

**PROCEDE AMELIORE DE CONVERSION D'UNE CHARGE CONTENANT UNE FRACTION
BIOMASSE POUR LA PRODUCTION D'HYDROCARBURES DE SYNTHESE FISCHER-TROPSCH**

Domaine technique

- 5 La présente invention a pour objet la valorisation de biomasse, typiquement pour la production d'hydrocarbures liquides, de biocarburants, et éventuellement la production de bases pétrochimiques et/ou de bases chimiques et/ou d'hydrogène.

- 10 Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé intégré de conversion d'une charge contenant au moins une fraction biomasse comprenant une étape de gazéification, une étape d'électrolyse d'eau et une étape de synthèse par la réaction Fischer-Tropsch, en vue de la production d'hydrocarbures notamment des fractions GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié), naphta, essence, kérosène et gazole de haute qualité ou des bases lubrifiantes.

15 **Technique antérieure**

Un grand nombre de brevets décrivent des chaînes de production d'hydrocarbures de synthèse par voie de synthèse Fischer-Tropsch à laquelle sont souvent associées des étapes d'hydrotraitement et d'isomérisation des coupes hydrocarbonées issues de cette synthèse.

- 20 La demande de brevet WO2014068253A1 met en œuvre une chaîne de production de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique. Cette demande décrit l'injection possible d'hydrogène en tout point de la chaîne du procédé. L'hydrogène injecté est produit par tout moyen connu de l'homme du métier sans distinction particulière ni intégration entre le procédé de production d'hydrogène et les procédés de la chaîne de production du biocarburant.

- 25 Le brevet US9562196 décrit un procédé de production d'hydrocarbures synthétiques dans lequel on opère un ajustement de la teneur en hydrogène en entrée de l'unité Fischer-Tropsch par le reformage du naphta produit par la synthèse Fischer-Tropsch. Cette étape présente l'inconvénient de réduire la quantité de produits finis produits en consommant le naphta produit et donc réduit la productivité de l'étape de synthèse Fischer-Tropsch.
- 30

- La demande de brevet WO 2015/101717 décrit un apport d'hydrogène externe pour ajuster le ratio H_2 / CO d'un gaz de synthèse produit par gazéification d'une charge carbonée et plus particulièrement de la biomasse. En particulier, ce document décrit un procédé comprenant
- 35 une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur pour enrichir en hydrogène le gaz de synthèse produit par gazéification et une étape un d'ajustement de la production du

gaz de synthèse en fonction de la quantité d'hydrogène par un apport externe d'hydrogène de façon à maintenir une production constante de fuel synthétique. La réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est également appelée réaction de "Water Gas Shift" selon la terminologie anglo-saxonne

5

Un des problèmes rencontrés par l'homme du métier dans le domaine de l'invention concerne l'amélioration des rendements de production et des performances énergétiques et économiques de la chaîne de production à l'échelle industrielle tout en respectant les contraintes environnementales de plus en plus sévères.

10

Dans le cas de la présente invention, la demanderesse propose un nouveau procédé qui présente une intégration optimale des étapes de gazéification, de synthèse Fischer-Tropsch et d'électrolyse de l'eau permettant d'atteindre des rendements de production améliorés et de meilleures performances énergétiques et économiques (efficacité énergétique, coût de production...) tout en respectant les contraintes environnementales telles que les émissions de gaz à effet de serre imposées à des seuils de plus en plus bas.

15

Résumé de l'invention

En particulier, l'invention concerne un procédé de conversion en hydrocarbures d'une charge comprenant au moins une fraction biomasse en hydrocarbures, ledit procédé comprenant

20

- une étape a) de prétraitement de la charge,
- une étape b) d'électrolyse d'eau en oxygène et en hydrogène permettant l'obtention d'un flux de d'hydrogène, et d'un flux d'oxygène, dans laquelle l'eau est issue, au moins en partie, d'une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch,
- une étape c) de gazéification de la charge prétraitée à l'étape a), en présence de tout ou partie du flux d'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau de manière à obtenir un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse,
- une étape optionnelle d) de conditionnement de l'effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse issu de l'étape c) de manière à obtenir un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse purifié,
- une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch de l'effluent gazeux issu de l'étape c) ou éventuellement de l'étape d) en présence de tout ou partie de l'hydrogène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau de manière à produire un flux comprenant des hydrocarbures liquides de synthèse et au moins un effluent gazeux.

25

30

35

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé qui présente une intégration optimale des étapes de gazéification, de synthèse Fischer-Tropsch et d'électrolyse de l'eau permettant d'atteindre des rendements de production améliorés et de meilleures performances énergétiques et économiques (efficacité énergétique, coût de production...) tout en respectant
5 les contraintes environnementales telles que les émissions de gaz à effet de serre imposées à des seuils de plus en plus bas.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est de limiter, et même de s'affranchir de la
10 mise en œuvre de l'étape de conversion à la vapeur pour générer de l'hydrogène ce qui permet de réduire les émissions de CO₂ du procédé de production de biocarburants et également de maximiser la quantité de CO issue de l'étape de gazéification et donc d'augmenter le rendement matière du procédé et/ou de réduire la quantité de charges entrantes.

15 **Description des modes de réalisation**

La présente invention concerne un procédé de conversion d'une charge comprenant au moins une fraction biomasse en hydrocarbures renouvelables.

Types de charges

La fraction biomasse peut comprendre tout type de biomasse, de préférence de la biomasse
20 de type solide, et en particulier de la biomasse de type lignocellulosique. Des exemples non limitatifs de types de biomasse concernent par exemples matière première de l'annexe IXA de la Directive Européenne sur les énergies renouvelables (red 2), les résidus d'exploitation agricole (notamment paille, rafles de maïs), les résidus d'exploitation forestière, les produits de l'exploitation forestière, les résidus de scieries, bois déchets, les cultures dédiées, les taillis
25 à courte rotation ou les taillis à très courte rotation.

La charge convertie dans le procédé selon l'invention peut comprendre en outre au moins une fraction d'une autre charge, de préférence au moins une fraction de charge hydrocarbonée gazeuse, solide et/ou liquide ("co-processing" selon la terminologie anglo-saxonne). Ladite
30 fraction de charge hydrocarbonée est entendue dans le cadre de la présente invention comme étant une fraction de charge pouvant avantageusement contenir au moins du charbon, du coke de pétrole (petcoke selon la terminologie anglo-saxonne), du gaz naturel, des résidus pétroliers, des pétroles bruts, des pétroles bruts étêtés, des huiles désasphaltées, des asphaltes de désasphaltage, des dérivés de procédés de conversion du pétrole (comme par
35 exemple : HCO/Slurry de FCC, GO lourd/VGO de coking, résidu de viscoréduction ou procédé thermique similaires, etc. ...), des sables bitumineux ou leurs dérivés, des gaz de schistes et des schistes bitumineux ou leurs dérivés, de la biomasse liquide (comme par exemple : l'huile

de colza, l'huile de palme, l'huile de pyrolyse, ...), de la biomasse en slurry selon la terminologie anglo-saxonne correspondant à un mélange de biomasse liquide avec une charge hydrocarbonée solide. Selon le procédé de l'invention, ladite fraction de charge hydrocarbonée peut être une fraction de charge hydrocarbonée gazeuse, solide, liquide ou leur mélange.

5

La charge du procédé selon l'invention peut donc être une charge comprenant au moins une fraction biomasse solide, et éventuellement au moins une fraction d'une autre charge gazeuse, solide ou liquide seul ou en mélange.

10 De manière générale, la charge utilisée dans le procédé de l'invention comprend au moins 10% et de préférence au moins 20%, de préférence au moins 50%, de manière préférée au moins 70%, et de manière plus préférée au moins 90% de fraction biomasse.

Les différentes étapes du procédé selon l'invention sont décrites ci-dessous.

15 a) Étape de prétraitement de la charge

Selon l'invention, le procédé comprend une étape a) de prétraitement de la charge. De préférence, l'étape de prétraitement comprend au moins une des opérations de séchage a1), de torréfaction a2) ou de broyage a3) décrites ci-après. De manière préférée, l'étape de prétraitement comprend une opération de séchage a1), une opération de torréfaction a2) et une opération de broyage a3).

20

Dans un mode de réalisation où la charge mise en œuvre est déjà sèche, l'étape de prétraitement comprend une opération de torréfaction a2) et une opération de broyage a3).

