procédé de production objet de la présente invention est un procédé thermochimique de transformation d'une matière carbonée en un gaz de synthèse. Ce procédé thermochimique implique une pyrolyse suivie

20

40

45

par une gazéification et est, donc, un procédé de pyrogazéification.

[0026] L'agent gazéifiant ou agent gazéifieur nécessaire à la gazéification est notamment de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone. 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.

[0027] Par « matière carbonée », on entend une matière dont au moins un des constituants est un composé organique, synthétique ou naturel. Toute matière carbonée connue de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. Avantageusement, la matière carbonée mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention est une matière organique d'origine animale ou végétale (également connue sous la dénomination de « biomasse ») ou une matière organique issue des activités humaines. Plus particulièrement, la matière carbonée mise en oeuvre 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 la luzerne et le maïs d'ensilage ; les résidus de productions agricoles tels que la paille des céréales et les cannes de maïs ; 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.

[0028] 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.

[0029] Lorsque le déchet organique se présente sous forme de boues, ces dernières sont 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 30%, notamment supérieur à 40% et, en particulier, supérieur à 50%.

[0030] La matière carbonée mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention se présente sous forme solide. Comme précédemment expliqué, la présente invention permet d'utiliser une matière carbonée n'ayant pas subi une étape de broyage poussée i.e. une étape de broyage pour obtenir des résidus présentant des dimensions caractéristiques, inférieures à 1 mm voire in-

férieures ou égales à 500  $\mu m$ . Il peut cependant être nécessaire, en fonction de la matière carbonée à traiter et notamment lorsqu'il s'agit de produits usagés tels que des pneus, de la broyer pour obtenir des résidus présentant la plus grande des trois dimensions les caractérisant, supérieure à 1 cm, notamment supérieure à 2 cm et, en particulier, de l'ordre de 3 cm (i.e. 3 cm  $\pm$  0,5 cm).

[0031] Avantageusement, la matière carbonée mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention présente des résidus dont au moins une des trois dimensions les caractérisant est supérieure à 1 mm. En variante, la matière carbonée mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention présente un taux de fines en masse par rapport à la masse totale de matière carbonée inférieure à 1%. Par « fines », on entend des particules dont les dimensions caractéristiques sont inférieures à 1 mm. Dans ces conditions, on évite l'éventuel colmatage des tuyaux de récupération du gaz de synthèse par les suies obtenues par gazéification dans l'atmosphère du four à haute température des particules fines formant un nuage de poussières.

[0032] Comme précédemment expliqué, la matière carbonée mise en oeuvre 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 50% 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. Dans un mode de réalisation particulier, la matière carbonée présente un fort taux de cendres i.e. un taux de cendres compris entre 10% et 50% en masse.

[0033] La caractéristique essentielle du procédé selon la présente invention réside dans l'utilisation d'un bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion. En effet, ce sont les cendres de la matière carbonée i.e. de la ressource carbonée traitée qui sont utilisées fondues pour constituer le bain.

[0034] Dans les bains en fusion de l'état de la technique, les cendres de la ressource traitée ne sont présentes que sous forme de contaminants par exemple dans des bains de nitrates ou de carbonates de potassium et/ou de sodium en fusion [4,5], des bains de verre fondu [6] ou les bains d'acier fondu ou de laitier [7,8]. Dans les autres procédés et dispositifs de pyro-gazéification de l'art antérieur, les cendres obtenues sont généralement collectées et évacuées [2,3].

[0035] Au contraire, dans la présente invention, les cendres de la matière carbonée traitée correspondant aux résidus non combustibles de la matière carbonée traitée sont le constituant essentiel du bain en fusion. Les éléments autres que les cendres de matière carbonée en fusion que peut contenir le bain sont présents à l'état de traces i.e. leur quantité en masse par rapport à la masse totale du bain en fusion est inférieure à 10%,

notamment inférieure à 5% et, en particulier, inférieure à 1%.

[0036] Comme les compositions des cendres peuvent être variables notamment selon les ressources et, pour une même ressource, selon la provenance ou la saison, des éléments peuvent avantageusement être ajoutés aux cendres pour maintenir la température de fusion de celles-ci dans une gamme située typiquement entre 1000 et 1600°C. Cette gamme de température permet également de limiter la dégradation des parois du four de gazéification. Parmi ces éléments, on peut citer les fondants qui sont des produits connus et utilisés, notamment en fonderie et en verrerie, pour abaisser la température de fusion d'un ou plusieurs élément(s) ou composé(s) chimique(s). Dans le cas présent, un fondant tel que du calcin est utilisé pour stabiliser les températures de fusion du bain de cendres et éviter sa solidification.

[0037] Ainsi, la quantité de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée est supérieure ou égale à 90% par rapport à la masse totale du bain en fusion, notamment supérieure ou égale à 95%, en particulier supérieure ou égale à 99%.

[0038] La nature et la composition des cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée sont variables. Elles dépendent notamment de la nature de la matière carbonée utilisée lors du procédé de traitement thermochimique et des conditions oxydantes ou réductrices utilisées lors de ce procédé.

