

La gazéification thermochimique: histoire et développement de la recherche

Xavier DEGLI SE
Professeur émérite
LERMaB/ INRA/UHP

Plan de l'exposé

1. Bois source d'énergie et de produits chimiques

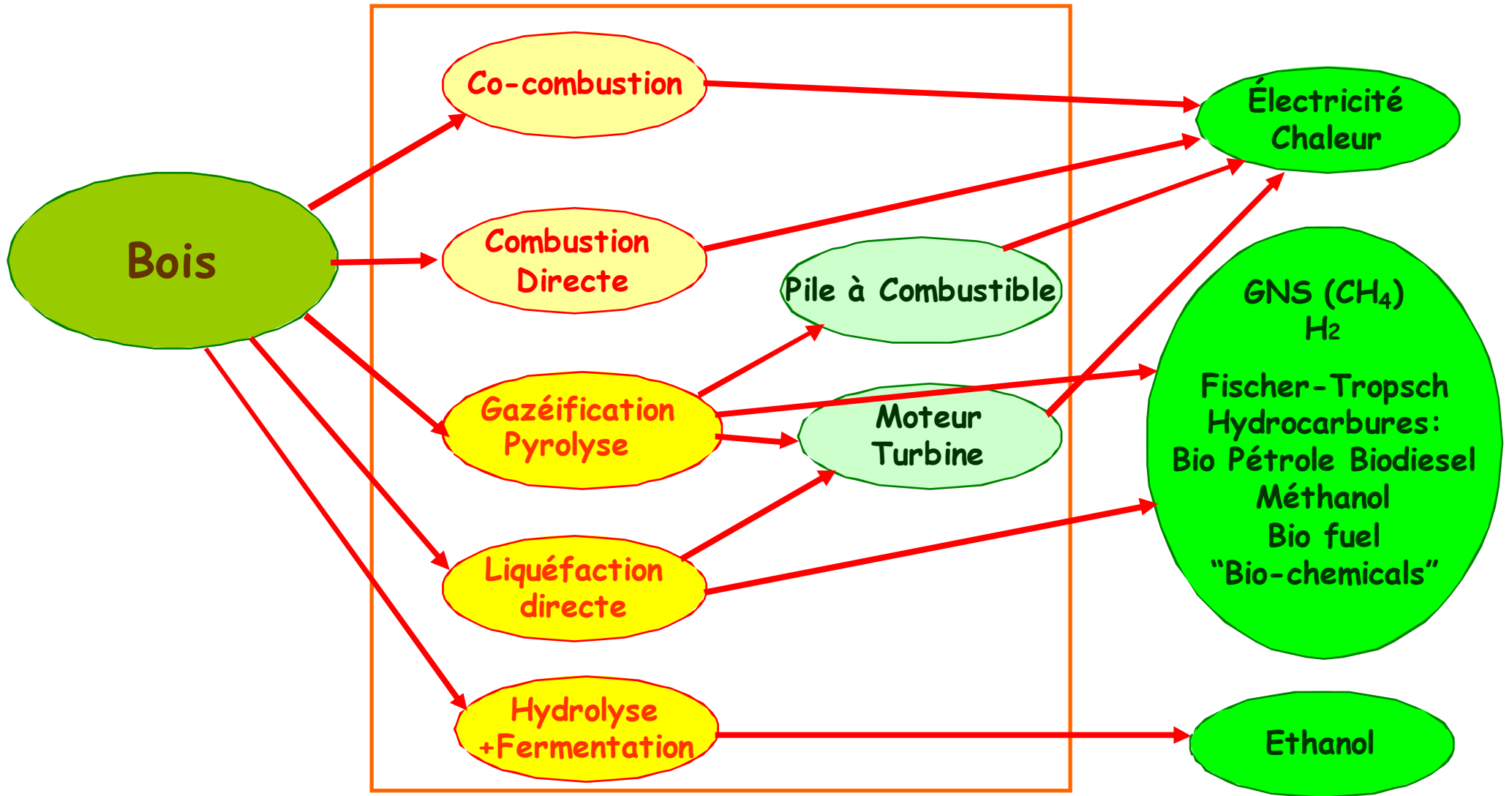
2. Historique

3. La Gazéification, Mécanismes et Procédés

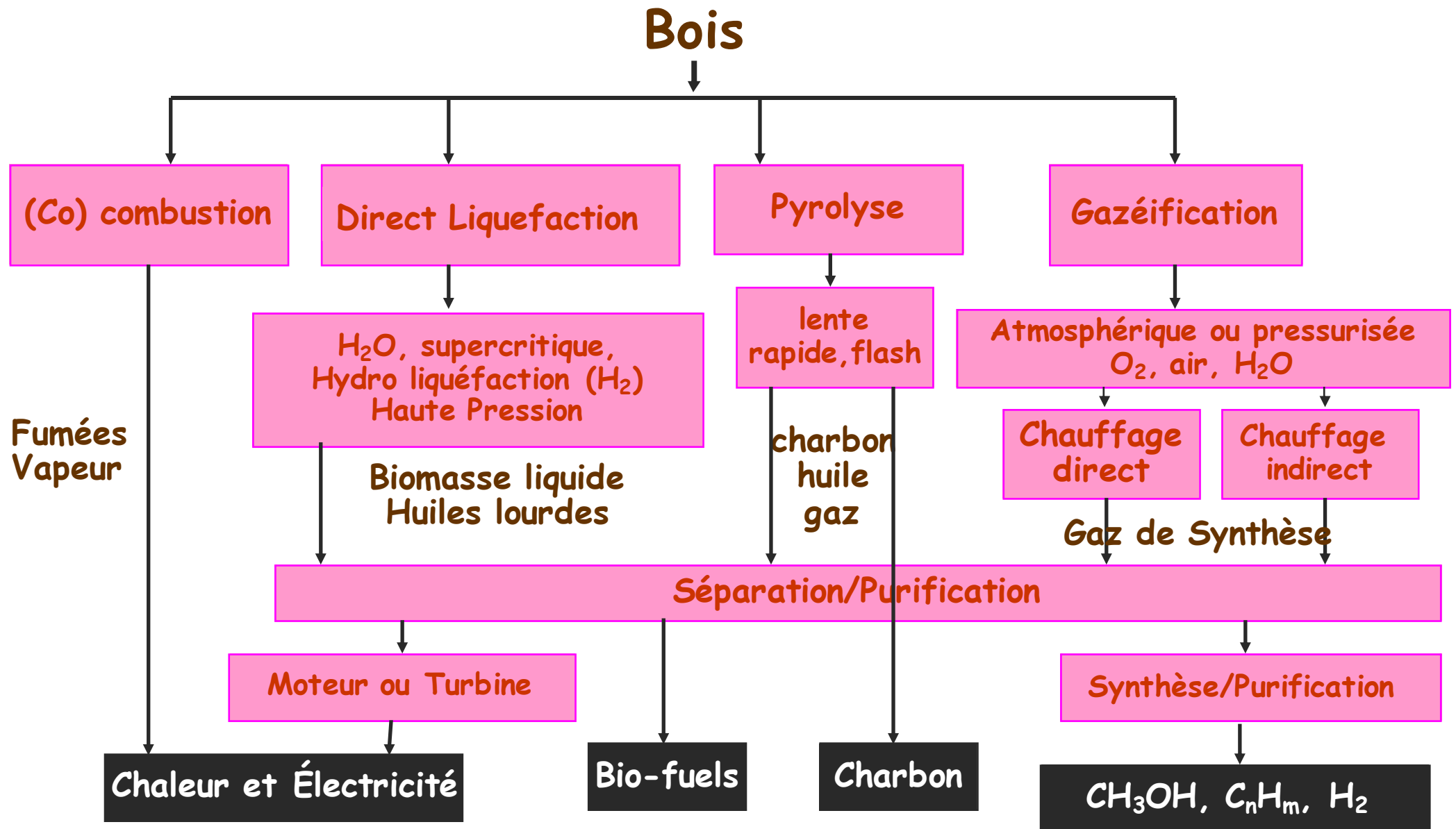
4. Recherche

5. Conclusion

Bois source d'énergie et de produits chimiques



Les Conversions thermo-chimiques



Conditions opératoires

Thermal Process	Temperature	Atmosphere	Products	Yield
Combustion	> 900° C	O ₂ (air)	CO ₂ + H ₂ O + N ₂ + ashes to be treated	~ 65 %
Pyrolysis	< 700° C	Inert gas or Low pressure	<u>char</u> + tars + gas, which proportions are related to the pyrolysis parameters	~ 45 %