Lorsque la fraction de charge hydrocarbonée est une fraction de charge hydrocarbonée gazeuse ou liquide, celle-ci est avantageusement introduite directement à l'étape c) de

25 gazéification sans être soumise à l'étape a) de prétraitement.

a1) Opération de séchage

L'étape a) de prétraitement de la charge peut avantageusement comprendre une opération de séchage a1) de la charge réalisée avantageusement à une température comprise entre 20 et 180°C, de préférence entre 60 et 160°C et préférentiellement entre 100 et 140°C pendant une durée comprise entre 5 et 180 minutes et préférentiellement entre 15 et 60 minutes. A l'entrée de l'opération de séchage a1), la charge comprend généralement une teneur en eau comprise entre 15 et 80 % masse. La teneur en eau résiduelle dans la charge à l'issue de l'opération de séchage est avantageusement inférieure à 25% masse, de préférence inférieure à 15 % masse et de manière plus préférée inférieure à 10 % masse. L'opération de séchage peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

35

L'énergie nécessaire au séchage est généralement apportée par la mise en contact de la charge avec un flux de gaz chauds.

Le flux de gaz chauds utilisé dans l'étape de séchage peut avantageusement provenir de la combustion d'un intrant au procédé et de préférence de la combustion du gaz naturel et/ou de la combustion d'un flux gazeux issus d'une autre étape du procédé. Par exemple, la combustion des gaz issus de l'étape a2) de torréfaction produit un flux de gaz chaud utilisable pour sécher la charge pour toute méthode connue de l'homme du métier.

L'effluent gazeux issu de l'étape a1) contenant de l'eau peut être utilisé pour préchauffer l'air permettant la combustion du gaz naturel et/ou du flux gazeux produit lors de la torréfaction.

L'eau contenue dans l'effluent gazeux issu de l'étape a1) peut avantageusement être condensée et recyclée dans l'étape b) d'électrolyse du procédé selon l'invention.

a2) Opération de torréfaction

L'étape a) de prétraitement de la charge peut comprendre une opération de torréfaction a2), de préférence de la charge séchée issue de l'opération de séchage a1).

L'opération de torréfaction a2) peut être réalisée dans un four de torréfaction qui produit un effluent de charge plus friable, et par conséquent nécessitant moins d'énergie pour être finement broyée de manière à obtenir un effluent torréfié. L'opération de torréfaction est avantageusement réalisée à une température comprise entre 220 et 350°C, de préférence entre 250 et 320°C et plus préférentiellement entre 270 et 300°C pendant une durée comprise entre 5 et 180 minutes, et préférentiellement entre 15 et 60 minutes, à une pression opératoire absolue comprise préférentiellement entre 0,01 et 1,5 MPa, de manière préférée entre 0,01 et 1,0 MPa et de manière plus préférée entre 0,05 et 0,15 MPa. L'opération de torréfaction est réalisée dans un environnement dont la teneur en oxygène est avantageusement inférieure à 10 % volume, de préférence inférieure à 8 % volume et préférentiellement inférieure à 3 % volume.

L'opération de torréfaction présente l'avantage de diminuer le coût énergétique de l'opération a3) de broyage et s'accompagne d'une perte de matière sèche comprise entre 5 et 40% masse, de préférence entre 10 et 35% masse. Cependant, cette perte de matière sèche s'accompagne d'une perte de pouvoir calorifique beaucoup plus limitée de l'ordre de 5 à 20 %. A ce titre, l'opération de torréfaction permet d'augmenter le contenu énergétique volumique de la biomasse, c'est-à-dire son énergie par unité de volume.

a3) Opération de broyage

L'étape a) de prétraitement de la charge peut comprendre une opération de broyage a3), de préférence de l'effluent torréfié issu de l'opération a2).

L'opération de broyage a3) peut être réalisée dans des conditions permettant une réduction de la charge en particules de taille convenant au traitement dans une unité de gazéification en flux entraîné (étape c). A l'issue de l'opération de broyage a3), 90 % des particules de charge présentent de préférence un diamètre équivalent inférieur à 300 microns et 90 % des particules de charge présentent de préférence un diamètre équivalent supérieur à 1 micron; de manière préférée 90 % des particules de charge présentent un diamètre équivalent inférieur à 200 microns et 90 % des particules de charge présentent un diamètre équivalent supérieur à 5 microns; et de manière plus préférée 90 % des particules de charge présentent un diamètre équivalent inférieur à 100 microns et 90 % des particules de charge présentent un diamètre équivalent supérieur à 10 microns. Le diamètre équivalent noté de est défini par exemple selon la relation suivante :

avec V le volume de la particule,

S la surface de la sphère de même volume que la particule.

15

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape de broyage a3) peut être réalisée en présence d'une seconde charge fossile ou de biomasse de manière à être broyée simultanément dans un unique et même broyeur. Lorsque ladite seconde charge est fossile alors elle peut être choisi parmi les hydrocarbures fossiles solides tels que du charbon, du coke de pétrole (petcoke selon la terminologie anglo-saxonne). Lorsque ladite seconde charge est de la biomasse alors elle peut être choisi parmi les charges biomasses tel que défini précédemment. Un avantage de réaliser le broyage en présence d'une seconde charge est de permettre de réaliser le broyage et le séchage efficace de ladite seconde charge.

De préférence, l'étape a3) de broyage peut être mise en œuvre en présence d'un composé additionnel utile pour l'étape ultérieure de gazéification, ledit composé est choisi parmi des cendres vitrifiées, du sable, du calcaire, de la chaux ou d'autres composés connus de l'Homme du métier pris seul ou en mélange.

De préférence, le broyeur est choisi de manière à optimiser le transport pneumatique de la poudre obtenue à l'issue de l'étape a3), en minimisant la vitesse minimale de fluidisation (UMF), ainsi que sa propre consommation énergétique.

De préférence, ladite étape a3) de co-broyage est mise en œuvre dans un broyeur de type « roller mill », « universel », « attrition », ou tout autre type de broyeurs connus de l'homme du métier

35 Etape b) d'électrolyse

Le procédé selon l'invention comprend une étape d'électrolyse d'eau en oxygène et en hydrogène permettant l'obtention d'un flux d'hydrogène, et d'un flux d'oxygène dans laquelle

l'eau est issue, au moins en partie et de préférence en totalité, de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

L'oxygène obtenu à l'issue de l'étape b) est envoyé en partie ou en totalité à l'étape c) de gazéification. Avantageusement, l'oxygène produit par l'électrolyse présente une pureté d'au
5 moins 98,5% poids (sur base sèche). Les impuretés pouvant être présentes dans l'oxygène produit sont l'eau et/ou l'hydrogène.

Selon l'invention, tout ou partie de l'hydrogène obtenu à l'issue de l'étape b) d'électrolyse est envoyé à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

Avantageusement, l'hydrogène obtenu à l'issue de l'étape b) d'électrolyse envoyé à l'étape e)
10 de synthèse Fischer-Tropsch présente une pureté d'au moins 99,8% poids (sur base sèche). De préférence, l'hydrogène envoyé à l'étape e) contient moins de 100 ppm d'oxygène et/ou d'eau, de préférence moins de 60 ppm, de préférence moins de 40 ppm, de préférence moins de 30 ppm et de manière préférée moins de 15 ppm.

Dans un mode préféré, l'intégralité de l'hydrogène produit à l'étape b) d'électrolyse est introduit
15 à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

Avantageusement, le rapport molaire entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone, noté H_2/CO de l'effluent introduit à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et 2,5 et de manière très préférée égale à 2, l'hydrogène provenant de l'étape d) de conditionnement du gaz de
20 synthèse et de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

L'étape b) d'électrolyse peut être mise en œuvre par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par électrolyse alcaline, par membrane échangeuse de protons, par membrane échangeuse d'anion, ou par électrolyse à oxyde solide.

25

Un avantage de l'étape b) d'électrolyse de l'eau est de produire un hydrogène décarboné permettant d'obtenir un carburant dont la réduction des émissions des gaz à effet de serre est éligible à la directive européenne Red II.

30 Un autre avantage lié au recycle de l'eau issu de l'étape a1) de séchage et/ou de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch à l'étape de b) d'électrolyse est de réduire la consommation d'eau du procédé et par conséquent les coûts opératoires.

Un autre avantage lié à l'étape b) d'électrolyse est que l'oxygène produit est utilisé dans le
35 procédé à l'étape c) de gazéification ce qui permet de limiter et même de s'affranchir de l'utilisation d'une unité de séparation de l'air limitant l'investissement et les coûts opératoires du procédé. De plus l'excès d'oxygène peut être avantagement utilisé pour le traitement

des gaz de queue SRU/TGTU (pour Sulfur Recovery Unit/Tail Gas Treating Unit selon la terminologie anglaise) et/ou pour l'oxycombustion de gaz combustible de l'unité et de gaz résiduel et/ou pour la combustion des gaz de torréfaction.