[0039] Avantageusement, les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée comprennent un ou plusieurs élément(s) choisi(s) dans le groupe constitué par le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de potassium (K2O), l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de fer(III) (FeO<sub>3</sub>), l'oxyde de magnésium (MgO) et le pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A titre d'exemples, les cendres issues de résidus de productions agricoles comme la paille des céréales sont riches en oxyde de calcium (CaO) et en oxyde de potassium (K2O), alors que celles issues de déchets organiques comme des produits usagés et notamment des pneus sont riches en dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) et en dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). En particulier, les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée contiennent l'ensemble des éléments précités, leur proportion pouvant varier en fonction de la matière carbonée pyro-gazéifiée et durant le procédé.

[0040] Dans le procédé selon la présente invention, les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée se trouvent sous forme fondue. A cet effet, elles sont portées et maintenues à une température supérieure ou égale à 1000°C. Cette température est notamment comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C.

[0041] Par « gaz de synthèse », on entend le gaz obtenu par pyro-gazéification de la matière carbonée mise en oeuvre. Un tel gaz est également connu sous l'appellation « syngaz ». La nature et la composition du gaz de synthèse obtenu par mise en oeuvre du procédé selon

la présente invention dépendent notamment de la nature de la matière carbonée utilisée lors du procédé de traitement thermochimique et des conditions oxydantes ou réductrices utilisées lors de ce procédé.

[0042] Avantageusement, le gaz de synthèse produit par le procédé selon la présente invention comprend de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et éventuellement un ou plusieurs autre(s) élément(s) 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<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> dépend de la nature de la matière carbonée traitée et des conditions thermiques dans le four.

**[0043]** Par « élément présent à l'état de traces », on entend un élément gazeux 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%.

[0044] A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs d'autres éléments gazeux présents dans le gaz de synthèse produit par le procédé selon l'invention et notamment présents à l'état de traces dans le gaz de synthèse produit par le procédé selon l'invention, on peut citer le méthane ( $CH_4$ ), l'acétylène ( $C_2H_2$ ), l'éthylène ( $C_2H_4$ ), l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), des polluants inorganiques comme le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'acide chloridrique (HCI), le cyanure d'hydrogène (HCN) et l'oxysulfure de carbone (COS), ainsi que des composés organiques comme le benzène ( $C_6H_6$ ), le toluène ( $C_7H_8$ ) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme le naphtalène ( $C_{10}H_8$ ). Toutefois, lors du traitement thermochimique d'une matière carbonée particulière, il est possible qu'un ou plusieurs de ces éléments gazeux soi(en)t présent(s) en un pourcentage volumique par rapport au volume total du gaz de synthèse supérieur à 6%, et ne constitue(nt) plus un ou des élément(s) à l'état de traces.

[0045] Aux composés gazeux précédemment cités et produits par le procédé de pyro-gazéification, s'ajoutent des composés résiduels. En effet, lorsque la combustion partielle du gaz de synthèse dans le four, nécessaire pour apporter l'énergie permettant le maintien en température du four et nécessaire pour permettre les réactions endothemiques de gazéification est effectuée avec un gaz réactif comprenant de l'oxygène tel que de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène, l'azote (N<sub>2</sub>) résiduel de l'air de combustion et/ou l'oxygène (O2) résiduel du gaz réactif et/ou le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) produit par la combustion partielle du gaz de synthèse et/ou le dioxyde de carbone (CO2) résiduel si l'agent gazéifiant est le CO2 et/ou de la vapeur d'eau produite par la combustion et/ou par la pyrolyse et/ou de la vapeur d'eau résiduelle si l'agent gazéifiant est de la vapeur d'eau s'ajoutent au gaz de synthèse produit par pyro-

[0046] Plus particulièrement, le procédé selon la pré-

15

25

sente invention comprend les étapes consistant à :

- a) préparer un bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion ;
- b) mettre en contact de la matière carbonée avec le bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion préparé à l'étape (a) en présence d'un agent gazéifiant;
- c) récupérer le gaz de synthèse produit à l'étape (b).

[0047] L'étape (a) du procédé selon la présente invention correspond à l'étape de démarrage dudit procédé et consiste à préparer le milieu réactionnel caloporteur utilisé lors de la pyro-gazéification et plus particulièrement lors de la pyrolyse de la matière carbonée introduite lors de l'étape (b).

**[0048]** Différentes variantes peuvent être envisagées pour la mise en oeuvre de l'étape (a) du procédé selon la présente invention.

[0049] Ainsi, l'étape (a) du procédé selon la présente invention peut consister à introduire, dans la chambre de réaction, une matière carbonée notamment telle que précédemment définie et à soumettre cette dernière à une pyro-gazéification, en présence d'un combustible et éventuellement d'un comburant, à une température supérieure ou égale à 1000°C, notamment comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C de façon à obtenir un bain de cendres en fusion. Les cendres fondues ainsi obtenues sont des cendres issues de la pyro-gazéification de la matière carbonée initialement introduite dans la chambre de réaction. Dans cette variante, le combustible utilisable est notamment choisi parmi le méthane, le butane, le propane, le fioul, l'huile, le dihydrogène et un de leurs mélanges. 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.