Gasification by Fast pyrolysis	> 700° C	Inert gas or Low pressure	Mainly gas (CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ ...) with low quantity of char used	~ 75 %
Gasification	> 800° C	Air or H ₂ O vapour	Gas (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂) + ashes to be treated	50-60 %
BTL Biomass to Liquid	1000-1200° C	High pressure gasification	Bio Diesel and Fuel by CHOREN (FT synthesis) and AXENS (fuel synthesis)	~ 45 %
Methanol	1000-1200° C	High pressure gasification	Methanol synthesis	?

Conditions opératoires (suite)

Thermal Process	Temperature	Atmosphere	Products	Yield
Direct Liquefaction	300-350° C Slurry in water	CO, 12-20 MPa	High viscosity liquid (phenols) non soluble in water	~ 80 %
Liquefaction by Fast Pyrolysis	< 550° C	Low pressure	High viscosity liquid (phenols)	~ 75 %
Hydrothermal Upgrading (HTU)	300-350° C Liquid Water	12-18 MPa (120-180Bar)	45% Bio crude	70-90 %
Solvolysis in Phenols or alcohols	300-350° C Phenols or alcohols	12-20 MPa	High viscosity liquid (phenols) non soluble in water	?
Direct Liquefaction	300-350° C Slurry in water	CO(/H ₂), 12-20 MPa	High viscosity liquid (phenols) non soluble in water	~ 80 %

1. Bois source d'énergie et de produits chimiques

2. Historique

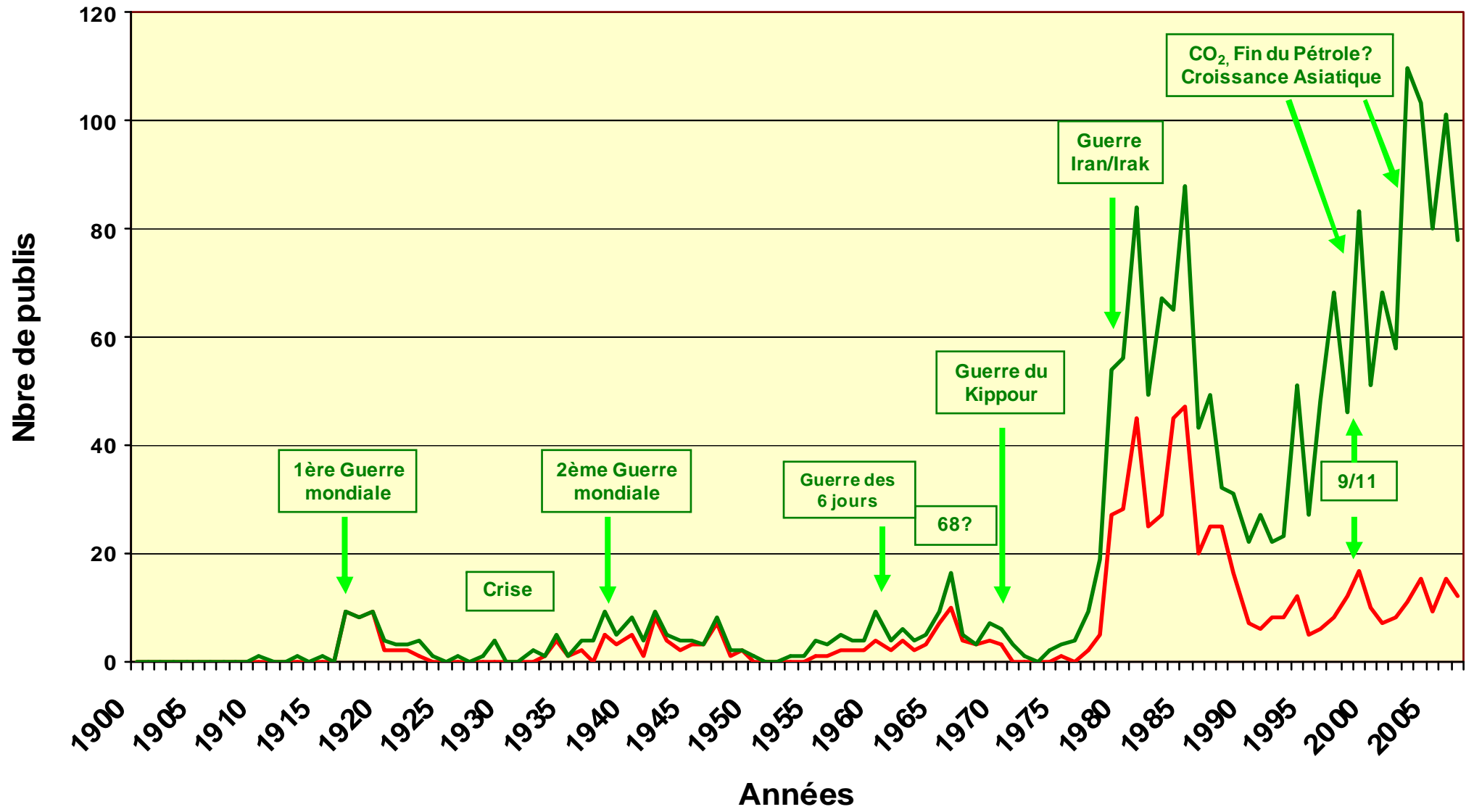
3. La Gazéification, Mécanismes et Procédés