5 Étape c) de gazéification

Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de gazéification de la charge, prétraitée à l'étape a), ladite étape c) est mise en œuvre en présence de tout ou partie de l'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau et de préférence de la totalité de l'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau. L'étape c) de gazéification permet ainsi l'obtention d'un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse.

L'étape de gazéification met en œuvre une réaction d'oxydation partielle qui convertit la charge en un gaz de synthèse comprenant majoritairement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. L'étape de gazéification s'opère avantageusement en présence d'une quantité maîtrisée d'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse sous la forme d'un flux d'oxygène ayant une pureté d'au moins 98,5% poids (sur base sèche). L'utilisation dudit oxygène permet de limiter la quantité de composés inertes, tels que l'azote en cas d'utilisation d'air comme source d'oxygène ce qui permet de limiter l'accumulation des inertes et donc les problèmes liés aux pertes de charge ou de vitesse et ainsi de diminuer la taille des équipements mis en œuvre permettant de limiter encore l'investissement et les coûts opératoires du procédé.

Avantageusement, l'effluent gazeux correspondant au gaz de synthèse issu de l'étape c) de gazéification est composé majoritairement d'eau (H₂O), de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H₂), et de dioxyde de carbone (CO₂), et peut comprendre des impuretés provenant initialement de la fraction biomasse et/ou de la fraction d'une autre charge, notamment de charge hydrocarbonée.

Selon l'invention, l'oxygène mise en œuvre à l'étape de gazéification est issu en tout ou partie de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

Avantageusement, un flux d'oxygène provenant d'une étape de séparation de l'air peut également être utilisé dans l'étape c) de gazéification, en plus du flux d'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

Dans un mode de réalisation particulier, la totalité de l'oxygène introduit dans l'étape de gazéification c) est issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

L'étape c) de gazéification de la charge est réalisée dans un gazéifieur de type lit fixe, ou lit fluidisé ou de façon préférée dans un gazéifieur à flux entraîné à paroi refroidie à haute température, c'est-à-dire à une température comprise entre 800 et 1800°C, de préférence

entre 1000 et 1600°C et plus préférentiellement entre 1200 et 1500°C et à une pression absolue avantageusement comprise entre 2 et 12 MPa, de préférence entre 2,5 et 6,0 MPa, et plus préférentiellement entre 3,0 et 5,0 MPa. La haute température permet d'obtenir un taux de conversion du carbone élevé et donc de réduire la quantité de carbone non converti dans les cendres produites et ainsi de réduire la quantité de cendres recyclées vers le gazéifieur.

Le gazéifieur à flux entraîné est de façon préférée un gazéifieur connu par l'homme du métier sous l'appellation gazéifieur à flux entraîné à paroi refroidie. La paroi refroidie délimite la chambre de gazéification située elle-même dans le gazéifieur. L'eau utilisée pour le refroidissement de la paroi de la chambre de gazéification circule dans un serpentín placé à l'extérieur de la paroi de la chambre de gazéification. L'eau est partiellement vaporisée générant ainsi un flux de vapeur moyenne pression. Ce refroidissement des parois permet la formation d'une couche de cendres protectrices sur la paroi interne de la chambre de gazéification. En effet, les charges introduites dans le gazéifieur contiennent des composés inorganiques, qui forment des cendres après gazéification. A la température de gazéification, ces cendres liquides, sous forme de gouttelette, se solidifient lorsqu'elles rencontrent la paroi refroidie et forment une couche solide jouant le rôle d'isolant. Ainsi, la protection thermique de la paroi de la chambre de gazéification est assurée d'une part, par une couche de cendres solidifiées et, d'autre part, par une couche de cendres fondues, en contact avec la phase gaz, s'écoulant vers le fond du gazéifieur. La paroi de la chambre de combustion est ainsi très résistante aux hautes températures et aux fortes variations de température. De plus, du fait de leur composition, notamment leur forte teneur en composés alcalins, les cendres issues de la biomasse présentent un caractère corrosif pour les revêtements de type réfractaires. Par conséquent, les technologies de gazéification utilisant des réfractaires internes comme protection des parois sont difficilement opérables à cause de leur détérioration rapide, ce qui nécessite un renouvellement fréquent. De plus les réfractaires sont très sensibles aux chocs thermiques qui détruisent cette couche de protection par fracturation.

Dans le gazéifieur à flux entraîné à paroi refroidie, au moins deux brûleurs et de préférence quatre brûleurs ou plus en fonction de la capacité du gazéifieur, sont disposés dans la chambre de gazéification dont les parois sont refroidies et qui fonctionnent à une température suffisante pour permettre la fusion des cendres contenues dans la charge. Par ailleurs, les charges introduites dans le gazéifieur peuvent avoir des propriétés très différentes. A titre d'exemple le pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'une biomasse est plus faible que celui d'un petcoke, la teneur en cendres d'une biomasse peut être très inférieure à celle d'un charbon et le point de fusion des cendres peut varier fortement d'une biomasse à une autre. Ainsi, le point de fusion des cendres peut varier selon la composition de la charge introduite dans la chambre de

gazéification. De même, la température de gazéification minimale pour se placer au-dessus du point de fusion des cendres peut être ajustée en jouant sur la nature des charges, de propriétés différentes, et les proportions des différents constituants (autre biomasse, autre charge hydrocarbonée, ...) et/ou par injection de fluxant (par exemple du calcaire) avec la charge.

Dans une version préférée de l'invention, le gaz de synthèse produit dans la chambre de gazéification sort de celle-ci de façon co-courante aux cendres liquides s'écoulant vers le fond du gazéifieur. Cette configuration à co-courant présente l'avantage, vis à vis d'une configuration où le gaz de synthèse est évacué de la chambre de gazéification vers le haut alors que les cendres liquides s'écoulent vers le bas, d'éviter les risques de bouchages de la conduite d'évacuation des cendres liquides. En effet, les cendres liquides s'écoulant seules dans la conduite peuvent, en fonction de leur viscosité s'écouler avec difficulté et/ou en partie se solidifier obstruant partiellement ou totalement la conduite d'évacuation et entraînant un arrêt de l'installation pour maintenance. Ces phénomènes peuvent particulièrement arriver lors de phases transitoires de montées ou de descentes en température ou lors d'ajustements liés à un changement de la nature de la charge. La configuration selon l'invention présente l'avantage que le gaz s'écoulant à co-courant avec les cendres liquides dans la conduite d'évacuation de la chambre de gazéification facilite l'écoulement de ces cendres vers le fond du gazéifieur et évite les risques de bouchages même dans les phases transitoires.

Dans une version préférée de l'invention, le gaz de synthèse et les cendres liquides passent dans une zone de quench liquide intensif au contact au moins d'un film d'eau comme décrit dans la demande de brevet DE102007044726. Cette zone de quench est positionnée sous la chambre de gazéification et sépare une zone chaude et sèche en haut et une zone plus froide et humide en bas. La zone chaude et sèche située sous la chambre de gazéification est caractérisée par la présence de gaz de synthèse et de cendres liquides s'écoulant vers le fond du gazéifieur. La partie plus froide et humide est située sous la zone chaude et sèche et est caractérisée par la présence de gaz de synthèse saturé en eau, de cendres solidifiées et d'eau liquide. La température du gaz de synthèse à la sortie de la zone froide et humide correspond à la température de l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et la phase liquide à la pression opératoire du gazéifieur.