[0050] En variante, l'étape (a) du procédé selon la présente invention peut consister à introduire, dans la chambre de réaction, des cendres issues d'un précédent procédé de pyro-gazéification, froides ou refroidies et à soumettre lesdites cendres à une température supérieure ou égale à 1000°C, notamment comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C de façon à obtenir un bain de cendres en fusion. Les cendres froides ou refroidies mises en oeuvre dans cette variante présentent une température inférieure à 1000°C, notamment inférieure à 600°C, en particulier inférieure à 200°C. Dans un mode de réalisation particulier de cette variante, les cendres mises en oeuvre sont des cendres froides dont la température est comprise entre 20°C et 100°C. [0051] Quelle que soit la variante mise en oeuvre lors de l'étape (a) du procédé selon la présente invention, le bain de cendres fondues ainsi préparé doit présenter une épaisseur suffisante pour permettre à la matière carbonée de flotter à sa surface. L'homme du métier saura déterminer l'épaisseur la mieux adaptée en fonction de la matière carbonée à traiter et de la taille des résidus

formant cette matière carbonée. A titre d'exemple illustratif et non limitatif, lorsque la plus grande des trois dimensions caractérisant ces résidus est de l'ordre de 3 cm, le bain de cendres fondues présente une épaisseur supérieure ou égale à 9 mm et notamment supérieure ou égale à 1 cm.

[0052] L'épaisseur du bain de cendres en fusion est contrôlée par la température. Cette dernière doit être ajustée en fonction de la viscosité des cendres qui détermine l'épaisseur de la couche et la vitesse de son écoulement.

[0053] L'étape (b) du procédé selon la présente invention consiste à mettre la matière carbonée telle que précédemment définie en contact avec le bain de cendres en fusion tel que précédemment défini. Cette mise en contact consiste à introduire, par gravité, la matière carbonée dans le bain de cendres en fusion.

[0054] Dans le procédé selon la présente invention, la matière carbonée à traiter peut être mise en contact avec le bain de cendres en fusion de façon séquentielle ou continue. Avantageusement, la matière carbonée à traiter est introduite dans le bain de cendres en fusion de façon continue. L'homme du métier saura déterminer, sans effort inventif, la vitesse d'introduction et donc le débit de masse les mieux adaptés en fonction de la nature de la matière carbonée. A titre d'exemple, pour un lit de cendres fondues d'une longueur de 3 m pour une largeur de 1 m, le débit de la matière carbonée est compris entre 300 kg/h et 500 kg/h.

[0055] Une fois mise en contact, la matière carbonée flotte à la surface du bain de cendres en fusion ou est incorporée dans ce dernier, ce qui entraîne, comme précédemment expliqué, la pyro-gazéification de la matière carbonée. Le temps de séjour de la matière carbonée dans le bain de cendres en fusion dépend de la taille des éléments constituant cette matière carbonée. A titre d'exemple illustratif et non limitatif, lorsque la plus grande des trois dimensions caractérisant ces éléments est de l'ordre de 3 cm, ce temps de séjour est compris entre 3 et 10 min.

[0056] Le procédé de pyro-gazéification lors de l'étape (b) du procédé selon la présente invention est réalisé sous pression atmosphérique, l'atmosphère dans la chambre de réaction étant celle générée par la combustion partielle des gaz et par la pyro-gazéification de la matière carbonée.

[0057] De plus, comme précédemment expliqué, un agent gazéifiant peut également être ajouté en plus de la vapeur d'eau issue de la matière carbonée et ce, pour gazéifier, de façon totale ou quasi-totale, la matière carbonée à traiter. Un tel agent gazéifiant est avantageusement de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone. Un comburant doit également être ajouté pour autoriser la combustion partielle du gaz de synthèse nécessaire pour maintenir le four dans la bonne gamme de températures et apporter l'énergie nécessaire à la gazéification. Ce comburant est avantageusement un gaz réactif comprenant de l'oxygène tel que de l'air, de l'air enrichi en

25

40

45

oxygène ou de l'oxygène.

**[0058]** L'étape (c) du procédé selon la présente invention consiste à récupérer ou récolter le gaz de synthèse produit durant le procédé de pyro-gazéification.

[0059] Tout ou partie du gaz de synthèse récupéré peut être utilisé comme combustible notamment pour chauffer la chambre de réaction et maintenir, dans cette dernière, les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion à une température telle que précédemment définie i.e. une température supérieure ou égale à 1000°C, typiquement comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C. Cette utilisation, notamment durant l'étape (b) du procédé selon la présente invention, permet de garantir le caractère autothermique de ce dernier.

**[0060]** Tout ou partie du gaz de synthèse récupéré peut également être utilisé pour céder à un fluide caloporteur l'énergie thermique qu'il comprend, pour alimenter des moteurs thermiques, pour synthétiser des carburants liquides ou de composés chimiques et/ou pour alimenter des moteurs et/ou turbines à gaz pour la production d'électricité.

[0061] Préalablement à la mise en oeuvre de certaines des utilisations précitées et notamment l'alimentation des moteurs et/ou turbines à gaz et la conversion en carburants liquides ou composés chimiques, il peut être nécessaire de purifier et/ou de nettoyer le gaz de synthèse produit. Ces différents procédés et ces différentes utilisations sont bien connus de l'homme du métier.

**[0062]** Avantageusement, le procédé selon la présente invention comprend en outre une étape d'évacuation d'une partie des cendres en fusion en continu ou séquentiellement.

[0063] En effet, comme de nouvelles cendres sont ajoutées au fur et à mesure du procédé au bain de cendres en fusion, le volume de ce bain augmente. Maintenir un tel bain de cendres en fusion peut nécessiter un dispositif adapté et beaucoup d'énergie thermique apportée par combustion du gaz de synthèse. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en excès. Avantageusement, l'évacuation des cendres liquides est réalisée en continu à la sortie du four et ainsi il s'établit un courant entraînant la matière carbonée qui flotte sur le lit de cendres vers la sortie du four. Préférentiellement, le four est dimensionné de manière à ce que ce courant assure un temps de séjour suffisant pour une gazéification complète des particules de matière carbonée.