4. Recherche

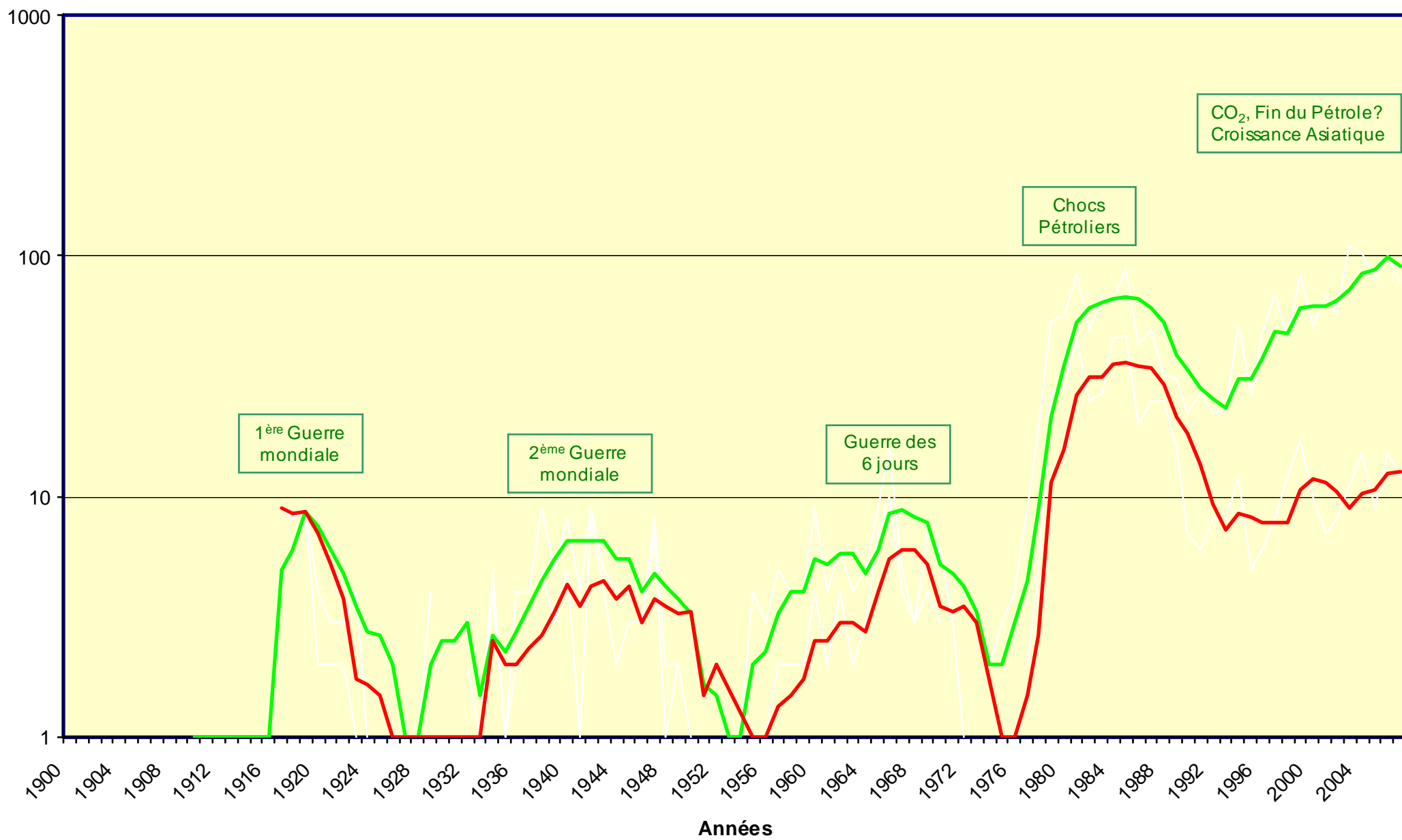
5. Conclusion

Nombre (1934) de publis sur la gazéification du Bois dans ACS (20% Brevets)

— Gazéification du Bois — Concept Gazéification du Bois



