



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
19.07.2023 Bulletin 2023/29

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10J 3/78^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **23151363.1**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**C10J 3/78; C10J 2300/0979; C10J 2300/0993;
C10J 2300/1246; C10J 2300/1807**

(22) Date de dépôt: **12.01.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(72) Inventeurs:
• **CHATAING, Thierry**
38054 GRENOBLE Cedex 09 (FR)
• **RATEL, Gilles**
38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR)
• **ROBIN, Thomas**
83000 TOULON (FR)

(30) Priorité: **14.01.2022 FR 2200302**

(74) Mandataire: **Brevalex**
Tour Trinity
1 Bis Esplanade de La Défense
CS 60347
92035 Paris La Défense Cedex (FR)

(71) Demandeur: **Commissariat à l'énergie atomique
et aux énergies alternatives**
75015 Paris (FR)

(54) **PROCEDE DE GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE**

(57) Procédé de gazéification comprenant les étapes suivantes :

a) mettre en contact dans un réacteur principal (100) des billes (200) en acier, en alliage, en verre ou en céramique, à une température entre 600°C et 1000°C, avec un mélange à traiter comprenant de l'eau et une biomasse, la biomasse comprenant une partie organique et des sels, le réacteur principal (100) pressurisé à plus de 224bars

et à une température supérieure à 200°C

b) gazéifier la partie organique en présence des billes, moyennant quoi on forme une phase gazeuse, une phase aqueuse et un résidu solide, et moyennant quoi les sels précipitent sur les billes (200), formant une coquille (210) de sels recouvrant les billes (200),
c) séparer les billes (200) de la partie organique,
d) régénérer les billes (200).

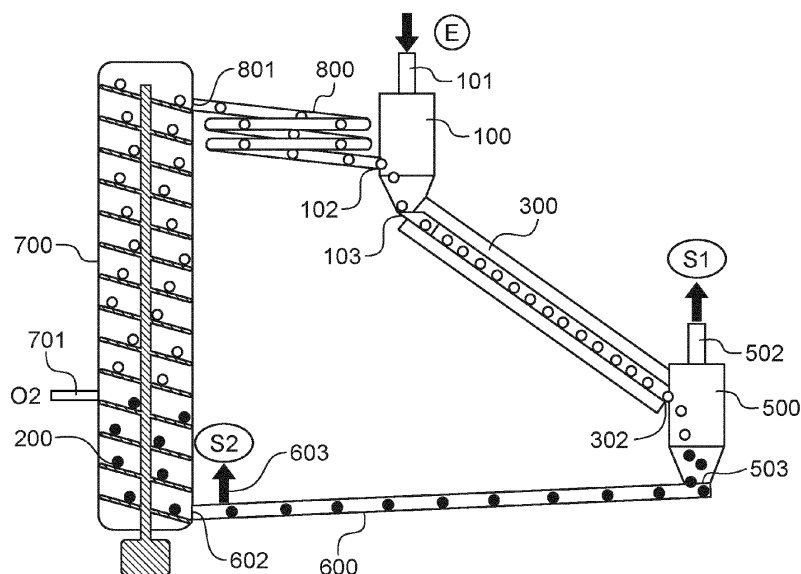


FIG.2

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention se rapporte au domaine général de la valorisation énergétique de la biomasse.

[0002] L'invention concerne un procédé de gazéification de la biomasse.

[0003] L'invention concerne également un dispositif de gazéification.

[0004] L'invention est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de séparer facilement les sels de la matière carbonée de la biomasse, ce qui augmente le rendement de gazéification.

[0005] L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment pour la valorisation de déchets de l'industrie papetière comme la liqueur noire mais aussi pour la valorisation de boues des stations d'épurations.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0006] Actuellement, dans un contexte de raréfaction des ressources fossiles et d'une augmentation du réchauffement climatique, il est nécessaire de trouver des solutions alternatives au pétrole. En particulier, les recherches se sont tournées vers la valorisation énergétique des bio-ressources et notamment vers la valorisation des déchets ménagers ou industriels comme la liqueur noire provenant de la préparation de la pâte à papier.

[0007] La plupart des procédés de transformation thermochimique de la biomasse comprennent une étape de gazéification de la biomasse en eau supercritique. Ce procédé est une voie de valorisation bien adaptée à des ressources humides.

[0008] Ce procédé consiste à gazéifier la biomasse en présence d'eau à l'état supercritique (typiquement, à des températures de 500°C à 600°C) pour obtenir un gaz de synthèse composé essentiellement de monoxyde de carbone (CO), de dihydrogène (H₂) et de dioxyde de carbone (CO₂). A partir de CO et d'H₂, il est alors possible d'obtenir des chaînes d'hydrocarbures CH₂ semblables à celles provenant des hydrocarbures d'origine fossile et ainsi fabriquer un carburant de synthèse. Le carbone est ainsi valorisé sous forme de méthane ou de Syngaz pour produire des carburants.

[0009] L'étape de gazéification peut être précédée d'une étape de pyrolyse.

[0010] Cependant, ce procédé en eau supercritique est confronté à des problèmes d'encrassement par les sels (inorganiques) et les minéraux contenus dans la ressource qui impactent directement l'efficacité du procédé.

[0011] Le procédé de gazéification hydrothermale de la biomasse peut être réalisé à plus basse température (entre 374°C et 500°C) en présence d'un catalyseur comme du ruthénium comme catalyseur [1]. Cependant, de tels catalyseurs sont sensibles aux polluants, et notamment au soufre, et se désactivent facilement dans des

conditions supercritiques. Les composés soufrés peuvent également produire du sulfure d'hydrogène H₂S. Ils sont donc séparés avant l'étape de gazéification, grâce à un lit absorbant (métal ou oxyde métallique) pour former des sulfures insolubles. La biomasse est également pré-traitée avec un traitement thermique d'au moins 300°C. Lors du procédé, les sels précipitent et peuvent être récupérés. Grâce à l'utilisation de ruthénium du méthane est produit majoritairement.

[0012] La séparation des ions sulfates peut également être réalisée par l'ajout de cations, par exemple des cations calcium ou des cations baryum [2].

[0013] Il est également possible de séparer les sels par précipitation dans des conditions supercritiques [3]. Le séparateur contient un lit fluidisé pouvant comprendre des grains de sable, des billes de verre, de céramique ou de métal. La taille de ces éléments est choisie de manière à ce qu'ils ne passent pas à travers les grilles. Des échangeurs thermiques intégrés dans le séparateur de sels sont également utilisés. Les sels sont séparés du fluide supercritique, par exemple, avec un dispositif de type hydrocyclone. Même si le système d'échange thermique par des tubes est efficace, un tel système est volumineux.

[0014] Un autre document décrit un système de récupération des sels dans un lit fluidisé avec des particules [4]. La gazéification hydrothermale a lieu dans un tube. Ce lit est composé d'un ou plusieurs composants comme du sable, des agrégats d'origine minérale (cailloux), des particules en acier inoxydable, en verre ou en céramique par exemple. Les particules ont des dimensions de 20 µm à 1 mm. Ces composants sont introduits soit en même temps que la biomasse soit préalablement à l'introduction de la biomasse. Les sels présents dans la biomasse peuvent se solidifier et ensuite former une partie du lit de particules.

[0015] Cependant, une telle solution ne peut pas être utilisée avec une matière visqueuse comme la liqueur noire concentrée car le système pourrait se boucher rapidement. De plus, un tel système ne peut pas fonctionner en continu car il doit être arrêté pour récupérer les particules contenant le sel.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0016] Un but de la présente invention est de proposer un procédé de gazéification remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier un procédé permettant de récupérer facilement les sels inorganiques initialement présent dans la biomasse.