**[0064]** Les cendres ainsi récupérées peuvent être refroidies ou subir une trempe thermique afin de les transformer en un vitrifiat inerte pouvant être utilisé comme un matériau de sous-couche routière (par exemple).

**[0065]** La présente invention concerne également un dispositif susceptible d'être mis en oeuvre dans le cadre du procédé pour produire un gaz de synthèse à partir d'une matière carbonée.

[0066] Un tel dispositif comprend (i) une chambre de réaction comprenant un bain de cendres d'une matière

carbonée pyro-gazéifiée en fusion, (ii) des moyens débouchant dans ladite chambre de réaction adaptés pour amener, dans cette dernière, la matière carbonée à traiter, (iii) des moyens adaptés pour récupérer le gaz de synthèse produit et (iv) des moyens adaptés pour maintenir ledit bain de cendres sous forme fondue. La Figure 1 est une schématisation de ces différents moyens.

[0067] La chambre de réaction 1 est la partie du dispositif dans laquelle le procédé de pyro-gazéification se déroule. Elle comprend, dans sa partie inférieure, le bain de cendres en fusion 2. Cette chambre de réaction peut être la cavité interne d'un quelconque four ou gazéifieur ou gazéificateur 3 habituellement utilisé dans le domaine de la pyro-gazéification. Avantageusement, pour garantir un temps de contact suffisant entre le bain de cendres en fusion et la matière carbonée à traiter, la chambre de réaction correspond à la cavité interne d'un four horizontal de forme allongée, cylindrique ou parallélépipédique. Typiquement, pour un débit de matière carbonée compris entre 100 et 500 kg/h, ce four présente une longueur comprise entre 1 m et 6 m et notamment entre 1,5 m et 5 m et, en particulier, de l'ordre de 3 m (i.e. 3 m  $\pm$  1 m) et une largeur comprise entre 30 cm et 3 m et notamment entre 40 cm et 2 m et, en particulier, de l'ordre de 1 m (i. e. 1 m  $\pm$  50 cm).

[0068] De façon à supporter les températures utilisées lors de la pyro-gazéification, les parois de la chambre de réaction sont en un matériau réfractaire notamment choisi parmi les métaux réfractaires tels que, par exemple, chrome, hafnium, iridium, molybdène, niobium, rhénium, ruthénium, tantale, tungstène, vanadium et zirconium ; des aciers réfractaires ; des superalliages tels que, par exemple, des alliages à base de nickel ou de cobalt ; du graphite; des céramiques thermomécaniques telles que des carbures comme, par exemple, du carbure de silicium (SiC), du carbure de titane (TiC), du carbure de bore (B<sub>4</sub>C), du carbure de zirconium (ZrC) ou du carbure de tungstène (WC), des nitrures comme, par exemple, du nitrure d'aluminium (AIN), du nitrure de bore (BN), du nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ou du nitrure de titane (TiN), des borures comme, par exemple, du diborure d'aluminium (AIB<sub>2</sub>), du diborure de zirconium (ZrB<sub>2</sub>), du diborure de titane (TiB2), du diborure d'hafnium (HfB2) et des oxydes comme, par exemple, de l'oxyde de zinc (ZnO), de l'oxyde de magnésium (MgO), de l'oxyde magnétique de fer (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), du dioxyde de zirconium (ou zircone, ZrO<sub>2</sub>) ou de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); des siliciures ; des sulfures ; des composés intermétalliques comme, par exemple, des aluminures de titane (TiAl, Ti<sub>3</sub>Al ou TiAl<sub>3</sub>); les composites à matrice céramique et à matrice métallique ou un de leurs mélanges. [0069] Le dispositif selon la présente invention com-

prend des moyens **4** débouchant dans ladite chambre de réaction pour amener, dans cette dernière, la matière carbonée à traiter. Ces moyens comprennent notamment des 1<sup>ers</sup> moyens adaptés pour contenir la matière carbonée et des 2<sup>nds</sup> moyens adaptés pour acheminer ladite matière carbonée de ces 1<sup>ers</sup> moyens vers le bain

35

40

45

de cendres en fusion. Ce sont ces 2<sup>nds</sup> moyens qui débouchent dans la chambre de réaction.

[0070] Tout moyen habituellement utilisé pour amener la matière à traiter dans un four de pyro-gazéification est utilisable. Les 1<sup>ers</sup> moyens sont avantageusement choisis parmi un réservoir, une cuve, un silo, une benne, une trémie et une quelconque de leur association. Par « association », on entend notamment un réservoir, une cuve, un silo ou une benne dont la partie inférieure est pourvue d'une trémie. La partie inférieure de ces 1<sup>ers</sup> moyens présente un orifice ou ouverture de décharge, éventuellement obstruable (par exemple, au moyen d'une vanne rotative) et/ou éventuellement pourvu(e) d'un tamis, ledit orifice ou ladite ouverture de décharge étant adapté(e) pour l'écoulement de la matière carbonée.

[0071] Comme les 1<sup>ers</sup> moyens adaptés pour contenir la matière carbonée ne sont pas directement connectés à la chambre de réaction, il n'est pas nécessaire que ces derniers soient en un matériau susceptible de supporter des températures élevées telles que celles de la chambre de réaction en fonction. Ainsi, tout matériau habituellement utilisé pour des réservoirs, des cuves, des silos, des bennes ou des trémies est utilisable dans le cadre de la présente invention.