Courbes de tendance Log. Nombre Publis Gazéification dans ACS



L'Histoire de la Gazéification

- Les premiers gazogènes à Coke:

1801 LEBON (Brevet)

1839 BISHOF (Gazo.)

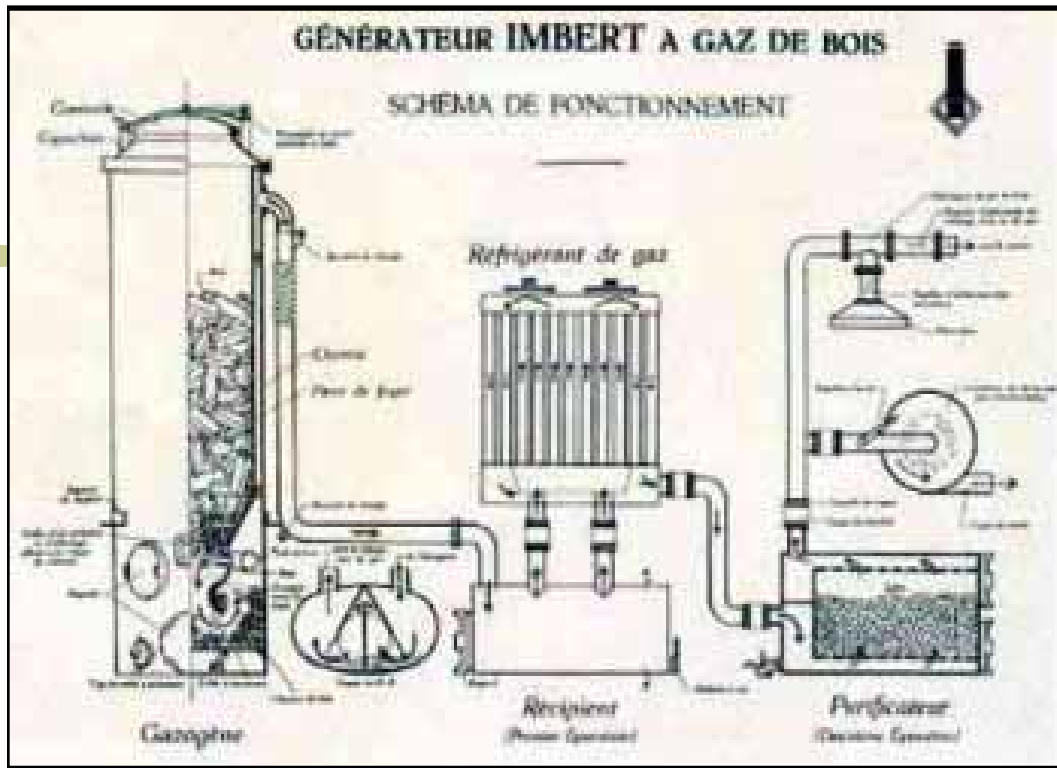
1859 Frères SIEMENS (Gazo.)