Cette configuration avec quench présente permet une élimination des fines particules collantes de cendres entraînées lors du lavage du gaz de synthèse, réduisant ainsi les risques d'encrassement dans les tuyauteries et les unités en aval. Par ailleurs, la température élevée dans la chambre de gazéification permet aux cendres fondues de s'écouler facilement vers le bas sur la paroi de celle-ci avant de tomber dans la zone de quench. Après être passées dans

- l'unité froide et humide, les cendres refroidies finissent dans le fond du gazéifieur rempli d'eau. Au contact de l'eau, ces cendres fondues sont immédiatement refroidies et vitrifiées en particules denses. Ces particules sont ensuite extraites du gazéifieur sous forme de mélange d'eau et de cendres solides (ou slurry selon la terminologie anglo-saxonne) par
- 5 dépressurisation. La majeure partie des composés minéraux contenus dans la charge forment les cendres fondues. Cette configuration permet avantageusement d'encapsuler les produits dangereux comme les métaux lourds dans les cendres vitrifiées. Le processus de vitrification rend ces cendres très stables, elles ne sont pas lixiviables.
- 10 Dans une version alternative de l'invention, le gaz de synthèse produit sort de la chambre de gazéification par le haut alors que les cendres fondues s'écoulent le long de la paroi à contre-courant du gaz de synthèse jusqu'au fond du gazéifieur rempli d'eau. Au contact de l'eau, les cendres fondues se solidifient brutalement formant des particules de petites tailles. Ces
- 15 particules sont ensuite extraites du gazéifieur sous forme de slurry (mélange d'eau et de cendres solides) par dépressurisation. La majeure partie des composés minéraux contenus dans la charge formant les cendres fondues, cette configuration permet avantageusement d'encapsuler les produits dangereux comme les métaux lourds dans les cendres vitrifiées. Le processus de vitrification rend ces cendres très stables, elles ne sont pas lixiviables. Ledit gaz
- 20 de synthèse sortant de la chambre de gazéification par le haut et les plus fines particules de cendres fondues entraînées avec celui-ci sont refroidis par un flux de gaz de synthèse refroidi et dépourvu de particules solides. Ce refroidissement permet de solidifier les cendres fondues en particules solides non collantes. Après cette première étape de refroidissement préliminaire, le gaz de synthèse est dirigé vers un échangeur de chaleur permettant de produire de la vapeur. Afin d'éliminer les fines particules solides, le gaz de synthèse passe
- 25 ensuite à travers une section de séparation de la phase gaz et de la phase solide utilisant toute technique connue de l'homme du métier, par exemple des filtres à cartouche. Une partie de ce gaz de synthèse refroidi et dépourvu de particules est recyclée vers la sortie du gazéifieur pour refroidir le gaz de synthèse sortant en tête du gazéifieur.
- 30 Étape d) optionnelle de conditionnement du gaz de synthèse
- Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape d) de conditionnement du gaz de synthèse issu de l'étape de gazéification c). Le gaz de synthèse issu de l'étape c) de gazéification est composé majoritairement de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H₂), de dioxyde de carbone (CO₂), d'eau (H₂O), et peut comprendre des impuretés provenant
- 35 initialement de la fraction biomasse et/ou de la fraction d'une autre charge, notamment de charge hydrocarbonée. Ces impuretés sont essentiellement des métaux en particulier alcalins (Na, K), des composés soufrés, ainsi que des composés chlorés et azotés. Particulièrement,

les composés halogénés initialement présents dans la charge selon l'invention peuvent atteindre des teneurs d'au moins 250 ppm masse dans la fraction de charge hydrocarbonée brute (avant séchage), et d'au moins 10000 ppm masse dans le cas de la fraction biomasse brute (avant séchage).

- 5 De préférence, l'étape d) comprend, de préférence consiste en, les étapes d1) et/ou d2) et/ou d3) et/ou d4) et/ou d5) et/ou d6) et/ou d7 et/ou d8).

Étape d1) de lavage à l'eau et de fractionnement du gaz de synthèse

- 10 De préférence, l'étape d) comprend une étape d1) de lavage à l'eau et de fractionnement du gaz de synthèse.

- Ainsi, le gaz de synthèse issu de l'étape c) de gazéification est avantageusement soumis à une étape d1) de lavage à l'eau pour éliminer les traces de solide dans le gaz de synthèse ainsi qu'une partie des composés gazeux solubles dans l'eau. Cette opération peut se faire par tout type de technique connue de l'homme du métier parmi lesquelles le laveur à eau avec
15 effet venturi ou venturi scrubber selon la terminologie anglo-saxonne, la colonne de lavage avec tous types d'internes etc...

- De préférence, en sortie de l'étape de lavage à l'eau, le gaz de synthèse est soumis à une étape de fractionnement en au moins deux effluents, une première partie et une partie
20 complémentaire soumises aux étapes suivantes :

- une étape d2) d'élimination des composés halogénés par passage de ladite première partie sur au moins un lit de garde adapté ;
- éventuellement une étape d3) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur réalisée sur l'effluent issu de l'étape d2);
- 25 - une étape d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN contenus dans ladite partie complémentaire de l'effluent issu de l'étape d1) en H₂S et NH₃

Dans un autre mode de réalisation, l'effluent issue de l'étape d3) est avantageusement recombinaé à la partie complémentaire de l'effluent issu de l'étape d1) avant d'être traité dans l'étape d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN.

30

- Ainsi, les effluents dits première partie et partie complémentaire issus de l'étape d1) de lavage à l'eau et de fractionnement du gaz de synthèse sont soumis à des étapes de traitement distinctes. La première partie est soumise à une étape d2) d'élimination de composés halogénés; alors que la partie complémentaire est soumise à une étape d4) d'hydrolyse
35 catalytique des composés COS et HCN en H₂S et NH₃. Le fractionnement du gaz de synthèse ainsi que le traitement des effluents de manière séparée et distincte permettent la réduction de la taille des unités et des quantités de catalyseurs mises en œuvre dans lesdites unités.

De préférence, les proportions respectives de ladite première partie de l'effluent issu de l'étape d1) et de ladite partie complémentaire sont avantageusement déterminées afin d'obtenir un effluent en sortie d'étape d7) qui alimente l'étape e) de Fischer-Tropsch avec un rapport molaire H₂/CO avantageusement compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et 2,5, et de manière préférée égale à 2.

Étape d2) d'élimination des composés halogénés

De préférence, l'étape d) comprend une étape d2) d'élimination des composés halogénés.

L'étape d2) d'élimination des composés halogénés sur au moins un lit de garde adapté est, avantageusement, réalisée sur la première partie de l'effluent issu de l'étape d1). L'étape d2) permet d'éliminer substantiellement les composés halogénés, avantageusement le chlore, contenus dans ladite première partie de l'effluent avant que cette dernière ne soit envoyée dans une unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur (étape d3). La technologie de réacteur à lit fixe sera avantageusement privilégiée pour capter les composés halogénés, notamment le chlore contenu dans le gaz de synthèse de ladite première partie, à l'aide de masses de captation connues de l'homme du métier. Avantageusement, l'étape d2) est réalisée sur au moins un lit de garde en présence d'une masse de captation contenant une phase active de type zéolithe, et/ou de l'oxyde de zinc, et/ou un oxyde basique tel qu'une alumine. La phase active peut être dopée ou promue par un ou plusieurs composés d'éléments alcalins et/ou alcalino-terreux et/ou terres rares. La phase active peut, par exemple, être une alumine promue par un composé du sodium, par exemple par Na₂O.

Dans le cadre de l'invention, le passage de la première partie de l'effluent issu de l'étape d1) dans au moins un lit de garde permet d'atteindre les spécifications requises pour l'unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3). A la sortie de l'étape d2) d'élimination des composés halogénés, l'effluent contient généralement moins de 10 ppm volume de chlore, avantageusement moins de 5 ppm volume de chlore, de manière préférée entre 0,1 ppm et 5 ppm volume de chlore, de manière plus préférée entre 1 ppm et 3 ppm volume de chlore, et de manière encore plus préférée entre 1 ppm et 2 ppm volume de chlore.

Étape d3) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur

L'étape d) de conditionnement du gaz de synthèse comprend éventuellement une étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur.

L'étape de gazéification c) de la charge selon l'invention telle que celle mise en œuvre dans la présente invention peut conduire à une production d'hydrogène et de monoxyde de carbone

dans un rapport molaire H_2/CO non optimal pour la réaction de Fischer-Tropsch, particulièrement lorsque le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de cobalt qui nécessite avantageusement un rapport molaire H_2/CO optimal d'environ 2 pour être orienté vers la production de distillats moyens.

5

Afin d'atteindre le rapport molaire H_2/CO requis par la synthèse Fischer-Tropsch, l'effluent issu de l'étape d2) d'élimination des composés halogénés est selon l'invention, éventuellement dirigé vers une section de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) permettant de produire un flux gazeux riche en hydrogène et appauvri en monoxyde de carbone.

10 L'étape d3) est mise en œuvre dans le cas où l'hydrogène produit à l'étape b) d'électrolyse de l'eau ne permet par l'obtention du ratio H_2/CO en entrée de l'étape e) de synthèse Fischer Tropsch désiré.

Tout ou partie de l'hydrogène produit dans l'étape d3) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur peut avantageusement également être envoyé dans l'étape e) de synthèse Fischer

15 Tropsch.

L'étape de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) est avantageusement réalisée à une température d'entrée proche de la température du gaz de synthèse issu de l'étape de lavage à l'eau et de fractionnement d1) permettant de réduire la consommation d'énergie sur l'ensemble de la chaîne de valorisation de la biomasse. De
20 manière préférée, l'étape d3) est réalisée à une température d'entrée comprise entre 150 et 280 °C, de préférence entre 200 et 280°C.