[0072] Ces 1<sup>ers</sup> moyens et, plus particulièrement, l'orifice ou ouverture de décharge qu'ils présentent sont tenus au-dessus desdits 2<sup>nds</sup> moyens ou connectés auxdits 2<sup>nds</sup> moyens destinés à recevoir la matière carbonée. Lorsqu'il existe une connexion entre les 1<sup>ers</sup> et les 2<sup>nds</sup> moyens, cette dernière peut se présenter sous la forme d'un tuyau ou d'une tuyauterie de soutirage dont l'extrémité distale est connectée à l'orifice ou l'ouverture de décharge des 1<sup>ers</sup> moyens et l'extrémité proximale débouche au niveau des 2<sup>nds</sup> moyens et avantageusement au niveau de la partie supérieure de ces 2<sup>nds</sup> moyens, cette extrémité proximale pouvant éventuellement être connectée auxdits 2<sup>nds</sup> moyens.

[0073] Les 2<sup>nds</sup> moyens sont notamment choisis parmi un tapis roulant, un tapis vibrant ou un convoyeur à vis sans fin. Comme ces 2<sup>nds</sup> moyens débouchent dans la chambre de réaction, il peut être nécessaire que ces derniers ou du moins la partie de ces moyens débouchant dans la chambre de réaction soient en un matériau adapté pour supporter les températures régnant dans cette dernière en fonctionnement ou soient revêtus ou recouverts d'un tel matériau. De tels matériaux appartiennent aux matériaux réfractaires tels que précédemment définis et sont, notamment, choisis parmi les aciers réfractaires à base nickel. Ces 2<sup>nds</sup> moyens débouchent dans la chambre de réaction au niveau d'une ouverture réalisée dans la paroi de la chambre de réaction et notamment de la partie amont de la chambre de réaction et donc de la partie amont du bain de cendres en fusion.

**[0074]** Le dispositif selon la présente invention comprend également des moyens 5 adaptés pour récupérer le gaz de synthèse produit suite au procédé de pyrogazéification. Ces moyens comprennent au moins un

conduit d'évacuation par lequel s'échappe le gaz de synthèse. L'extrémité proximale de ce ou ces conduit(s) d'évacuation débouche dans la chambre de réaction au niveau de la paroi supérieure et/ou des parois latérales et ce, notamment au niveau de la partie aval de la chambre de réaction et donc de la partie aval du bain de cendres en fusion. Ce ou ces conduit(s) d'évacuation peuvent être éventuellement combiné(s) à un dispositif d'extraction ou d'aspiration pour faciliter la récupération du gaz de synthèse.

[0075] L'extrémité distale du ou des conduit(s) d'évacuation est connectée aux moyens et dispositifs mis en oeuvre lors de l'utilisation ultérieure du gaz de synthèse produit par le procédé selon la présente invention. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs de tels moyens et dispositifs, on peut citer des moyens pour utiliser le gaz de synthèse comme combustible comme un moteur, un brûleur ou un injecteur, des moyens pour échanger la chaleur du gaz de synthèse comme une chaudière, des moyens pour refroidir le gaz de synthèse comme une tuyère induisant le figeage du gaz de synthèse et des moyens pour purifier et/ou nettoyer le gaz de synthèse pouvant comporter une zone de détrempe et/ou des moyens pour capter des matières condensables.

[0076] Le dispositif selon la présente invention comprend en outre des moyens 6 pour maintenir le bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée sous forme fondue. Ces moyens visent à maintenir la température de la chambre de réaction et celle du bain de cendres à une température supérieure à 1000°C, notamment comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C. Ces moyens comprennent au moins un brûleur et notamment un brûleur à gaz. Lorsque ces moyens comprennent plusieurs brûleurs, ces derniers sont régulièrement disposés au niveau de la paroi supérieure et/ou des parois latérales de la chambre de réaction et ce, afin d'obtenir une température homogène dans l'enceinte.

[0077] Le ou les brûleur(s) est/sont alimenté(s) par tout combustible adapté. Lorsqu'il s'agit de brûleur(s) à gaz, le combustible est notamment choisi parmi le méthane, le butane, le propane, le fioul, l'huile, le dihydrogène, un gaz de synthèse et un de leurs mélanges.

[0078] En effet, lorsque le procédé selon la présente invention est en cours de démarrage i.e. lors l'étape (a) du procédé telle que précédemment définie où peu ou pas de gaz de synthèse n'est produit, le combustible est, plus particulièrement, choisi parmi le méthane, le butane, le propane, le fioul, l'huile, le dihydrogène et un de leurs mélanges. Dès que du gaz de synthèse est produit, il est possible soit de continuer à alimenter le ou les brûleurs avec du méthane, du butane, du propane, du fioul, de l'huile, du dihydrogène et un de leurs mélanges, soit d'utiliser au moins une partie du gaz de synthèse produit. Dans cette alternative, l'extrémité distale d'au moins un des moyens 5 adaptés pour récupérer le gaz de synthèse est connecté à au moins un brûleur à gaz.