- Gazogènes à Charbon de Bois

1910 CAZES (Omnibus)

- Gazogènes à Bois

1920 IMBERT à Sarre-Union



COMPAGNIE GENERALE DES

Gazogènes IMBERT

SARRE-UNION

Téléphone: 27 26 — Adm. - Télégr. - ADR
Mém. de Com. - Immatriculation N° 25 262

**BREVETS EN
TOUS PAYS**



Georges IMBERT:
1^{ers} Gazogènes à bois à
67 Diemeringen (1920)
67 Sarre-Union (†1950)

Depuis 1950

cf "Les constructeurs de gazogènes français" par G.Pétroff in Bois et Forêts des Tropiques
1982, 195, 61-70

Gazogènes mobiles de faible puissance (50 à 300 CV)

Gohin-Poulenc, Chevet, Someplas, Duvant...

Gazogènes fixes de puissance moyenne:

Qualika, Pillard, Creusot Loire, Entropie (ex Delacotte)

Gazogènes à lits fluidisés denses ou circulants, à partir des années 1980

Cf Tableau suivant: Pioneering DFB Biomass Gasifiers in
"A Review on dual fluidized bed biomass gasifiers"

par José Corella, José M. Toledo, Gregorio Molina, sous presse dans Ind. Eng. Chem. Res.

en France (Pilotes 1T/H, projets 10T/H)

dense: Creusot Loire (Framatome énergie)

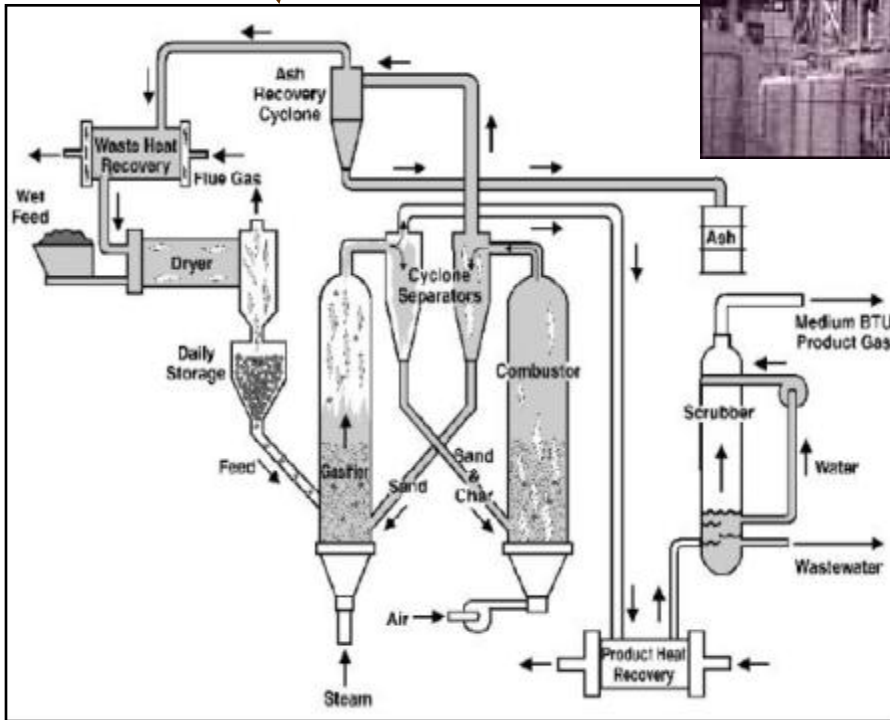
circulant: TNEE



Promoters	Kunii et al. PYROX Japan	Lelan, Deglise et al. TNEE France	Paisley et al FERCO USA	Fonzi and Italenergie Italy
Gasifier:				
gasification agent	steam	Recycled product gas (0,76 Nm ³ /kg pine barks)	steam	recycled pyrolysis gas + steam
Input feed	MSW	pine barks (38% water content)	Var. kinds of biomass	wood
capacity (kg./h)	6,250	500	~ 9,000	100-300
temperature (°C)	720-750	760	660-820	700-750
pressure (at the top of the gasifier) ...	ambient	atmospheric		
Regenerator/Combustor:				
temperature (°C)	820-850	980		830-880
pressure (at the top of the regenerator)	ambient	atmospheric		
Sorbent or catalyst or in-bed or in-system circulating material, C	sand	sand	sand	"inert material" (α -Al ₂ O ₃)
Circulation, cycling or recycle ratio, C/F [(kg C/h)/(kg Feedstock _{a,r} /h)].....	40-50	20	?	?
Results:				
tar content (g/Nm ³ , dry basis)		38	23-32	not said
LHV gas (MJ/Nm ³ , dry basis)	~ 21	15.0	17.3	14.6
carbon conversion (%)		83% in Gas [17% of C used for the whole process]		74
H ₂ content (vol %, dry basis)	14.6-16.5	22.7	22	33.5
Remarks:	Commercial operation for 8 years	Pilot was operated, by TNEE in la Cellulose du Pin Chemical Pulp Mill, at Fature, near Bordeaux.		The combustor was an annular chamber surrounding the gasifier (They were "two concentric BFBs")