[0017] Pour cela, la présente invention propose un procédé de gazéification de la biomasse comprenant les étapes suivantes :

a) mettre en contact dans un réacteur principal des billes chauffées à une température entre 600°C et 1000°C, et de préférence entre 900°C et 1000°C, avec un mélange à traiter comprenant de l'eau et

une biomasse, la biomasse comprenant une partie organique et des sels,

les billes étant en un matériau choisi parmi un acier, un alliage métallique, du verre ou une céramique, et ayant de préférence un diamètre compris entre 500 μm et 2 mm, de préférence entre 700 μm et 1 mm, le réacteur principal est pressurisé à plus de 222 bars, par exemple à plus de 250 bars et, de préférence chauffé à une température supérieure à 200°C et inférieure à 374°C, par exemple comprise entre 200°C et 300°C,

b) gazéifier au moins partiellement la matière organique, en présence des billes à une température supérieure à 374°C et à une pression supérieure à 222 bars, de préférence à une température comprise entre 400°C et 500°C et à une pression supérieure à 250 bars (par exemple à une température de 450°C et à une pression de 300 bars), moyennant quoi on forme une phase gazeuse, une phase aqueuse et un résidu solide, et moyennant quoi les sels précipitent sur les billes, formant une coquille de sels recouvrant les billes,

Le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

c) séparer les billes recouvertes par la coquille de sels de la partie organique,

d) régénérer les billes par exemple selon les sous-étapes suivantes :

d1) dissoudre la coquille de sels des billes, par exemple en lavant les billes avec une solution aqueuse à une température inférieure à 374°C, moyennant quoi les sels sont dissous,

d2) chauffer les billes à une température comprise entre 600°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C, ce qui permet également de retirer d'éventuelles traces de carbone, l'étape d2) étant de préférence réalisée par combustion présence de dioxygène.

[0018] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par la mise en contact d'un flux à traiter contenant la biomasse et de l'eau avec des billes chauffées à très hautes températures (entre 600°C et 1000°C, voire entre 900°C et 1000°C) dans un réacteur pressurisé à plus de 222 bars. Lorsque le mélange à traiter entre en contact avec les billes chaudes, il se produit un échange thermique important : les billes apportent suffisamment d'énergie pour augmenter la température du mélange réactionnel *in situ* et pour que les conditions dans le réacteur principal deviennent supercritiques (i.e. température supérieure à 374°C et pression supérieure à 222 bars). L'eau contenue dans le flux de matière est alors dans des conditions supercritiques. Les sels contenus dans la biomasse précipitent sur les billes, formant

une coquille autour de ces dernières. Les sels sont ainsi piégés sur les billes et séparés de la matière carbonée de la biomasse.

[0019] Avantageusement, le mélange à traiter est préchauffé à une température de 150°C à 300°C, avant l'étape a).

[0020] Avantageusement, le procédé comprend une étape au cours de laquelle on injecte de l'éthanol dans le réacteur principal pour dissoudre les huiles contenues dans la biomasse ou résultant de l'étape a). L'éthanol peut être injecté dans le réacteur principal simultanément au flux de matière ou après l'étape a).

[0021] De manière avantageuse, les billes tombent dans le réacteur principal par gravité.

[0022] Lors de l'étape b), la partie organique valorisable est gazéifiée. Lors de l'étape b), la partie organique peut être gazéifiée dans le réacteur principal ou de préférence dans un réacteur de gazéification (aussi appelé réacteur à eau supercritique (SCW)).

[0023] La gazéification a lieu à une température, de préférence, inférieure à 600°C et de préférence inférieure à 500°C.

[0024] L'étape b) conduit à une gazéification partielle de la biomasse. A l'issue du procédé, il est possible de terminer le procédé de gazéification de la biomasse.

[0025] Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape ultérieure e) au cours de laquelle on réalise une autre étape de gazéification à une pression supérieure à 222 bars et de préférence supérieure à 250 bars pour gazéifier complètement la matière organique (i.e. pour gazéifier la matière organique non gazéifiée lors de l'étape b). Selon une première variante, la température lors de l'étape e) est comprise entre 600 et 700°C. Ce mode de réalisation est avantageux dans le cas où la biomasse contient du soufre. Selon une autre variante, l'étape e) est réalisée en présence d'un catalyseur à basse température (i.e. à une température inférieure à 500°C) : il s'agit d'une réaction de gazéification catalytique.

[0026] Selon une variante de réalisation avantageuse, les sous-étapes d1) et d2) sont réalisées dans le réacteur principal. Les billes sont par exemple lavées dans le réacteur principal, moyennant quoi elles peuvent être directement réutilisées pour un nouveau cycle.

[0027] Selon une variante très avantageuse, le réacteur principal ou le réacteur de gazéification est en communication fluïdique avec une chambre de récupération et les billes sont récupérées dans la chambre de récupération, par exemple par gravité, lors de l'étape c).

[0028] Avantageusement, la sous-étape d1) est réalisée dans la chambre de récupération.

[0029] Avantageusement, la sous-étape d2) est réalisée au moyen d'un réacteur de chauffage ou moyen de plusieurs réacteurs de chauffage positionnés en série, le ou les réacteurs étant positionnés entre la chambre de récupération et le réacteur principal. Par exemple, on utilisera un réacteur de préchauffage et un réacteur de chauffage placés en série.

[0030] Avantageusement, lors de la sous-étape d1), les billes sont lavées, de préférence, avec la phase aqueuse issue de l'étape b), éventuellement diluée. Cela permet de dissoudre les sels présents sur les billes et ainsi nettoyer les billes. Le liquide ainsi obtenu est évacué avec les sels. Ces sels pourront idéalement être réutilisés par l'industrie papetière ou d'autres industries par exemple. Éventuellement de l'eau peut être ajoutée pour cette étape de régénération pour pouvoir récupérer complètement les sels.

[0031] Avantageusement, l'énergie peut être apportée par le résidu solide ou char produit durant la gazéification hydrothermale et/ou par d'autres bioressources carbonées. Pour cela, une étape de combustion du char déposé sur des billes peut avoir lieu par injection d'oxygène, avantageusement dans le réacteur de préchauffage.

[0032] Avantageusement, le résidu solide issu de l'étape b) est utilisé pour contribuer au chauffage des billes à une température entre 600°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C lors de la sous-étape d2).

[0033] Le procédé présente de nombreux avantages :

- fonctionnement en cycle fermé limitant les problèmes d'étanchéité à haute pression et haute température,
- mise en oeuvre de solutions technologiques éprouvées,
- pouvoir piéger et récupérer en continu des sels par nettoyage en continu des billes,
- améliorer des échanges de chaleur par contact direct entre les billes et l'eau supercritique,
- pouvoir recycler les billes utilisées,
- valoriser le carbone piégé par combustion,
- recycler la phase aqueuse pour le lavage des billes,
- convertir en énergie le char produit et piégé lors de la réaction par combustion (comme apport calorifique au procédé),
- recycler la phase aqueuse pour le lavage des billes,
- certains gaz non valorisables peuvent être utilisés pour faire fonctionner une turbine par exemple,
- éviter de boucher le dispositif et pouvoir traiter des matières visqueuses,
- il n'y a pas besoin de réaliser préalablement de pyrolyse : toutes étapes de conversion se déroulent dans des conditions hydrothermales,
- l'étape de gazéification se déroule à haute température (autour de 600 °C) sans catalyseur ou avec un catalyseur,

[0034] L'invention concerne également un dispositif de gazéification.

[0035] Le dispositif de gazéification comprenant :

- un réacteur principal, de préférence configuré pour être pressurisé à plus de 222 bars, par exemple à plus de 250 bars et, de préférence chauffé à une température supérieure à 200°C, par exemple comprise entre 200°C et 300°C, le réacteur principal

comprenant une entrée de mélange à traiter, une entrée de billes et une sortie pour évacuer une solution comprenant les billes et le mélange à traiter,

- un réacteur de gazéification apte à être chauffé à une température supérieure à 374°C, de préférence entre 400°C et 600°C, encore plus préférentiellement entre 400°C et 500°C, et soumis à une pression supérieure à 222 bars, de préférence supérieure à 250 bars, le réacteur de gazéification étant relié à la sortie du réacteur principal, le réacteur de gazéification étant muni d'une sortie,
- des billes en un matériau choisi parmi l'acier, un alliage métallique, du verre ou une céramique, les billes ayant de préférence un diamètre compris dans la gamme allant de 500 µm à 2 mm, de préférence de 700 µm à 1 mm,
- une chambre de récupération des billes, reliée à la sortie du réacteur de gazéification et munie d'une sortie pour évacuer un mélange comprenant une phase gazeuse et une phase aqueuse et une sortie pour évacuer les billes,
- un système de circulation permettant de faire circuler les billes dans le réacteur principal, dans le réacteur de gazéification puis la chambre de récupération.