[0079] Les moyens 6 pour maintenir le bain de cendres

20

25

40

de matière carbonée pyro-gazéifiée sous forme fondue peuvent en outre comprendre des moyens pour mesurer, contrôler et/ou rectifier la température à l'intérieur de la chambre de réaction. La rectification de la température peut consister à agir sur le ou les brûleur(s) notamment sur les caractéristiques de l'alimentation en combustible de ce ou ces dernier(s).

15

**[0080]** Le dispositif selon la présente invention peut comprendre en outre des moyens 7 adaptés pour évacuer une partie des cendres de matière carbonée pyrogazéifiée en fusion.

[0081] Comme précédemment expliqué, il est nécessaire d'évacuer une partie des cendres en fusion de façon séguentielle ou préférentiellement de façon continue. A cet effet, le dispositif selon la présente invention comprend un bac, une cuve ou un récipient connecté(e) fluidiquement à la chambre de réaction au niveau de sa partie aval. Plus particulièrement, ce bac, cette cuve ou ce récipient de trop-plein est solidarisé(e) à la fac externe du four au niveau de la partie aval de la chambre de réaction et est connecté à cette dernière via un conduit, éventuellement obstruable, aménagé dans la paroi du four. Lorsque le bain de cendres en fusion atteint et dépasse l'ouverture de ce conduit dans la chambre de réaction, une partie des cendres en fusion s'écoule de la chambre de réaction dans le bac, la cuve ou le récipient de trop-plein via ledit conduit.

**[0082]** De plus, afin de faciliter l'écoulement du bain de cendres en fusion de la partie amont vers la partie aval de la chambre de réaction et donc afin de faciliter l'évacuation des cendres excédentaires, il est également possible d'utiliser une chambre de réaction dont la partie amont est surélevée par rapport à sa partie aval. Cette surélévation est comprise entre 1 et 30°C, notamment entre 2 et 20°C et, en particulier, de l'ordre de 10°C (i.e.  $10^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ). Dans ce mode de réalisation particulier, le four de gazéification forme avec l'horizontale un angle compris entre 1 et 30°C, notamment entre 2 et 20°C et, en particulier, de l'ordre de 10°C.

**[0083]** Enfin, le dispositif selon la présente invention peut également présenter des moyens adaptés pour injecter un comburant apte à favoriser la gazéification.

[0084] En effet, 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 la chambre de réaction un comburant adapté. 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.

[0085] 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 aux figures annexées.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

#### [0086]

La Figure 1 déjà présentée décrit le principe du procédé et du dispositif de gazéification en lit de cendres fondues, objet de la présente invention.

La Figure 2 propose une vue détaillée d'un dispositif selon la présente invention (vue éclatée de moitié).

## EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0087] Le dispositif selon la présente invention présente une chambre de réaction 1 correspondant à la cavité interne d'un four 3 en matériau réfractaire céramique ou métallique présentant une épaisseur suffisante pour que les parois externes de la cavité ne dépassent pas 50°C et notamment 30°C. Pour une capacité de traitement de matière carbonée entre 100 et 400 kg/h, ce four de forme parallélépipédique présente une longueur de 3 m et une largeur de 1 m.

[0088] La partie inférieure de la chambre de réaction a été préalablement remplie de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée, chauffées via des brûleurs 6a et 6b situés sur les parois ou sur le plafond du four, alimentés par un combustible choisi parmi le méthane, le butane, le propane, le fioul, l'huile, le dihydrogène et un de leurs mélanges, jusqu'à une température telle que les cendres soient liquides i.e. une température comprise entre 1000°C et 1400°C.

**[0089]** Le bain de cendres en fusion **2** comprend notamment du dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), de l'oxyde de calcium (CaO), de l'oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O), de l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de l'oxyde de fer(III) (FeO<sub>3</sub>), de l'oxyde de magnésium (MgO) et du pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ce bain de cendres en fusion **2** présente une couche d'épaisseur suffisante pour que les particules de matière carbonée à traiter puissent y flotter. Ainsi, le bain de cendres en fusion doit présenter une épaisseur minimale de 9 mm pour que les particules de 3 cm puissent flotter.

[0090] Les particules de biomasse ou avantageusement de déchets solides présentant un taux de cendres important, notamment un taux de cendres supérieur à 10% sont injectées, en continu, via une trémie 41 et un tapis roulant ou vibrant 42. La trémie 41 placée au-dessus de la partie distale 42b du tapis roulant ou vibrant 42 y dépose les particules solides. Ces dernières sont amenées de la partie distale 42b du tapis roulant ou vibrant vers la partie proximale 42a dudit tapis.

[0091] Les particules tombent, depuis la partie proximale 42a du tapis roulant ou vibrant, dans le four via une ouverture 43 débouchant dans la partie supérieure amont de la chambre de réaction. Les particules tombent plus particulièrement au niveau de la partie amont 2a du bain de cendres en fusion 2.

[0092] Les particules flottent sur le bain de cendres en

20

25

30

35

40

45

50

55

fusion 2, se pyrolysent et se gazéifient tout en étant entraînées, par gravité et par le courant des cendres en fusion, vers la partie aval du bain de fusion 2b. La vitesse du courant des cendres fondues est ajustée par trois paramètres : la température du bain de cendres fondues, l'ajout d'un fondant (calcin par exemple) et, éventuellement, en inclinant plus ou moins le four 3.