Avantageusement, l'étape de réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) est réalisée à une pression absolue comprise entre 2,0 et 12 MPa, de préférence entre 2,5 et
25 6,0 MPa, et plus préférentiellement entre 3,0 et 5,0 MPa; à une vitesse volumique horaire VVH (volume de charge/volume de catalyseur/heure) comprise entre 1000 et 10000 h⁻¹, de préférence entre 1000 et 9000 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 1500 et 8500 h⁻¹; à une température comprise entre 150 et 550°C, de préférence entre 200 et 500°C.

30 Le catalyseur mis en œuvre dans cette étape d3) est un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique de Mendeleïev (le groupe VIII correspond au groupe 8, 9 et 10, et le groupe VIB au groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 81ème édition, 2000-2001). De préférence, le catalyseur est un catalyseur
35 comprenant du cobalt sulfuré et/ou du molybdène sulfuré. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines. Préférentiellement, le support du catalyseur est l'alumine. Le catalyseur utilisé

peut être promu avec un promoteur alcalin ou alcalino-terreux. La réaction de conversion du monoxyde de carbone permet d'augmenter considérablement la teneur en hydrogène dans l'effluent dirigé vers l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

- 5 Si besoin, un apport d'eau sous forme liquide, de préférence sous forme vapeur et préférentiellement sous forme de vapeur surchauffée pourra être effectué en amont de l'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur pour ajuster le ratio H_2O/CO à l'entrée de l'unité de l'étape d3). Avantageusement, l'étape d3) est mise en œuvre avec une ratio H_2O/CO compris entre 0,5 et 100, de manière préférée entre 0,5 et 25, de manière plus préférée entre 10
10 1,5 et 10. En raison du caractère exothermique de la réaction de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur, l'effluent gazeux issu de cette étape présente une température comprise entre 250 et 550°C. Cet effluent gazeux est avantageusement refroidi à la température d'opération de l'unité d'hydrolyse entre 100 et 400°C, de préférence entre 200 et 350°C. Ce refroidissement se fait avantageusement en générant de la vapeur d'eau qui pourra être
15 utilisée soit dans la chaîne du procédé selon l'invention, soit pour produire de l'électricité.

- Dans une variante du procédé selon l'invention, le rapport molaire H_2/CO du flux gazeux entrant dans l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch peut être ajusté à son niveau optimal d'environ 2 pour être orienté vers la production de distillats moyens par ajout d'un flux gazeux
20 externe riche en hydrogène produit par tout moyen connu de l'homme du métier parmi lesquels : l'électrolyse de l'eau, le vaporéformage de gaz naturel à la vapeur suivi d'une étape de séparation par adsorption à variation de pression PSA "Pressure Swing Adsorption" selon la terminologie anglo-saxonne, ou par adsorption par variation de température TSA "Temperature Swing Adsorption" selon la terminologie anglo-saxonne ou par séparation
25 membranaire. Ce flux gazeux riche en hydrogène peut être injecté en tout point de la chaîne située en aval de l'étape de gazéification c) et permet de réduire la taille de l'étape d3) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur.

- Dans une variante du procédé selon l'invention, une partie du gaz issu de l'étape d3) de
30 conversion du monoxyde de carbone à la vapeur mais aussi éventuellement en amont ou en aval de ladite étape d3) peut être avantageusement envoyée dans une unité de production d'hydrogène réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, de préférence par adsorption à variation de pression PSA "Pressure Swing Adsorption" selon la terminologie anglo-saxonne, ou par adsorption par variation de température TSA "Temperature Swing
35 Adsorption" selon la terminologie anglo-saxonne ou par séparation membranaire. L'hydrogène produit est avantageusement utilisé dans l'étape f) d'hydrotraitement et/ou d'isomérisation.

Étape d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN

De préférence, l'étape d) comprend une étape d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN de la partie complémentaire issue de l'étape d1).

La partie complémentaire issue de l'étape d1) est soumise à une étape d4) d'hydrolyse catalytique du COS et HCN en H₂S et NH₃ ce qui permet l'obtention d'un effluent purifié. Cette étape permet l'élimination du COS et HCN qui sont des poisons pour le catalyseur de synthèse Fischer-Tropsch. L'étape d4) d'hydrolyse catalytique de l'oxysulfure de carbone (COS) et du cyanure d'hydrogène (HCN) est selon l'invention avantageusement mise en œuvre en présence d'un catalyseur contenant un composé à base de platine, ou un oxyde d'un élément choisi dans le groupe comprenant le titane, le zirconium, l'aluminium, le chrome, le zinc, ou leur mélange.

De manière préférée, le catalyseur d'hydrolyse est un catalyseur à base d'oxyde de titane. Le catalyseur utilisé peut également contenir au moins des métaux alcalins, alcalino-terreux et/ou des terres rares, issus par exemple de précurseurs tels que la potasse, l'oxyde de zirconium, le carbonate de sodium ou de baryum, le bicarbonate de sodium ou de baryum, le sulfate de calcium, l'acétate de sodium ou de baryum, l'oxalate de sodium ou de baryum. L'étape d'hydrolyse est avantageusement réalisée à une température comprise entre 100 et 400°C, de préférence entre 200 et 350°C.

Avantageusement, l'effluent en sortie de l'unité d'hydrolyse de l'étape d4) contient moins de 25 ppm volume de COS et moins de 5 ppm volume de HCN, de manière préférée moins de 10 ppm volume de COS et moins de 1 ppm volume de HCN, et de manière plus préférée moins de 5 ppm volume de COS et moins de 0,1 ppm volume de HCN.

Dans une variante du procédé selon l'invention, l'effluent issu de l'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) est au moins en partie envoyé en mélange avec ladite partie complémentaire vers l'étape d'hydrolyse catalytique du COS et HCN en H₂S et NH₃ (étape d4). Avantageusement, l'effluent issu de l'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) est envoyé en mélange avec ladite partie complémentaire vers l'étape d'hydrolyse catalytique (étape d4) après refroidissement à la température préférentiellement comprise entre 100 et 400°C, de préférence entre 200 et 350°C.

Étape d5) de recombinaison

De préférence, au moins une fraction et de préférence la totalité de l'effluent issus de l'étape d2) d'élimination des composés halogénés et éventuellement issu de l'étape de conversion du

monoxyde de carbone à la vapeur d3) est recombinaée à l'étape d5) avec au moins une partie de l'effluent issu de l'étape d4) d'hydrolyse catalytique avant d'être envoyés vers l'étape d6) de lavage à l'eau.

5

Étape d6) de lavage à l'eau de l'effluent recombinaé

De préférence, l'étape d) comprend une étape d6) de lavage à l'eau de l'effluent mélangé obtenu à l'issu des étapes d2) et d4). L'étape d6) permet d'éliminer les impuretés telles que NH₃ et HCl solubles dans l'eau et particulièrement néfastes à l'opération de l'étape d7) d'élimination des gaz acides.

10

Dans une variante du procédé selon l'invention, l'effluent mélangé obtenu à l'issu des étapes d2) et d4) peut être préalablement soumis à une étape d'élimination des métaux lourds sur au moins un lit de garde adapté. Ladite étape d'élimination permet d'éliminer substantiellement les métaux lourds, tels que le plomb, l'arsenic et le mercure, avant que l'effluent ne soit traité dans l'étape d6) de lavage à l'eau et plus particulièrement avant l'étape d7) d'élimination des gaz acides. La technologie de réacteur à lit fixe sera avantageusement privilégiée pour capter les métaux lourds contenus dans le gaz de synthèse à l'aide de masses de captation connues de l'homme du métier. Avantageusement, l'étape d'élimination est réalisée sur au moins un ou plusieurs lits de garde en présence d'une ou plusieurs masses de captation contenant une ou plusieurs phases actives. Avantageusement, lesdites phases actives contiennent au moins un composé du soufre, tel que par exemple du soufre élémentaire supporté, et/ou un sulfure métallique tel qu'un sulfure de cuivre et/ou de zinc, et au moins un métal précieux tel que l'argent, l'or ou le palladium, et/ou une zéolithe échangée à l'argent, et/ou des oxydes de métaux de transition tels que par exemple les oxydes de cuivre, de nickel. Avantageusement, la ou lesdites phases actives sont supportées, par exemple sur une alumine, une silice, une silice-alumine, ou un charbon actif.