[0036] Avantageusement, le dispositif comprend en outre un réacteur de chauffage ou plusieurs réacteurs de chauffage (par exemple un réacteur de préchauffage et un réacteur de chauffage) placés en série, le ou les réacteurs de chauffage étant positionnés entre la chambre de récupération et le réacteur principal, le réacteur de chauffage étant configuré pour chauffer les billes avant de les injecter dans le réacteur principal via l'entrée de billes. Le réacteur de chauffage permet de régénérer les billes avant une nouvelle utilisation. Les billes peuvent ainsi circuler de manière continue et cyclique dans les éléments précités (réacteur principal, réacteur de gazéification, chambre de récupération, réacteur de chauffage).

[0037] Ce dispositif est particulièrement intéressant puisqu'il permet de piéger les sels et de les récupérer facilement.

[0038] Le dispositif ne comprend pas de lit fluidisé.

[0039] Le système d'échange de chaleur est très performant. L'apport d'énergie est plus efficace par l'apport direct *in situ* de la chaleur à l'intérieur du réacteur.

[0040] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

[0041] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0042] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation don-

nés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

- La figure 1 représente de manière schématique et en coupe un dispositif de gazéification d'une biomasse permettant de séparer les sels de la partie organique de la biomasse selon un mode de réalisation particulier de l'invention. 5
- La figure 2 représente de manière schématique un dispositif de gazéification d'une biomasse permettant de séparer les sels de la partie organique de la biomasse selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention. 10
- La figure 3 est un graphique représentant des profils de température et de pression en fonction du temps d'un réacteur contenant des billes en verre et de la liqueur noire, selon un mode de réalisation particulier de l'invention. 15
- La figure 4 est un cliché photographique de billes de verre après mise en contact avec de la liqueur noire, chauffage 420°C et refroidissement, selon un mode de réalisation particulier de l'invention. 20

[0043] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles. 25

[0044] Les différentes possibilités (variantes et modes de réalisation) doivent être comprises comme n'étant pas exclusives les unes des autres et peuvent se combiner entre elles. 30

[0045] En outre, dans la description ci-après, des termes qui dépendent de l'orientation, tels que « dessus », « dessous », etc. d'une structure s'appliquent en considérant que la structure est orientée de la façon illustrée sur les figures. 35

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0046] Nous allons maintenant décrire plus en détail le procédé de gazéification de la biomasse. Notamment, nous allons décrire plus en détail un procédé de gazéification fonctionnant en boucle fermée. Le procédé comprend le cycle d'étapes suivantes (Fig. 1 et 2) : 40

- réaliser une ou plusieurs fois un cycle comprenant les étapes suivantes : 45

a) pressuriser et chauffer le réacteur principal 100 à plus de 222 bars, notamment à plus de 250 bars et à une température supérieure à 200°C, par exemple à une température comprise entre 200°C et 300°C, 50

puis mettre en contact, dans le réacteur principal 100, les billes 200 chauffées à une température entre 600°C et 1000°C, et de préférence entre 900°C et 1000°C, avec un 55

mélange à traiter comprenant de l'eau et une biomasse, la biomasse comprenant une partie organique et des sels, les billes étant en un matériau choisi parmi un acier, un alliage métallique, du verre ou une céramique, et ayant de préférence un diamètre compris entre 500 µm et 2 mm,

b) réaliser une première gazéification (gazéification partielle) de la matière organique à une température supérieure à 374°C et à une pression supérieure à 222 bars, de préférence à une température entre 400°C et 500°C et à une pression supérieure à 250 bars (par exemple à une température de 450°C et à une pression de 300 bars), moyennant quoi on forme une phase gazeuse, une phase aqueuse et un résidu solide,

lors de l'étape b), la matière organique étant gazéifiée en présence des billes 200, moyennant quoi les sels précipitent sur les billes 200, formant une coquille 210 de sels recouvrant les billes 200, le procédé comprenant en outre les étapes suivantes :

c) collecter les billes 200 recouvertes par la coquille de sels 210 de la partie organique valorisable (gaz de synthèse),

d) régénérer les billes 200 selon les sous-étapes suivantes :

d1) retirer la coquille de sels 210 des billes 200, par exemple en lavant les billes 200 avec une solution aqueuse, la solution aqueuse étant à une température inférieure à 374°C, moyennant quoi les sels sont dissous,

d2) chauffer les billes à une température comprise entre 600°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C.

e) de préférence, réaliser une deuxième étape de gazéification (gazéification totale) pour gazéifier la matière organique non gazéifiée lors de l'étape b).

[0047] Par biomasse, on entend tout matériau inhomogène d'origine biologique, qui peut être quasi-sec, comme les résidus de scierie ou la paille, ou imbibé d'eau comme les déchets ménagers.

[0048] Avantagusement, la biomasse a un taux d'humidité supérieur à 50 %.

[0049] Il peut s'agir d'algues (microalgues ou macroalgues par exemple), de déchets agricoles (tourteau, déchets de bois houpier, ...) ou industriels (provenant de l'industrie papetière notamment), de déchets ménagers, de boues provenant des stations d'épurations, ou d'eaux

usées.

[0050] Par la suite, la biomasse fait référence à tout type de déchet naturel, industriel ou ménager contenant une partie organique valorisable et une partie inorganique. En particulier, il peut s'agir de liqueur noire.

[0051] La biomasse contient un taux de matière inorganique non négligeable, typiquement entre 1 et 10% massique. Par entre X et Y, on entend ici et par la suite que les bornes sont incluses.

[0052] La partie inorganique de la biomasse peut être formée de sels de carbonate de sodium et/ou de sels de carbonate de calcium et/ou de sels de carbonate de potassium.

[0053] La biomasse peut également avoir un faible taux de soufre ou d'azote, par exemple de 1 à 5 % massique.

[0054] Nous allons maintenant décrire plus en détail les différentes étapes de ces différentes variantes de réalisation.

[0055] Préalablement à l'étape a), certaines matières peuvent être prétraités et/ou broyés finement afin d'éviter le bouchage en amont du réacteur.

[0056] De préférence, la biomasse est broyée avant l'étape a).

[0057] Le mélange à traiter peut être préchauffé à une température de 150°C à 300°C, avant l'étape a).

[0058] Lors de l'étape a), les billes 200 sont mises en contact avec un flux de matière contenant de l'eau et la biomasse.

[0059] Le flux de matière comprend la biomasse et de l'eau. Par exemple le flux de matière comprend de 10 à 20 % de biomasse.

[0060] Le flux de matière peut être injecté sous pression. Il est avantageusement injecté sous pression et à une température entre 150 et 300°C, de préférence entre 200°C et 300°C.

[0061] Le flux de matière est injecté par exemple grâce à une injection à piston.

[0062] Les billes 200 sont à une température entre 600°C et 1000°C, de préférence entre 700°C et 1000°C et encore plus préférentiellement entre 900°C et 1000°C.

[0063] La biomasse introduite dans le réacteur 100 est à une température comprise entre par exemple entre 10°C et 300°C, de préférence entre 20°C et 250°C. La biomasse peut être par exemple préchauffée à une température entre 150°C et 300°C par exemple entre 150°C et 250°C. La biomasse est à une température inférieure à la température critique (i.e. inférieure à 374°C).