[0093] La température du bain est régulée par l'apport d'énergie des brûleurs 6a et 6b. L'objectif est (i) de maintenir le bain de cendres liquide malgré des cendres dont la composition peut varier, notamment à cause de la variabilité de la matière carbonée en entrée et (ii) de maîtriser ainsi une viscosité permettant un écoulement maîtrisé des cendres vers l'aval. Par « écoulement maîtrisé », on entend un écoulement ni trop lent ni trop rapide permettant de régler le temps de séjour des particules dans le bain. L'ajout d'un fondant (calcin par exemple) permet également de maintenir le lit en fusion au cas où la variabilité des cendres entrainerait une température de fusion trop élevée risquant ainsi une solidification du lit. L'angle 31 que forme le four par rapport à l'horizontale et donc que forme la partie amont 2a par rapport à la partie aval du bain de fusion 2b est un moyen supplémentaire de faciliter l'écoulement des cendres. Il est de l'ordre de 10°C (i.e. 10°C ± 5°C).

[0094] Le gaz de synthèse est recueilli et récupéré en sortie par un conduit de récupération de type tuyauterie 5 débouchant en partie haute du four 3. Le gaz de pyrogazéification pour des déchets de bois en entrée, avec de l'air utilisé comme comburant pour apporter l'énergie nécessaire à la gazéification (par combustion partielle du gaz de synthèse) en plus de la vapeur d'eau utilisée comme agent gazéifiant, présente la composition suivante: 50% d'azote (N2), 15% d'hydrogène (H2), 15% de monoxyde de carbone (CO), 16% de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), 3% de méthane (CH<sub>4</sub>) et des polluants organiques (composés organiques volatils, et hydrocarbures aromatiques poly cycliques) et inorganiques (composés soufrés, vapeurs d'acides) en une quantité inférieure à 1%, les pourcentages étant exprimés en volume par rapport au volume total de gaz de synthèse produit. [0095] Une partie 51 du gaz de synthèse représentant 30% à 40% en volume par rapport au volume total de gaz de synthèse produit est utilisée pour chauffer la chambre de réaction 2 via les brûleurs 6a et 6b.

[0096] Durant le procédé selon la présente invention, les cendres de chaque particule alimentent le lit de cendres en fusion. Elles constituent le moteur entraînant les particules introduites dans le dispositif. Une partie des cendres peut être évacuée au niveau d'un conduit 71, éventuellement obstruable, aménagé dans la paroi du four au niveau de la partie aval de la chambre de réaction et donc au niveau aval du bain de cendres en fusion 2b. Les cendres excédentaires s'écoulent via ce conduit dans un bac, une cuve ou un récipient de trop-plein non représenté(e).

[0097] Un calcul rapide, effectué à partir d'un temps de séjour de particules sphériques de 18 mm de diamètre

et séjournant de 3 min sur le bain de cendres en fusion, permet d'estimer, pour le procédé selon la présente invention, un débit de biomasse de 400 kg/h (1,5 MW th) pour un four de 3 m de longueur et 1 m de largeur.

#### **RÉFÉRENCES**

#### [0098]

- [1] Review of technologies for gasification of biomass and waste-final report-NNFCC project 09/008 E4Tech, juin 2009
- [2] Demande de brevet FR 2 985 265, au nom de Cogebio, publiée le 5 juillet 2013.
- [3] Demande internationale WO 2012/175657, au nom de Xylowatt, publiée le 27 décembre 2012.
- [4] Article de Hathaway et al, 2013, « Steam gasification of plant biomass using molten carbonate salts », Energy, vol. 49, pages 211-217.
- [5] Article de Nygård et al, 2012, « Thermal history of wood particles in molten salt pyrolysis », Energy & Fuels, vol. 26, pages 6419-6425.
- [6] Résumé de la thèse « Gazéification de biomasse en ambiance plasma sur bain de verre » soutenue par Irina Carlesi le 29 mars 2012.
- [7] Brevet US 4 141 694, au nom de Technology Application Services Corporation, publié le 27 février 1979
- [8] Brevet US 4 181 504, au nom de Technology Application Services Corporation, publié le 1<sup>er</sup> janvier 1980.

#### Revendications

- 1. Procédé de transformation d'une matière carbonée en gaz de synthèse par pyrolyse puis gazéification, comprenant au moins une étape consistant à mettre en contact ladite matière carbonée avec un bain en fusion de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en présence d'un agent gazéifiant, moyennant quoi du gaz de synthèse est produit.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite matière carbonée est choisie dans le groupe constitué par les productions agricoles, les résidus de productions agricoles, les productions forestières, les résidus de productions forestières, les résidus agricoles issus de l'élevage et les déchets organiques.
- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits déchets organiques sont choisis dans le groupe constitué par 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

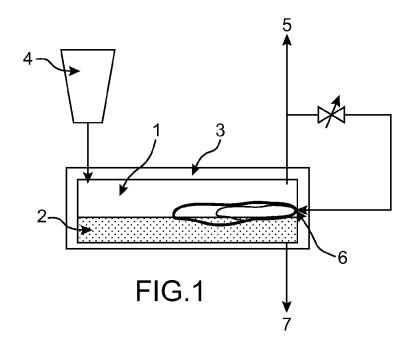
fonds de silos et leurs mélanges.

- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée comprennent un ou plusieurs élément(s) choisi(s) dans le groupe constitué par le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de potassium (K<sub>2</sub>O), l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de fer(III) (FeO<sub>3</sub>), l'oxyde de magnésium (MgO) et le pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit gaz de synthèse produit comprend de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et éventuellement un ou plusieurs autre(s) élément(s) gazeux.
- **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit procédé comprend les étapes consistant à :
  - a) préparer un bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion ;
  - b) mettre en contact de la matière carbonée avec le bain de cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion préparé à l'étape (a) en présence d'un agent gazéifiant;
  - c) récupérer le gaz de synthèse produit à l'étape (b).
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que tout ou partie dudit gaz de synthèse est utilisé comme combustible pour maintenir les cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion à une température supérieure ou égale à 1000°C, typiquement comprise entre 1000°C et 1600°C et, en particulier, entre 1000°C et 1400°C.
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit procédé comprend en outre une étape d'évacuation d'une partie des cendres en fusion en continu ou séquentiellement.
- 9. Dispositif susceptible d'être mis en oeuvre dans le cadre d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant (i) une chambre de réaction (1) comprenant un bain (2) de cendres d'une matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion, (ii) des moyens (4) débouchant dans ladite chambre de réaction adaptés pour amener, dans cette dernière, la matière carbonée à traiter, (iii) des moyens (5) adaptés pour récupérer le gaz de synthèse produit et (iv) des moyens (6) adaptés pour maintenir ledit bain de cendres sous forme fondue.

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens (7) adaptés pour évacuer une partie des cendres de matière carbonée pyro-gazéifiée en fusion.

25

40



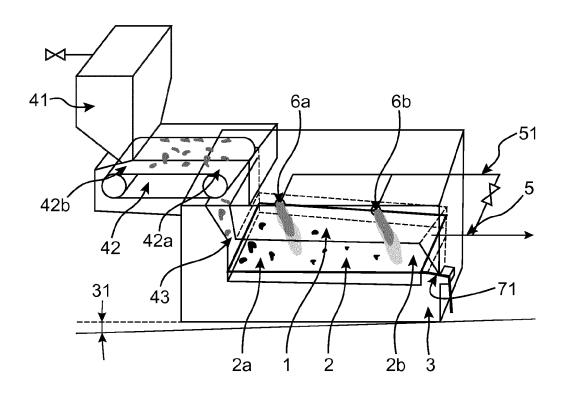


FIG.2



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande EP 15 19 0009

	DC	CUMENTS CONSIDER				
	Catégorie	Citation du document avec des parties pertir	indication, en cas de besoin, nentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)	
	Х	US 3 841 239 A (NAM 15 octobre 1974 (19 * colonne 3, ligne 57; figure 1 *		1-10	INV. C10J3/08	
-	X	[US] ET AL) 10 juir	MESCHTER PETER JOEL 2010 (2010-06-10) Ulinéa [0021]; figure 1	1-10		
)	X	PTE LTD [SG]) 12 décembre 2013 (2	STRATEGIC PETROLEUM CO 2013-12-12) - page 17, ligne 25;	1-10		
;	A	EP 1 148 295 A1 (SU 24 octobre 2001 (20 * le document en er		1-10		
					DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)	
,					C10J	
;						
1	·	ésent rapport a été établi pour to				
) (20)		Lieu de la recherche  La Haye	Date d'achèvement de la recherche  10 février 2016 I y		Examinateur er-Baldew, A	
D FORM 1503 03.82 (P04C02)	X : part Y : part autr A : arrië O : divi	ATEGORIE DES DOCUMENTS CITE iculièrement pertinent à lui seul iculièrement pertinent en combinaisor e document de la même catégorie ère-plan technologique ulgation non-écrite ument intercalaire	nvention is publié à la ment correspondant			
EPO						

## EP 3 009 495 A1

### ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 15 19 0009

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de

recherche européenne visé ci-dessus. Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-02-2016

Document breve au rapport de rech		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3841239	A	15-10-1974	AUC	CUN	
US 2010139	167 A1	10-06-2010	AU CA CN JP JP KR PL US WO	2009333723 A1 2744815 A1 102245747 A 5719777 B2 2012511081 A 20110098785 A 217799 B1 2010139167 A1 2012152058 A1 2010077433 A1	08-07-2010 08-07-2010 16-11-2011 20-05-2015 17-05-2012 01-09-2011 29-08-2014 10-06-2010 21-06-2012 08-07-2010
WO 2013183	037 A2	12-12-2013	US WO	2015184090 A1 2013183037 A2	 02-07-2015 12-12-2013
EP 1148295	A1	24-10-2001	EP JP TW US WO	1148295 A1 3558039 B2 409172 B 2002033123 A1 0045090 A1	24-10-2001 25-08-2004 21-10-2000 21-03-2002 03-08-2000

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

#### EP 3 009 495 A1

#### RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

#### Documents brevets cités dans la description

- FR 2985265 [0010] [0098]
- WO 2012175657 A [0010] [0098]

- US 4141694 A [0098]
- US 4181504 A [0098]

#### Littérature non-brevet citée dans la description

- Review of technologies for gasification of biomass and waste - final report -NNFCC project 09/008 -E4Tech, Juin 2009 [0098]
- HATHAWAY et al. Steam gasification of plant biomass using molten carbonate salts. Energy, 2013, vol. 49, 211-217 [0098]
- NYGÅRD et al. Thermal history of wood particles in molten salt pyrolysis. Energy & Fuels, 2012, vol. 26, 6419-6425 [0098]
- IRINA CARLESI. Gazéification de biomasse en ambiance plasma sur bain de verre, 29 Mars 2012 [0098]