15

20

25

30

Avantageusement, le passage de l'effluent dans au moins un lit de garde de l'étape d'élimination permet d'atteindre les spécifications requises en entrée de l'étape d7) d'élimination des gaz acides (étape d7), ainsi que les spécifications requises pour l'unité de synthèse Fischer-Tropsch de l'étape e).

35

Dans une seconde variante selon l'invention, l'étape d'élimination des métaux lourds est mise en œuvre entre l'étape d6) de lavage à l'eau et l'étape d7) d'élimination des gaz acides.

Dans une troisième variante selon l'invention, l'étape d'élimination des métaux lourds est mise en œuvre après l'étape d7) d'élimination des gaz acides lorsque le solvant utilisé à l'étape d6) est un solvant chimique dérivé d'alcanolamine, connu de l'homme du métier pour être moins sensible que les solvants physiques à la présence de métaux lourds.

5

A la sortie de l'étape d'élimination des métaux lourds, l'effluent présente une teneur généralement inférieure à 1 ppb volume de plomb, d'arsenic et de mercure, de manière préférée inférieure à 0,5 ppb volume, de manière plus préférée inférieure à 0,1 ppb volume et de manière encore plus préférée inférieure à 0,01 ppb volume de plomb, d'arsenic et de

10

Étape d7) d'élimination des gaz acides

De préférence, l'étape d) peut avantageusement comprendre en outre une étape d7) d'élimination des gaz acides. L'étape d7) est dédiée à l'élimination des gaz acides tels que les

15

composés soufrés (H₂S) ou le CO₂ restant dans le gaz de synthèse issu de l'étape d5). Ladite étape d7) est avantageusement mise en œuvre dans le cas où la teneur en CO₂ dans le gaz de synthèse issu de l'étape d6) est supérieure à 5% poids par rapport au poids dudit effluent, de préférence supérieure à 10% poids et de manière préférée supérieure 20% poids.

20

L'étape d7) est réalisée par la mise en œuvre de solvants chimiques ou physiques ou un mélange de solvants chimiques et physiques ou encore tout autre moyen connu par l'homme du métier. Le solvant chimique peut être par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire dérivée d'alcanolamine telle que le monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) ou la méthyl-diéthanolamine (MDEA). Le solvant physique peut être par exemple à base de mélanges de dialcyléther de polyéthylène glycol (PEG) tels que des diéthyléther ou

25

L'étape d'élimination des gaz acides est à titre d'exemple réalisée au moyen d'une colonne d'absorption des gaz acides grâce au solvant chimique ou physique utilisé suivie d'une étape de régénération du solvant afin de réduire la consommation de solvant dans l'unité. Cette

30

étape de régénération peut être avantageusement réalisée en deux étapes afin d'éliminer d'une part un flux gazeux riche en CO₂ et d'autre part un flux gazeux riche en H₂S. Dans une variante du procédé selon l'invention, ledit flux gazeux riche en CO₂ est purifié de l'H₂S et avantageusement recyclé à l'étape c) de gazéification.

35

Étape d8) de purification finale

De préférence, l'étape d) comprend une étape d8) de purification finale. En effet, le catalyseur à base de cobalt utilisé dans l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est hautement sensible

aux impuretés présentes dans le gaz de synthèse, qui ne sont à ce titre tolérées qu'à des quantités de l'ordre du ppb (partie par billion). A la sortie de l'étape d7), le gaz de synthèse peut encore contenir des impuretés à des teneurs d'environ 100 ppb volume de H₂S et de COS.

- 5 Avantageusement, l'étape d8) de purification finale est réalisée sur au moins un lit de garde et peut être mise en œuvre afin d'adsorber totalement les dernières traces d'impuretés restantes dans le gaz de synthèse telles que les composés halogénés, H₂S, COS, HCN et NH₃. L'étape d8) de purification finale est réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier, à titre d'exemple sur au moins un lit de garde à base d'oxyde de zinc ZnO, de Cu/ZnO, de charbon
- 10 actif et permet d'atteindre les spécifications requises en termes d'impuretés dans le gaz de synthèse mis en œuvre à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

- Avantageusement, à la sortie de l'étape d8), le gaz de synthèse présente une teneur en soufre inférieure à 100 ppb volume, de préférence inférieure à 50 ppb volume, de manière plus préférée inférieure à 10 ppb volume; une teneur en HCN inférieure 100 ppb volume, de
- 15 préférence inférieure à 50 ppb volume, de manière plus préférée inférieure à 10 ppb volume et une teneur en NH₃ inférieure 100 ppm volume, de préférence inférieure à 10 ppm volume, de manière plus préférée inférieure à 1 ppm volume.

De préférence, l'étape d) comprend, de préférence consiste en, les étapes d1) et/ou d2) et/ou d3) et/ou d4) et/ou d5) et/ou d6) et/ou d7) et/ou d8).

20

Étape e) de réaction catalytique de synthèse Fischer-Tropsch

- Le procédé de selon l'invention comprend une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch de l'effluent issu de l'étape c) de gazéification et éventuellement de l'étape d) optionnelle de conditionnement de l'effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse, et de préférence de
- 25 l'étape d8) de purification finale, ledit effluent comprenant du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène est introduit dans l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch en présence de tout ou partie de l'hydrogène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau dans un rapport molaire H₂/CO optimal pour la réaction de Fischer-Tropsch de manière à produire un flux comprenant des hydrocarbures liquides de synthèse et au moins un effluent gazeux.

- 30 De manière avantageuse, l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est mise en œuvre avec un rapport molaire entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène, noté H₂/CO, compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre 1,5 et 2,5 et de manière très préférée égale à 2, l'hydrogène provenant de l'étape d) de conditionnement du gaz de synthèse et de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

35

L'étape de gazéification c) de la charge selon l'invention telle que celle mise en œuvre dans la présente invention peut conduire à une production d'hydrogène et de monoxyde de carbone

dans un rapport molaire H_2/CO non optimal pour la réaction de Fischer-Tropsch, particulièrement lorsque le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de cobalt qui nécessite avantageusement un rapport molaire H_2/CO optimal d'environ 2 pour être orienté vers la production de distillats moyens.

- 5 Avantageusement, l'intégralité de l'hydrogène issu de l'étape b) d'électrolyse est mis en œuvre à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch. Optionnellement, un appoint d'hydrogène peut être nécessaire pour avoir un rapport molaire H_2/CO optimal pour la réaction de Fischer-Tropsch. Dans ce cas, ledit appoint peut être issu de l'étape optionnelle de conversion de monoxyde de carbone à la vapeur d3).
- 10 Avantageusement, ladite étape optionnelle de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur d3) peut être réalisée à une pression absolue comprise entre 2 et 12 MPa, de préférence entre 2,5 et 6,0 MPa, et plus préférentiellement entre 3,0 et 5,0 MPa; à une vitesse volumique horaire VVH (volume de charge/volume de catalyseur/heure) comprise entre 1000 et 10000 h⁻¹, de préférence entre 1000 et 9000 h⁻¹ et de manière plus préférée entre 1500 et
- 15 8500 h⁻¹; à une température comprise entre 150 et 550°C, de préférence entre 200 et 550°C, et de manière plus préférée entre 250 et 500°C.

Le catalyseur mis en œuvre dans cette étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est un catalyseur comprenant au moins un élément du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique de Mendeleïev (le groupe VIII

20 correspond au groupe 8, 9 et 10, et le groupe VIB au groupe 6 selon la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 81ème édition, 2000-2001). De préférence, le catalyseur est un catalyseur comprenant du cobalt sulfuré et/ou du molybdène sulfuré. Le support du catalyseur est habituellement un solide poreux choisi dans le groupe constitué par les alumines, la silice, les silices alumines. Préférentiellement, le

25 support du catalyseur est l'alumine. Le catalyseur utilisé peut-être promu avec un promoteur alcalin ou alcalino-terreux. La réaction de conversion du monoxyde de carbone permet d'augmenter considérablement la teneur en hydrogène dans l'effluent dirigé vers l'étape i) de synthèse Fischer-Tropsch.

- 30 Avantageusement, l'eau formée lors de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est en partie ou en totalité envoyée à l'étape b) d'électrolyse. Le recycle de l'eau formée à l'étape e) vers l'étape b) permet de réduire les coûts opératoires du procédé selon l'invention.
- Dans un mode de réalisation, l'eau formée lors de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch subit avantageusement une étape de traitement avant son recyclage dans l'étape b) d'électrolyse
- 35 de l'eau de manière à obtenir les spécifications requises de l'étape b). L'étape de traitement peut avantageusement consister à enlever les composés oxygénés de l'eau formée lors de l'étape e).