[0064] Avantageusement, le réacteur principal 100 où a lieu la mise en contact entre les billes 200 et la biomasse est pressurisée. Il est notamment à une pression supérieure à 222 bars et de préférence supérieure à 250 bars. Ainsi, lorsque la biomasse entre en contact avec les billes 200 chaudes, les billes 200 apportent l'énergie nécessaire à la biomasse pour que les conditions deviennent supercritiques. Les sels au contact de la surface chaude des billes précipitent et enrobent ces billes, formant ainsi une coquille autour des billes. La coquille de sels peut

être continue ou discontinue.

[0065] Les sels peuvent commencer à se déposer sur les billes 200 lors de l'étape a).

[0066] Les sels sont par exemple des sels de carbonate de sodium et/ou carbonate de calcium et/ou de carbonate de potassium.

[0067] Du carbone et/ou de la matière carbonée peut également être piégés en même temps que les sels sur les billes. L'étape d2) permet de les valoriser.

[0068] Les billes 200 peuvent être en acier, en alliage métallique, en céramique (alumine ou SiC par exemple) ou en verre.

[0069] On choisira notamment un alliage résistant à la corrosion et aux hautes températures.

[0070] Les billes 200 peuvent comprendre un revêtement, par exemple en céramique ou en un matériau catalytique tel que du ruthénium. Le revêtement peut être continu ou discontinu. Lorsque la biomasse comprend un faible taux de soufre ou d'azote, on choisira avantageusement des billes dépourvues de revêtement catalytique pour éviter l'empoisonnement.

[0071] De préférence, pour un fonctionnement en continu, on choisira des billes métalliques (en acier ou en alliage métallique notamment).

[0072] Le diamètre des billes 200 est par exemple compris entre 500µm et 2mm, et de préférence entre 700µm et 1mm. Les dimensions des billes 200 dépendent notamment du dispositif utilisé et notamment de la taille des tuyaux et des vannes ainsi que des filtres par exemple utilisés lors de l'étape d). On choisira, avantageusement, des billes ayant une surface spécifique satisfaisante.

[0073] Lors de l'étape a) ou après l'étape a), de l'éthanol peut être injecté pour assurer la dissolution des huiles présentes dans le réacteur. L'éthanol pourra dissoudre la matière carbonée et notamment l'huile (tar) qui pourrait se déposer à la surface des billes et empêcher le dépôt des sels. Avantageusement, l'utilisation d'éthanol empêche aussi les billes de se coller entre elles. Une fraction de l'éthanol peut également se décomposer en hydrogène et méthane améliorant la conversion de la matière.

[0074] L'éthanol peut être introduit dans le réacteur avec le flux de matière. L'éthanol peut être ajouté à faible concentration, par exemple de 5 à 10 % du flux de matière initiale. Selon une autre variante de réalisation, l'éthanol est ajouté directement dans le séparateur de sels.

[0075] Lors de l'étape b), la matière est soumise à une première étape de gazéification en milieu supercritique. Il s'agit d'une gazéification partielle.

[0076] La réaction de gazéification peut avoir lieu avec ou sans catalyseur.

[0077] Une fois la réaction de gazéification terminée, on obtient :

- une phase gazeuse comprenant des gaz incondensables comprenant, entre autres du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂), du dihydrogène (H₂), du méthane (CH₄),

- une phase solide : des résidus solides carbonés que l'on regroupe sous les noms de « char », « charbon végétal », et
- une phase aqueuse.

[0078] Des traces de biohuiles peuvent également être obtenues en conditions supercritiques jusqu'à 400°C.

[0079] Lors de l'étape c), on collecte la matière carbonée (i.e. on sépare la matière carbonée des sels). Cette étape est réalisée à une température supérieure à 374°C pour ne pas dissoudre les sels. De préférence elle est réalisée à une température entre 374°C et 400°C.

[0080] Plusieurs variantes de réalisation peuvent être mises en oeuvre :

- la biomasse peut être gazéifiée dans le réacteur principal 100 utilisé lors de l'étape a) et les billes 200 recouvertes de sels 210 sont sorties du réacteur 100 et/ou la matière carbonée est évacuée du réacteur principal 100 ; par exemple, les billes 200 sont extraites du réacteur 100 grâce à un sas positionné dans la partie basse du réacteur, ou
- la biomasse est gazéifiée dans un réacteur de gazéification 300 en présence des billes 200, puis les billes 200 recouvertes de sels 210 sont sorties du réacteur de gazéification 300 et/ou la matière carbonée est évacuée du réacteur de gazéification 300; par exemple, les billes 200 sont extraites du réacteur 300 grâce à un sas positionné dans la partie basse du réacteur 300.

[0081] Les billes 200 jouent le rôle de support pour les sels. Leur évacuation du réacteur est ainsi facilitée.

[0082] Puis, lors de l'étape d), les billes sont régénérées. Les billes sont lavées avec une solution aqueuse. Avantagusement, elles sont lavées avec la phase aqueuse issue de l'étape b). La phase aqueuse peut être utilisée telle qu'elle ou diluée. L'étape d) permet de récupérer les sels par dissolution en phase liquide.

[0083] Le lavage est avantagusement réalisé avec une agitation mécanique et/ou dispositif vibrant et/ou en présence d'ultrasons.

[0084] La température lors de l'étape d) est par exemple entre 300 et 320°C, ce qui permet d'optimiser l'efficacité du procédé.

[0085] Cette phase de nettoyage dure par exemple environ de 15 à 20 minutes en configuration batch. Pour un fonctionnement en continu, on pourra choisir des temps de séjour de quelques secondes à quelques minutes, par exemple de 10 secondes à 5 minutes, de préférence de 30 secondes à 2 minutes.

[0086] La phase aqueuse contenant les sels est évacuée et filtrée. Les pores du filtre sont de préférence suffisamment petits pour éviter de perdre les chars contenant le carbone valorisable.

[0087] Il est possible de réaliser l'étape d) à chaque cycle ou après plusieurs cycles. La fréquence de l'étape d) dépend de la quantité de sels récupérés à la surface

des billes.

[0088] Les phases aqueuse, gazeuse et solide sont séparées. La séparation a lieu de préférence à plus basse température. La phase aqueuse et les résidus solides sont par exemple utilisés pour régénérer les billes 200 (étape d)). La phase aqueuse peut être diluée avec l'eau du réseau si le volume de la phase aqueuse n'est pas suffisant pour nettoyer les billes.

[0089] Avantagusement, le procédé comprend une étape au cours de laquelle les billes sont soumises à une étape de combustion. Cette étape permet de retirer le carbone résiduel ('char') déposé sur leur surface lors de l'étape a) et/ou b).

[0090] L'étape de combustion du char résiduel déposé sur les billes 200 peut avoir lieu dans le réacteur principal 100 utilisé lors de l'étape a). Si les billes ont été extraites de ce réacteur 100, par exemple lors de l'étape c), elles peuvent être réintroduites dans le réacteur 100 grâce à un dispositif de convoyage (par exemple un piston).

[0091] De préférence, la combustion a lieu dans un réacteur de chauffage 800 positionné en amont du réacteur principal 100 et permettant de chauffer les billes 200 avant de les introduire dans le réacteur principal 100 (figure 4). La combustion est avantagusement réalisée à une température entre 700°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C. Elle est avantagusement réalisée à pression atmosphérique (1bar).

[0092] D'autres matières carbonées provenant du même procédé peuvent être ajoutées. Par exemple, il peut s'agir de matières carbonées provenant de l'industrie papetière : des écorces d'arbres et d'autres composés provenant du bois.

[0093] Il a été mesuré par calorimétrie que le solide résiduel avec le sel a un pouvoir calorifique de 15 MJ/kg pour la gazéification de la liqueur noir à 600°C. Si le sel est extrait, le solide contient une énergie supérieure à 30 MJ/kg (Dulong). Cela peut être suffisant pour apporter l'énergie à la combustion.

[0094] Cette étape permet, avantagusement, de préchauffer les billes en vue de réaliser un nouveau cycle.

[0095] Ce cycle d'étapes est avantagusement répété plusieurs fois jusqu'à obtenir la quantité de gaz souhaitée.

[0096] A l'issue du procédé de séparation des sels, il est possible de terminer le procédé de gazéification de la biomasse (étape e) :

- soit à basse température (typiquement à une température inférieure à 500°C) en présence d'un catalyseur : il s'agit d'une réaction de gazéification catalytique,
- soit à haute température (typiquement à une température comprise entre 600 et 700°C) ; ce mode de réalisation est avantageux dans le cas où la biomasse contient du soufre.

[0097] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le

domaine de l'industrie papetière et en particulier pour la valorisation de la liqueur noire.

[0098] Nous allons maintenant décrire plus en détail le dispositif pour mettre en oeuvre le procédé en boucle fermée.

[0099] Le dispositif comprend les éléments suivants positionnés successivement en série (figures 1 et 2) :

- un réacteur de principal 100 (aussi appelé réacteur de prégazéification),
- un réacteur de gazéification 300,
- une chambre 500 de récupération des billes (aussi appelée chambre de séparation).
- un réacteur de chauffage 800 relié au réacteur principal 100.

[0100] Le dispositif comprend au moins deux entrées et au moins une sortie :

- une entrée de matière à traiter 101 disposée au niveau du réacteur principal 100,
- une sortie de saumure 603 disposée entre la chambre de récupération 500 et le réacteur de chauffage 800, pour évacuer la saumure,
- une sortie 502 de mélange eau/gaz disposée au niveau de la chambre de récupération 500 pour évacuer un mélange d'eau supercritique et de gaz de synthèse, la sortie de mélange 502 eau/gaz étant avantageusement reliée à un autre réacteur de gazéification (non représenté) pour terminer le processus de gazéification de la biomasse.

[0101] Pour un dispositif fonctionnant en continu, les billes 200 circulent en continu dans les différents composants du dispositif. Par exemple, une partie des billes 200 est dans le réacteur principal 100 pendant qu'une autre partie est dans le réacteur de gazéification 300 et qu'une autre partie des billes 200 est dans la chambre de récupération 500.

[0102] Cette variante autorise un fonctionnement en continu du dispositif. Elle permet d'avoir une unité dédiée au chauffage des billes avec ou sans combustion, une unité dédiée à la gazéification et une unité dédiée au lavage des billes. Ainsi, on évite de soumettre le réacteur de combustion à de nombreuses variations de pression et de température (chauffage, puis lavage). De telles variations extrêmes de température et de pression peuvent éprouver rapidement le matériau du réacteur. Une gamme plus large de matériau peut être utilisée. De plus, l'échange thermique après la combustion est simplifié.

[0103] Ce mode de fonctionnement en continu peut comprendre le cycle d'étapes suivantes :

- mettre en oeuvre l'étape a) dans le réacteur principal 100, l'étape a) pouvant conduire au début de la gazéification de la matière organique, les billes pouvant commencer à se couvrir de sels lors de cette étape,
- mettre en oeuvre l'étape b) dans le réacteur de ga-

zéification 300 (de préférence il s'agit d'un tube), en présence des billes 200 pour avoir le temps de séjour optimal,

- mettre en oeuvre l'étape c) en acheminant les billes 200 dans la chambre de récupération 500, puis après la réalisation d'un ou plusieurs cycles, on met en oeuvre les étapes suivantes :
- mettre en oeuvre l'étape d1) dans la chambre de récupération 500 et, de préférence, dans une chambre de dissolution des sels 600 (de préférence il s'agit d'un tube), pour avoir le temps de séjour optimal,
- mettre en oeuvre l'étape d2) dans le réacteur de chauffage 800 positionné en amont du réacteur principal 100,
- de préférence mettre en oeuvre l'étape e) dans un autre réacteur de gazéification reliée à la sortie 502 de la chambre de récupération 500.

[0104] Nous allons maintenant décrire de manière plus détaillée l'agencement des différents composants du dispositif.

[0105] Le réacteur principal ou réacteur de prégazéification 100 comprend l'entrée de matière à traiter 101, une entrée de billes 102 et une sortie 103 pour évacuer un milieu réactionnel comprenant les billes, l'eau et la biomasse.

[0106] La biomasse peut être stockée dans un réacteur de stockage. Un système de transfert comprenant un sas de transfert peut être disposé entre le réacteur de stockage et le réacteur principal ou réacteur de prégazéification 100 pour transférer la biomasse du réacteur de stockage vers le réacteur principal 100.

[0107] L'entrée de billes 102 est également reliée au réacteur de chauffage 800.

[0108] Les billes 200 chauffées sont mises en contact avec le mélange à traiter dans le réacteur principal ou réacteur de prégazéification 100. Le réacteur peut être :

- à haute pression (typiquement supérieure à 250 bar) et à température ambiante (entre 20 et 25°C), ou
- à haute pression (typiquement supérieure à 222 bars et de préférence supérieure à 250 bars) et à une température supérieure à 200°C et de préférence inférieure à 374°C (par exemple 300°C).

[0109] Les billes 200 transfèrent leur chaleur au mélange à traiter: la température du mélange augmente et passe en conditions supercritiques (température supérieure à 374°C). On forme un mélange réactionnel dans le réacteur principal ou réacteur de prégazéification 100.

[0110] Le mélange réactionnel est ensuite acheminé dans le réacteur de gazéification 300 relié à la sortie 103. Ce réacteur est par exemple un tube. Il a une longueur adaptée pour que l'énergie stockée dans les billes soit cédée à l'eau supercritique et que les sels se déposent sur les billes 200 lors du passage de l'eau en phase gaz.

[0111] A la sortie 302 du réacteur de gazéification 300,

le mélange réactionnel est évacué dans une chambre de récupération 500. Dans cette chambre 500, on sépare d'une part un mélange de gaz et d'eau supercritique et d'autre part les billes 200 recouvertes par la coquille de sels 210. La partie basse de la chambre 500 est régulée à une température inférieure à la température critique de 374 °C (par exemple à une température de 360°C) pour que le gaz supercritique redevienne liquide et ainsi de redissoudre les sels dans l'eau. Une sortie 502 permet d'évacuer l'eau supercritique et le gaz de synthèse. Une sortie 503 permet d'évacuer les billes.

[0112] Pour favoriser la dissolution des sels, les billes 200 peuvent transiter dans une chambre de dissolution 600, avantageusement sous forme de tube, remplie d'eau, par exemple par gravité, sur une longueur adaptée. Le tube comprend une première extrémité reliée à la sortie 503 de la chambre de séparation 500. A l'autre extrémité du tube 600, la sortie 603 de saumure permet d'évacuer le liquide chargé en sel. Le débit extrait est avantageusement équivalent au débit d'entrée.

[0113] Le tube 600 est à une température inférieure à 374°C pour pouvoir dissoudre les sels. De préférence, il est à une température supérieure à 300°C pour éviter de trop refroidir la solution et minimiser ensuite l'apport en énergie lors du chauffage de billes 200.

[0114] Le tube 600 alimente un réacteur de pré-chauffage 700 en billes 200 via la sortie 602. Ce réacteur 700 est avantageusement muni d'une vis d'Archimède pour convoyer les billes 200 du bas vers le haut du réacteur 700. Pendant la phase de convoyage des billes, le réacteur est chauffé (soit électriquement soit par un gaz chaud produit par un brûleur) pour permettre le passage en conditions supercritiques de l'eau résiduelle et le stockage de l'énergie dans les billes, ces dernières étant débarrassées des sels.

[0115] Le réacteur 700 peut être muni d'une entrée de dioxygène 701. Avantageusement, l'utilisation de dioxygène permet de brûler le carbone résiduel déposé sur les billes 200.

[0116] Un réacteur de chauffage 800, par exemple un échangeur spiralé, est disposé entre le réacteur de pré-chauffage 700 et le réacteur principal 100. Pour compléter cette opération de chauffage des billes 200. Le réacteur 800 a une longueur déployée optimisée permettant de monter les billes 200 à une température adaptée aux conditions d'essais souhaitées (typiquement entre 700°C et 1000°C, de préférence entre 900°C et 1000°C) par exemple grâce aux fumées chaudes générées par un brûleur.