L'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est mise en œuvre dans une unité réactionnelle comprenant un ou plusieurs réacteurs adaptés, dont la technologie est connue de l'homme de métier. Il peut s'agir, par exemple, de réacteurs à lit fixe multitubulaire, ou de réacteurs de type
5 colonne à bulles, connus en anglais sous l'appellation de "slurry bubble column", ou de réacteurs microcanaux.

Selon un mode préféré de l'invention, l'étape e) met en œuvre un ou plusieurs réacteurs de type colonne à bulles. La synthèse étant fortement exothermique, ce mode de réalisation
10 permet, entre autres, d'améliorer le contrôle thermique du réacteur et de créer peu de perte de charges.

Le catalyseur mis en œuvre dans cette étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est généralement tout solide catalytique connu de l'homme du métier permettant de réaliser la
15 synthèse Fischer-Tropsch. De préférence, le catalyseur mis en œuvre dans ladite étape comporte du cobalt ou du fer, de manière plus préférée du cobalt. Le catalyseur mis en œuvre à l'étape e) est généralement un catalyseur supporté. Le support peut être, à titre d'exemple, à base d'alumine, de silice ou de titane.

20 Les conditions de température et de pression sont variables et adaptées au catalyseur mis en œuvre dans cette étape e). La pression absolue est généralement comprise entre 1,0 et 6,0 MPa, de préférence entre 1,5 et 3,5 MPa et préférentiellement entre 2,0 et 3,0 MPa. La température peut être généralement comprise entre 170 et 280°C, de préférence entre 190 et 260°C et préférentiellement entre 210 et 240°C.

25 Selon une variante du procédé de l'invention, au moins une fraction gazeuse issue de la synthèse Fischer-Tropsch (étape e) est avantageusement recyclée dans l'étape c) de gazéification afin d'être convertie en gaz de synthèse et améliorer ainsi le rendement massique de la chaîne de procédé.

30 Dans une autre configuration du procédé selon l'invention, la fraction gazeuse issue de la synthèse Fischer-Tropsch e) est avantageusement au moins en partie envoyée dans une unité indépendante de production de gaz de synthèse (par exemple POx : Partial oxydation, SMR : Steam Methane Reforming, ATR : Autothermal Reforming, EHTR.: Enhanced Heat Transfer Reformer..), ce gaz de synthèse peut être recyclé à tout point de la chaîne en amont de l'étape
35 c) de gazéification et l'étape f) d'hydrotraitement et/ou isomérisation.

Dans une autre configuration du procédé selon l'invention, au moins une partie de la fraction gazeuse issue de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch peut au moins en partie alimenter en énergie les opérations de séchage a1) et/ou les opérations de torréfaction a2) pour maximiser l'efficacité énergétique de la chaîne de procédé.

5

Dans une autre configuration du procédé selon l'invention, la fraction gazeuse issue de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch permet de produire de l'électricité dans un cycle combiné qui peut être partiellement alimenté par la vapeur produite par les étapes c), d3) et e) pour augmenter l'efficacité énergétique de la chaîne de procédé.

10

Ces différentes configurations peuvent être combinées avantageusement de façon à optimiser l'économie de la chaîne de procédé intégré selon l'invention.

f) Étape d'hydrotraitement et/ou d'isomérisation

15

Le procédé de l'invention comprend avantageusement une étape f) d'hydrotraitement et/ou d'isomérisation d'au moins une partie et de préférence la totalité du flux comprenant des hydrocarbures liquides issues de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

L'étape f) est réalisée dans des conditions opératoires usuelles connues de l'homme du métier en présence d'hydrogène et vise à valoriser les coupes hydrocarbonées issues de l'étape e) par la production d'hydrocarbures liquides, en particulier des biocarburants liquides, à savoir du bio-naphta, de la bio-essence, du bio-kérosène, du bio-gazole et des bases lubrifiantes bio de très haute qualité.

L'hydrogène nécessaire à la mise en œuvre de l'étape f) peut avantageusement provenir en tout ou partie de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.

Une option possible est la production de coupes paraffiniques, produits de bases pour des procédés de pétrochimie, par exemple production d'une coupe C10-C13 destinée à la production de (bio) LAB (Linear Alkyl Benzene), ou encore de (bio) cires pour diverses applications industrielles.

Liste des figures

La figure 1 illustre le procédé de l'invention selon la revendication 1 et incluant l'étape d'isomérisation de l'effluent issu du procédé selon l'invention.

La biomasse est introduite dans l'unité de prétraitement (A) via la conduite 1 dans laquelle elle subit une étape de séchage a1), une étape de torréfaction a2) et/ou une étape de broyage a3). La biomasse pré-traitée est ensuite envoyée via la conduite 2 dans une étape de gazéification dans une unité (C) en mélange avec l'oxygène 11 produit lors de l'étape d'électrolyse de l'eau
5 10 qui a lieu dans l'unité d'électrolyse de l'eau (B).

L'eau utilisée dans l'unité d'électrolyse (B) provient au moins en partie de l'étape de synthèse Fisher-Tropsch mise en œuvre dans l'unité (E).

Lors de l'étape d'électrolyse de l'eau, un flux d'hydrogène est produit et envoyé via la conduite 8 dans l'étape de synthèse Fischer-Tropsch en amont de l'unité (E).

10 L'étape de gazéification de la biomasse prétraitée qui a lieu dans l'unité (C) en présence de l'oxygène 11 issu de l'étape d'électrolyse de l'eau, permet de produire un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse qui sort de l'unité de gazéification (C) par la conduite 3 et est envoyé dans une étape d) optionnelle de conditionnement de l'effluent comprenant le gaz de synthèse qui peut comprendre une étape d1) de lavage à l'eau et de fractionnement du gaz de
15 de synthèse et/ou une étape d2) d'élimination des composés halogénés et/ou une étape d3) de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur et/ou une étape d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN et/ou une étape d5) de recombinaison des effluents et/ou une étape d6) de lavage à l'eau de l'effluent recombinaison et/ou une étape d7) d'élimination des gaz acides et/ou une étape d8) de purification finale de l'effluent comprenant le gaz de
20 synthèse.

L'effluent comprenant le gaz de synthèse éventuellement purifié et ensuite envoyé via la conduite 5 dans une étape de synthèse Fischer-Tropsch qui a lieu dans l'unité (E) en présence d'au moins une partie du flux d'hydrogène 8 produit lors de l'étape d'électrolyse de l'eau. Un flux 6 comprenant des hydrocarbures liquides de synthèse sont produits lors de l'étape de
25 synthèse Fischer-Tropsch et peuvent être envoyé dans une étape f) d'hydrotraitement et/ou isomérisation non représentée sur la figure.

La figure 2 illustre le procédé selon l'exemple 1 comparatif. La description du procédé est faite dans l'exemple 1.

30

Exemples :

Exemple 1 (comparatif)

L'exemple 1 reproduit le procédé décrit dans la demande WO2014/058253 comprenant les étapes suivantes :

35 Une étape de pré-traitement par torréfaction.

Une étape de séparation de l'air pour produire un flux d'oxygène.

Une étape de gazéification à flux entraîné.

Une étape de conversion à la vapeur du monoxyde de carbone

Une étape d'élimination des gaz acides et de purification finale.

Une étape de synthèse Fischer-Tropsch.

- Le procédé selon l'exemple 1 est comparatif en ce qu'il ne met pas en œuvre d'étape d'électrolyse de l'eau. Le procédé mis en œuvre dans l'exemple comparatif 1 est représenté sur la figure 2.

- L'exemple 1 traite 100 t/h de biomasse sèche introduite dans l'étape de pré-traitement via la conduite 1. La biomasse lignocellulosique torréfiée en sortie de l'unité A de prétraitement via la conduite 2 contient 50 %pds de carbone et 40 % d'oxygène.

La biomasse torréfiée 2 est ensuite introduite dans une unité C de gazéification en présence d'un flux d'oxygène 7 produit dans une unité (B) de séparation de l'air.

L'unité de gazéification produit 3 fois plus de CO que CO₂ en mol, soit une quantité de CO de 67.4 t/h. Le ratio H₂ /CO en sortie de l'unité de gazéification est de 0,5.

- En sortie de l'unité C de gazéification, un effluent comprenant du gaz de synthèse 3 est produit et envoyé dans une unité D de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur. L'unité de conversion à la vapeur du monoxyde de carbone permet d'augmenter le ratio de 0,5 à 2.