[0117] Les billes ainsi surchauffées alimentent le réacteur principal 100 via l'entrée 102 par gravité pour un nouveau cycle.

Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation avec un réacteur de type batch

[0118] Dans cet exemple, un réacteur en batch de 500 ml (TOP industrie) a été utilisé. Dans le réacteur batch,

90 g de billes en verre ont été ajoutés avec 27 g d'eau et 3 g d'éthanol. Les billes sont préchauffées à une température d'au moins 700°C. Le réacteur a été chauffé à une température de 400 à 420°C. Environ 27 g de liqueur noire a été injectée. La pression est d'environ 250 bars. Une fois que la température a atteint 420°C pendant 5 minutes, le réacteur a été refroidi selon le traitement thermique représenté sur le graphique de la Figure 3. Puis les gaz formés ont été analysés. A cette température, principalement de l'azote, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène en faible quantité sont formés.

[0119] Une fois refroidi le réacteur a été ouvert. Les billes sont séparées de la phase aqueuse. Il a été observé que les billes étaient enrobées d'une couche assez dure de sels et soudées entre elles (Figure 4). La couche de sel peut être récupérée, par exemple, en mélangeant vigoureusement les billes, ce qui permet de casser la couche de sel et/ou par lavage avec une solution aqueuse.

Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation avec un réacteur fonctionnant en continu

[0120] A titre illustratif et non limitatif, nous allons maintenant donner plus en détail le dimensionnement d'une unité de gazéification pouvant traiter 100 kg/h de biomasse en mode continu. Une telle unité est par exemple représentée sur la figure 2.

[0121] Les conditions aux limites sont les suivantes : Tfroide dans l'élément 500 = 360 °C, Tsortie gaz (S1)=500°C, Tsaumure (S2)=360°C.

[0122] La ressource E est injectée en entrée 101. Il s'agit d'une biomasse à 20%MS. Le débit est de 100kg/h. La biomasse est à la température ambiante Tamb=20°C.

[0123] Les billes sont en Inox 304L avec un diamètre de 2 mm, Cp=500 J/kg°K, Ro=7000 kg/m³. Il y a environ 34000 billes.

[0124] Lorsque les billes sont introduites dans le réacteur 100 via l'entrée de billes 102, elles sont à une température de 790 °C. Le débit est de 1000 kg/h. La puissance à apporter et échangée est de 60 kW.

[0125] Le réacteur 100 permet de mettre en contact et de mélanger les billes chaudes avec la biomasse. Le réacteur 100 est en Inconel 600. L'entrée 101 de biomasse peut être perpendiculaire au flux de billes ou à contre-courant du flux de billes. L'entrée 101 de biomasse a un diamètre de 15 mm. Il peut s'agir d'un piquage vertical positionné au sommet du réacteur 100. De préférence, il s'agit d'un piquage latéral.

[0126] L'entrée de billes 102 a un diamètre de 17.1 mm et une épaisseur de 3.2 mm (piquage latéral tangentiel).

[0127] Avantageusement, le réacteur 100 comprend une partie cylindrique au niveau des entrées 101 et 102 et une partie en forme de cône au niveau de la sortie 103 pour faciliter l'évacuation du mélange. Le cône de sortie a par exemple une hauteur H=200 mm. La partie cylindrique a par exemple un diamètre D=100 mm et une

hauteur H=400 mm.

[0128] La sortie du réacteur 103 a, par exemple, un diamètre de 20 mm. Elle est reliée à l'entrée du réacteur de gazéification 300.

[0129] Le réacteur de gazéification 300 est en Inconel 600. Le réacteur 300 est de préférence un tube 20x2.7 mm et de longueur L=2000 mm. Il a par exemple une Inclinaison ajustable (20 à 60°). La puissance électrique est Pélec=5 kW (compensation pertes thermiques).

[0130] La sortie 302 du réacteur de gazéification 300 a, par exemple, un diamètre de 20mm.

[0131] La chambre de récupération 500 est un séparateur solide/gaz en Inconel 600. La sortie de gaz 502 pour évacuer les gaz (S1) a, par exemple, un diamètre de 15mm.

[0132] Le chambre de récupération 500 a, par exemple, les dimensions suivantes : D=100 mm et H=400 mm. La partie inférieure de la chambre 500, a de préférence une forme de cône pour faciliter l'évacuation des billes. Le diamètre de la sortie 503 est, par exemple, de 20 mm. Le cône de sortie a par exemple une hauteur H=200 mm. Le bas de la chambre est à une température inférieure à 374°C (par exemple 360°C) pour que le gaz supercritique redevienne liquide et pour ressolubiliser les sels.

[0133] La redissolution des sels peut être améliorée en utilisant un composant additionnel 600. Par exemple, il peut s'agir d'un tube en Inox 304L, ayant par exemple une longueur L=2000 mm. L'inclinaison est ajustable (10 à 45°).

[0134] Le diamètre de la sortie 602 permettant de transférer les billes vers le réacteur de préchauffage 700 est, par exemple, de 20 mm. Le diamètre de la sortie de saumure 603 (S2) est, par exemple, de 20 mm.

[0135] La vis d'Archimède de l'élément 700 peut être en Inox 304L. Il s'agit, par exemple, d'un tube 20x2mm à ailette serties en spirale épaisseur=5 mm, pas=20 mm, Dext vis= 100 mm, Long=1000 m. Le moteur de la vis d'Archimède a, par exemple, une puissance de P=1kw avec réducteur, et une Vitesse variable de 0 à 10 tr/s.

[0136] Le réacteur de chauffage 700 est en Inox 304L. De préférence, il s'agit d'un tube de dimensions : 100x5mm et L= 1100mm. L'entrée 801 du réacteur de chauffage 800 est un piquage latéral, par exemple, de diamètre 20 mm. La sortie du réacteur 800 est un Piquage latéral, par exemple, de diamètre 17.1 mm. La puissance Pélec est de 20 kW. Par exemple, on utilise des cordons chauffants enroulés autour du réacteur 800. Le réacteur est de préférence tubulaire. Le serpentin de chauffage est en Inconel 625 avec les caractéristiques suivantes : Tube 17.1x3.2 mm, L=5000 mm enroulé en hélice (D=320 mm). Par exemple, on choisit 5 spires sur H=800 mm et Pélec=40 kW (zone de chauffage par rayonnement type Kanthal).

REFERENCES

[0137]

[1] US 2010/0154305 A1

[2] US 2014/0054507 A1

[3] WO 2016/113685 A1

[4] US 2017/0218286 A1

Revendications

1. Procédé de gazéification de la biomasse comprenant les étapes suivantes :

a) mettre en contact dans un réacteur principal (100) des billes (200) chauffées à une température entre 600°C et 1000°C, et de préférence entre 900°C et 1000°C, avec un mélange à traiter comprenant de l'eau et une biomasse, la biomasse comprenant une partie organique et des sels,

les billes étant en un matériau choisi parmi un acier, un alliage métallique, du verre ou une céramique, et ayant de préférence un diamètre compris entre 500µm et 2mm, lors de l'étape a), le réacteur principal (100) étant pressurisé à plus de plus de 222 bars, par exemple à plus de 250 bars et, de préférence chauffé à une température supérieure à 200°C et inférieure à 374°C, par exemple à une température comprise entre 200°C et 300°C,

b) gazéifier au moins partiellement la matière organique, en présence des billes (200), à une température supérieure à 374°C et à une pression supérieure à 222 bars, de préférence à une température comprise entre 400°C et 500°C et à une pression supérieure à 250 bars, moyennant quoi on forme une phase gazeuse, une phase aqueuse et un résidu solide, et moyennant quoi les sels précipitent sur les billes (200), formant une coquille (210) de sels recouvrant les billes (200),

le procédé comprenant en outre les étapes suivantes :