- L'effluent 4 sortant de l'unité de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur est ensuite envoyé dans une unité (D') comprenant une étape d'élimination des gaz acide de l'effluent comprenant le gaz de synthèse et une étape de purification finale dudit effluent.

L'effluent comprenant le gaz de synthèse purifié 5 est ensuite envoyé dans une unité de synthèse Fischer-Tropsch € pour produire un flux comprenant des hydrocarbures liquides 6.

- Les différentes étapes du procédé ci-dessous entraînent la réduction du rendement en carbone sont :

L'étape de torréfaction avec une perte de 23 % de carbone.

L'étape de gazéification avec une perte de 19 % de carbone supplémentaire

L'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur avec une perte de 29 % de carbone supplémentaire.

- La perte en carbone est calculée selon la formule suivante : $(\text{Centrée}-\text{Csortie})/\text{Centrée} \times 100$

Le rendement global en carbone de la chaîne est donc de 29 %pds soit un rendement matière total de 17 %pds.

Le rendement global en carbone est calculé selon la formule suivante : $(\text{C}_{\text{biomasse}} - \text{C}_{\text{effluentFT}})/\text{C}_{\text{biomasse}} \times 100$.

- Le rendement matière est calculé selon la formule suivante : $(\text{Q}_{\text{biomasse}} - \text{Q}_{\text{effluentFT}})/\text{Q}_{\text{biomasse}} \times 100$, Q étant le débit.

Le CO₂ est principalement produit aux deux étapes suivantes :

L'étape de gazéification représentant 35,3 t/h,

L'étape de conversion du monoxyde de carbone à la vapeur pour un débit de 88,2 t/h.

Ces émissions ne tiennent pas compte du CO₂ émis pour la production des utilités.

5

La quantité d'oxygène nécessaire pour apporter l'énergie à l'étape de gazéification est de 46 t/h.

L'étape de synthèse Fischer-Tropsch permet de produire un effluent hydrocarbures liquides de synthèse représentant 17 t/h.

10

Exemple 2 (selon l'invention)

L'exemple 2 reproduit un procédé selon l'invention représenté sur la figure 1 et comprenant les étapes suivantes 1 :

Une étape a) de pré-traitement par torréfaction.

15 Une étape b) d'électrolyse alcaline de l'eau

Une étape c) de gazéification à flux entraîné.

Une étape d) de conditionnement du gaz de synthèse.

Une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch.

Le procédé de l'exemple 2 selon l'invention diffère de celui de l'exemple 1 en ce qu'il met en œuvre une étape d'électrolyse de l'eau et non de conversion à la vapeur du monoxyde de carbone.

20

L'exemple 2 traite 100 t/h de biomasse sèche via la conduite 1 dans une unité de torréfaction (A). La biomasse lignocellulosique torréfiée 2 contient 50 %pds de carbone et 40 % d'oxygène.

La biomasse torréfiée est ensuite envoyée dans une unité de gazéification C en présence d'un flux d'oxygène 11 produit dans unité (B) d'électrolyse de l'eau 10.

25

Tout comme pour l'exemple 1, l'unité de gazéification produit 3 fois plus de CO que CO₂ en mol, soit une quantité de CO de 67,4 t/h. Le ratio H₂ /CO en sortie de l'unité est de 0,5. Dans cet exemple, le ratio H₂/CO est augmenté de 0,5 à 2 par un apport d'hydrogène externe produit par électrolyse alcaline.

30

La quantité d'hydrogène nécessaire est de 7,2 t/h. Pour produire une telle quantité d'hydrogène, le co-produit de l'électrolyse, l'oxygène est produit à hauteur de 58 t/h. Ce débit est supérieur au débit nécessaire pour l'étape de gazéification (46 t/h, voir exemple précédent). Un effluent comprenant du gaz de synthèse 3 est produit en sortie de l'unité © de gazéification et envoyé dans une unité D de conditionnement du gaz de synthèse pour produire un effluent

35

5 purifié qui est ensuite envoyé dans une unité E de synthèse Fischer-Tropsch en présence d'un flux 6 d'hydrogène produit dans l'unité B d'électrolyse de l'eau.

Les différentes étapes du procédé conduisant à la réduction du rendement en carbone sont :

- 5 L'étape de torréfaction avec une perte de 23 % de carbone.

L'étape de gazéification avec une perte de 19 % de carbone supplémentaire

Le rendement global en carbone de la chaîne est donc de 58 %pds soit un rendement matière total de 34 %pds.

- 10 L'étape de synthèse Fischer-Tropsch produit environ 43 t/h d'eau, soit 66 % du besoin en eau de l'étape d'électrolyse et un effluent d'hydrocarbures liquides de synthèse représentant 34 t/h.

- 15 La quantité de CO₂ émise à l'atmosphère est issue principalement de l'étape de gazéification, soit 35,3 t/h. Les émissions de CO₂ émises par le procédé sont réduites de 70% par rapport au schéma de référence et la consommation d'eau des 2/3 par rapport à la consommation nécessaire pour l'électrolyseur, améliorant nettement le bilan environnemental de la filière.

Par rapport à l'exemple 1, le procédé selon l'invention permet

- 20 D'augmenter de 100% la quantité d'hydrocarbures de synthèse obtenus à l'issu de l'étape de synthèse de Fischer-Tropsch,

De réduire les émissions de CO₂ par le procédé de 85 %

De réduire la consommation d'eau des 2/3 par rapport à la consommation nécessaire pour l'électrolyseur.

25

Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'améliorer nettement le bilan environnemental de la filière et de limiter le coût opératoire du procédé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion en hydrocarbures d'une charge comprenant au moins une fraction biomasse en hydrocarbures, ledit procédé comprenant
- 5 - une étape a) de prétraitement de la charge,
- une étape b) d'électrolyse d'eau en oxygène et en hydrogène permettant l'obtention d'un flux de d'hydrogène, et d'un flux d'oxygène, dans laquelle l'eau est issue, au moins en partie, d'une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch,
- une étape c) de gazéification de la charge prétraitée à l'étape a), en présence de tout ou
- 10 partie du flux d'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau de manière à obtenir un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse,
- une étape optionnelle d) de conditionnement de l'effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse issu de l'étape c) de manière à obtenir un effluent gazeux comprenant un gaz de synthèse purifié,
- 15 - une étape e) de synthèse Fischer-Tropsch de l'effluent gazeux issu de l'étape c) ou éventuellement de l'étape d) en présence de tout ou partie de l'hydrogène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau de manière à produire un flux comprenant des hydrocarbures liquides de synthèse et au moins un effluent gazeux.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de prétraitement a) comprend au moins une des opérations de séchage a1), de torréfaction a2) ou de broyage a3).
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le rapport molaire entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone, noté H_2/CO de l'effluent introduit à l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3, de manière plus préférée entre
- 25 1,5 et 2,5 et de manière très préférée égale à 2, l'hydrogène provenant de l'étape d) de conditionnement du gaz de synthèse et de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape b) d'électrolyse est mise en œuvre par électrolyse alcaline, par membrane échangeuse de protons, par membrane échangeuse d'anion, ou électrolyse à oxyde solide.
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel un flux d'oxygène provenant d'une étape de séparation de l'air peut également être utilisé dans l'étape c) de gazéification, en plus du flux d'oxygène issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la totalité de l'oxygène introduit dans l'étape de gazéification c) est issu de l'étape b) d'électrolyse de l'eau.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape d) comprend, de préférence consiste en, les étapes d1) de lavage à l'eau et de fractionnement du gaz de synthèse et/ou d2) d'élimination des composés halogénés et/ou d3) de conversion

du monoxyde de carbone à la vapeur et/ou d4) d'hydrolyse catalytique des composés COS et HCN et/ou d5) de recombinaison et/ou d6) de lavage à l'eau de l'effluent recombinaison et/ou d7 d'élimination des gaz acides et/ou d8) de purification finale.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'eau formée
5 lors de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est en partie ou en totalité envoyée à l'étape b) d'électrolyse.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel au moins une partie de la fraction gazeuse issue de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est recyclée dans l'étape c) de gazéification afin d'être convertie en gaz de synthèse.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel au moins une partie de la fraction gazeuse issue de l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch peut au moins en partie alimenter en énergie les opérations de séchage a1) et/ou les opérations de torréfaction a2).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape e) de synthèse Fischer-Tropsch est suivie d'une étape f) d'hydrotraitement et/ou d'isomérisation des
15 coupes hydrocarbonées issues de l'étape e).