c) séparer les billes (200) recouvertes par la coquille (210) de sels de la partie organique,

d) régénérer les billes (200) par exemple selon les sous-étapes suivantes :

d1) retirer la coquille de sels (210) des billes (200), par exemple en lavant les billes (200) avec une solution aqueuse à une température inférieure à 374°C, moyennant quoi les sels sont dissous,

d2) chauffer les billes (200) à une température comprise entre 600°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C, l'étape d2) étant de préférence réalisée par com-

bustion en présence de dioxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le procédé comprend une étape au cours de laquelle on injecte de l'éthanol dans le réacteur principal (100) pour dissoudre les huiles contenues dans la biomasse. 5
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé comprend en outre une étape ultérieure e) au cours de laquelle on réalise une autre étape de gazéification à une pression supérieure à 222 bars et de préférence supérieure à 250 bars pour gazéifier la matière organique non gazéifiée lors de l'étape b), la température lors de l'étape e) étant comprise entre 600 et 700°C ou l'étape e) étant réalisée en présence d'un catalyseur à une température inférieure à 500°C. 10 15
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, lors de l'étape b), la partie organique est gazéifiée dans un réacteur de gazéification (300). 20
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le réacteur de gazéification (300) est en communication fluïdique avec une chambre de récupération (500) et **en ce que**, lors de l'étape c), les billes (200) sont récupérées dans la chambre de récupération (500). 25 30
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la sous-étape d2) est réalisée dans un réacteur de chauffage (800) positionné entre la chambre de récupération (500) et le réacteur principal (100). 35
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le mélange à traiter est préchauffé à une température de 150°C à 250°C, avant l'étape a). 40
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lors de la sous-étape d1) les billes (200) sont lavées avec la phase aqueuse issue de l'étape b), éventuellement diluée. 45
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le résidu solide issu de l'étape b) est utilisé pour chauffer les billes (200) à une température entre 600°C et 1000°C et de préférence entre 900°C et 1000°C lors de la sous-étape d2). 50
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la biomasse a un taux d'humidité supérieur à 50 %, la biomasse comprenant de préférence des microalgues, des macroalgues, des déchets agricoles comme des 55

tourteaux, des déchets de bois houpier, des déchets ménagers, des boues provenant des stations d'épurations ou des eaux usées, la biomasse pouvant être broyée avant l'étape a).

11. Dispositif de gazéification comprenant :

- un réacteur principal (100), de préférence configuré pour être pressurisé à plus de 222 bars, par exemple à plus de 250 bars et, de préférence chauffé à une température supérieure à 200°C, par exemple comprise entre 200°C et 300°C, comprenant une entrée de mélange à traiter (101), une entrée (102) de billes et une sortie (103) pour évacuer une solution comprenant les billes (200) et le mélange à traiter,
- un réacteur de gazéification (300) apte à être chauffé à une température entre 400°C et 600°C, de préférence entre 400°C et 500°C, et pressurisé à une pression supérieure à 222 bars, de préférence supérieure à 250 bars, le réacteur de gazéification (300) étant relié à la sortie (103) du réacteur principal (100), le réacteur de gazéification (300) étant muni d'une sortie (302),
- des billes (200) en un matériau choisi parmi l'acier, un alliage métallique, du verre ou une céramique, les billes ayant de préférence un diamètre compris dans la gamme allant de 500 µm à 2mm,
- une chambre de récupération (500) des billes, reliée à la sortie (302) du réacteur de gazéification (300) et munie d'une sortie (502) pour évacuer un mélange comprenant une phase gazeuse et une phase aqueuse et d'une sortie (503) pour évacuer les billes,
- un système de circulation permettant de faire circuler les billes successivement dans le réacteur principal (100), dans le réacteur de gazéification (300) puis la chambre de récupération (500),

le dispositif comprenant en outre un réacteur de chauffage (800), positionné entre la chambre de récupération (500) et le réacteur principal (100), le réacteur de chauffage (800) étant configuré pour chauffer les billes avant de les injecter dans le réacteur principal (100) via l'entrée (102) de billes.

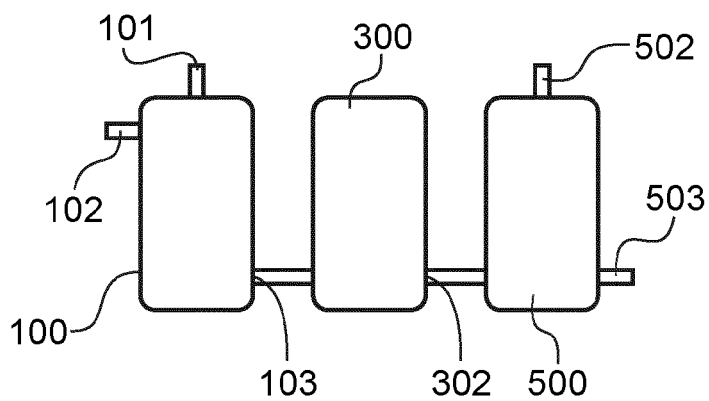


FIG.1

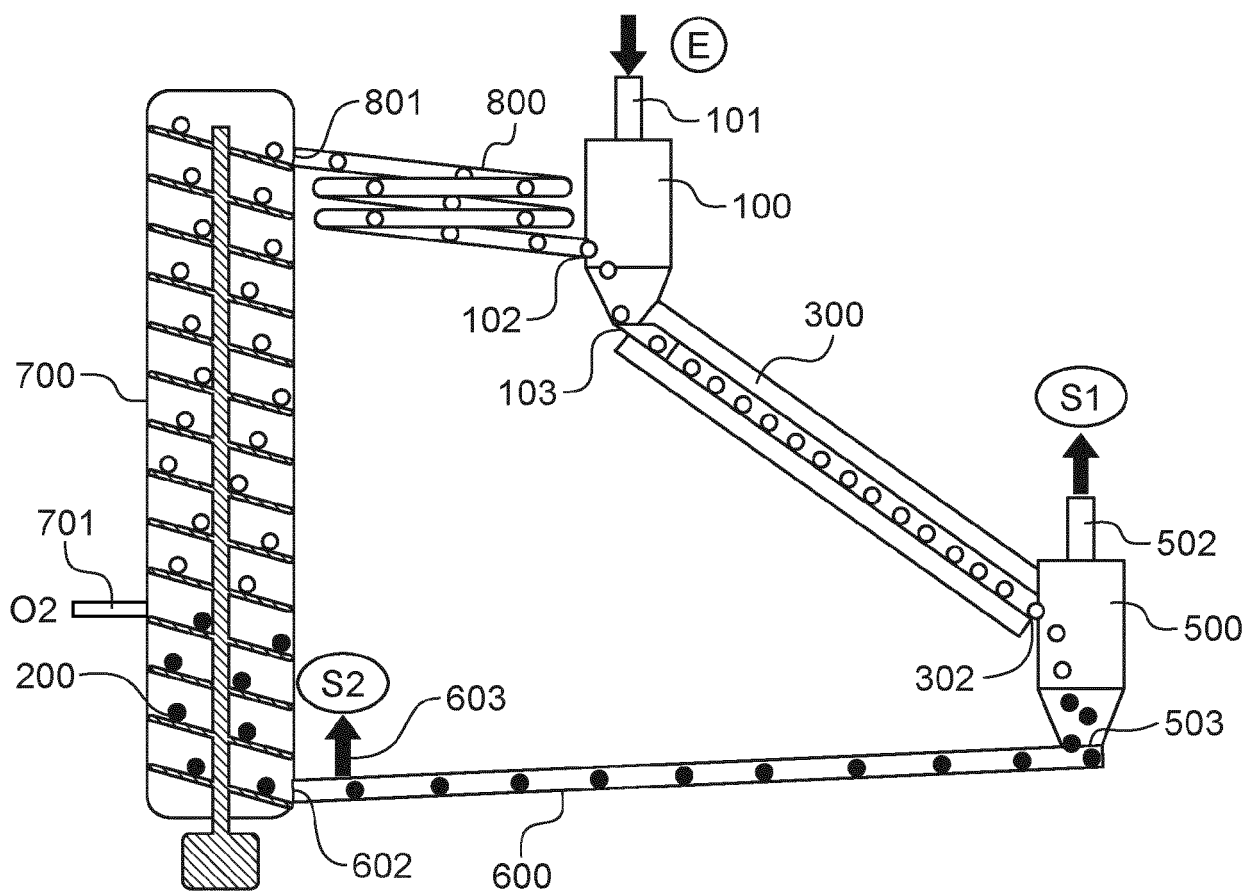


FIG.2

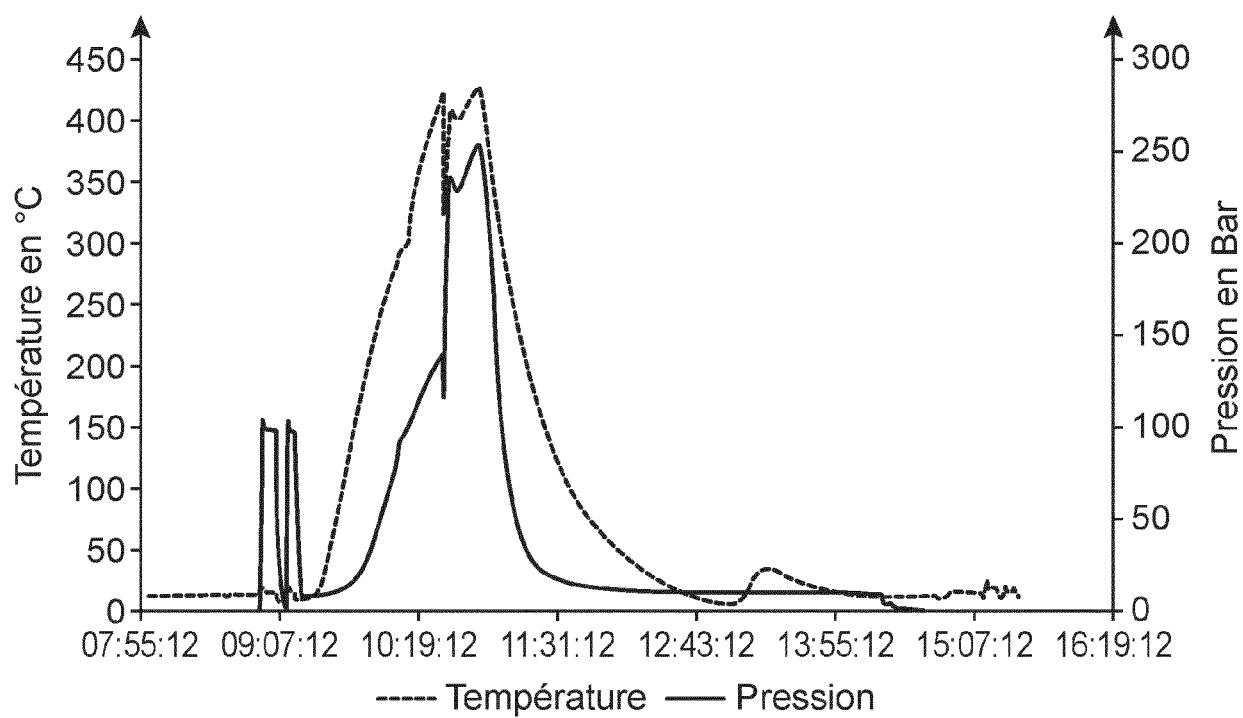


FIG.3

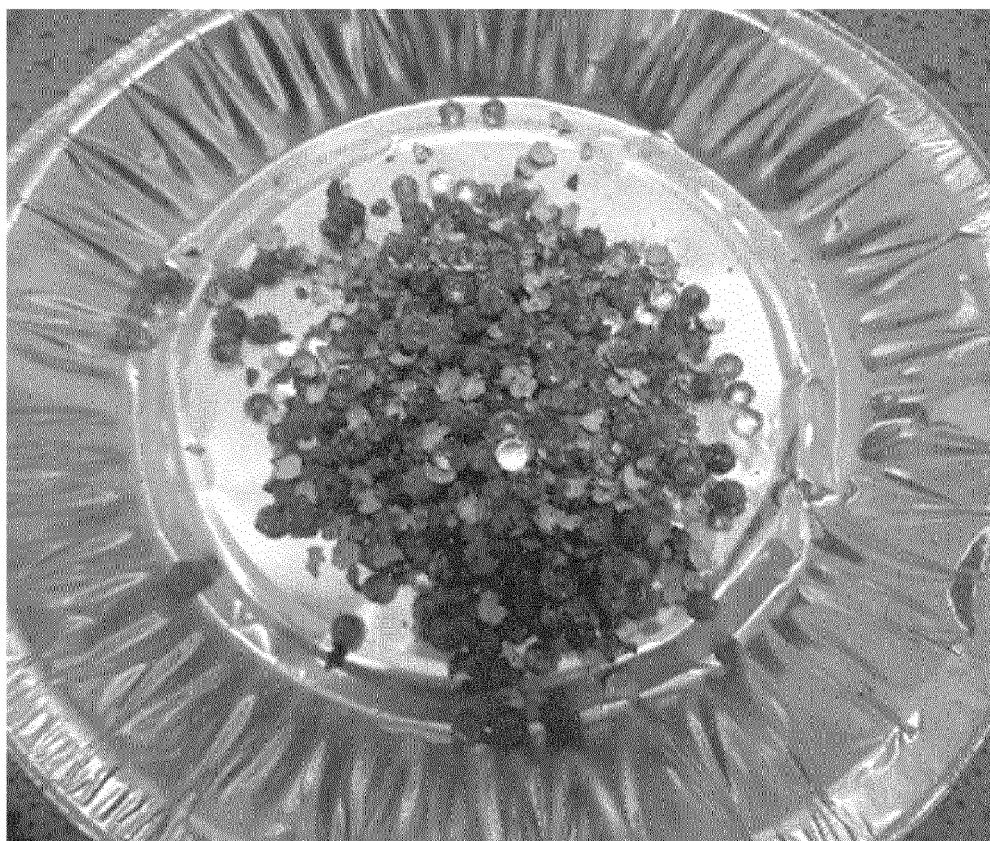


FIG.4



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 23 15 1363

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2017/066981 A1 (WADA YASUTAKA [JP] ET AL) 9 mars 2017 (2017-03-09) * figure 1 * * alinéas [0031] - [0037] * -----	1-11	INV. C10J3/78
A	FR 2 882 046 A1 (THALES SA [FR]) 18 août 2006 (2006-08-18) * figures 1-5 * * pages 1-15 * -----	1-11	
A	US 2018/009692 A1 (FAVRAT DANIEL [CH] ET AL) 11 janvier 2018 (2018-01-11) * figure 1 * * alinéas [0026] - [0046] * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		30 mai 2023	Lachmann, Richard
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 23 15 1363

5 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 membres 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.

30-05-2023

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2017066981 A1	09-03-2017	EP 3115440 A1	11-01-2017	
		JP 5865553 B1	17-02-2016	
		JP WO2015132922 A1	30-03-2017	
		SG 11201607315U A	28-10-2016	
		US 2017066981 A1	09-03-2017	
		WO 2015132922 A1	11-09-2015	

	FR 2882046 A1	18-08-2006	FR 2882046 A1	18-08-2006
			WO 2006087310 A1	24-08-2006

	US 2018009692 A1	11-01-2018	CN 107108298 A	29-08-2017
			EP 3045433 A1	20-07-2016
			EP 3245165 A1	22-11-2017
			US 2018009692 A1	11-01-2018
			WO 2016113685 A1	21-07-2016

EPO FORM P0460

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

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

- US 20100154305 A1 **[0137]**
- US 20140054507 A1 **[0137]**
- WO 2016113685 A1 **[0137]**
- US 20170218286 A1 **[0137]**