De nombreux systèmes ont été développés dans les années 1980:

- KUNII
- FERCO
- TNEE cf diapo suivante
-



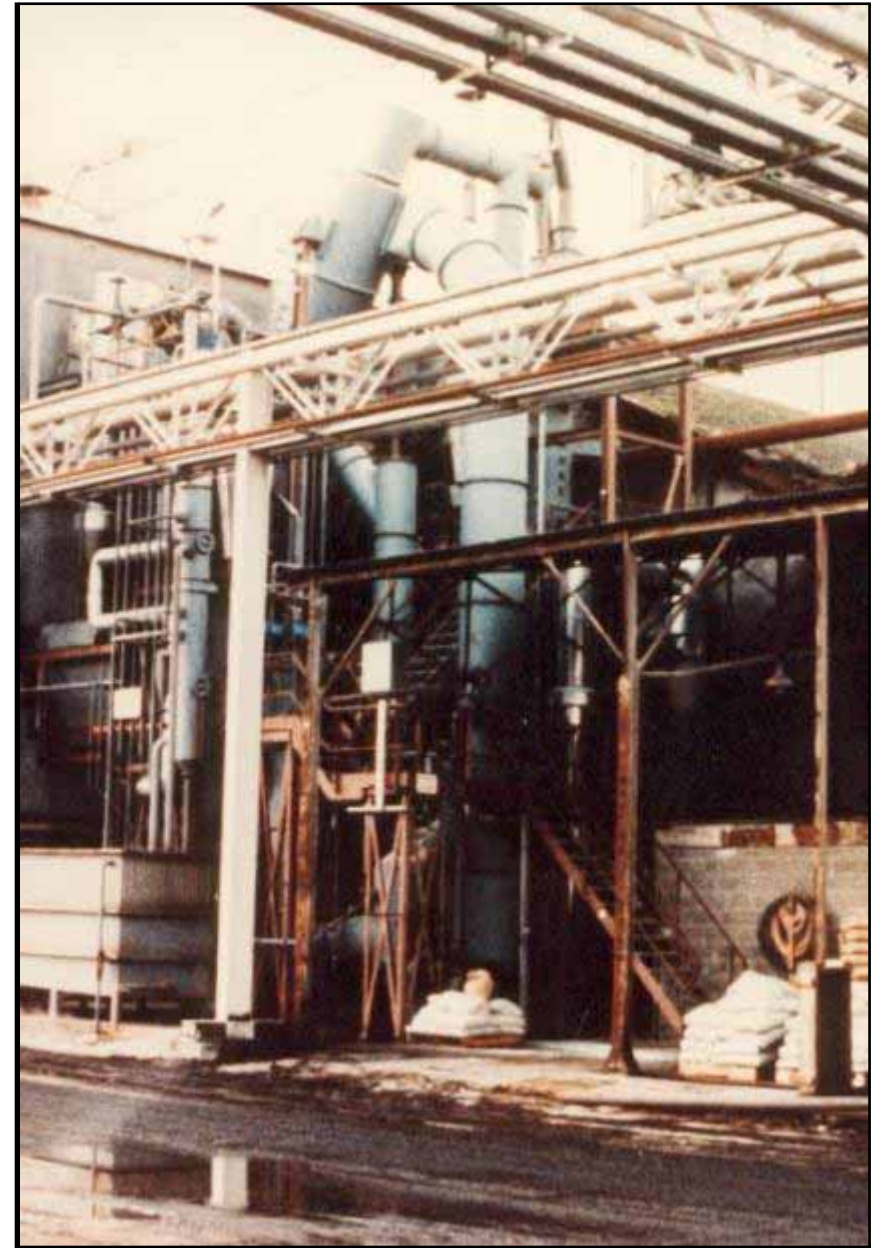
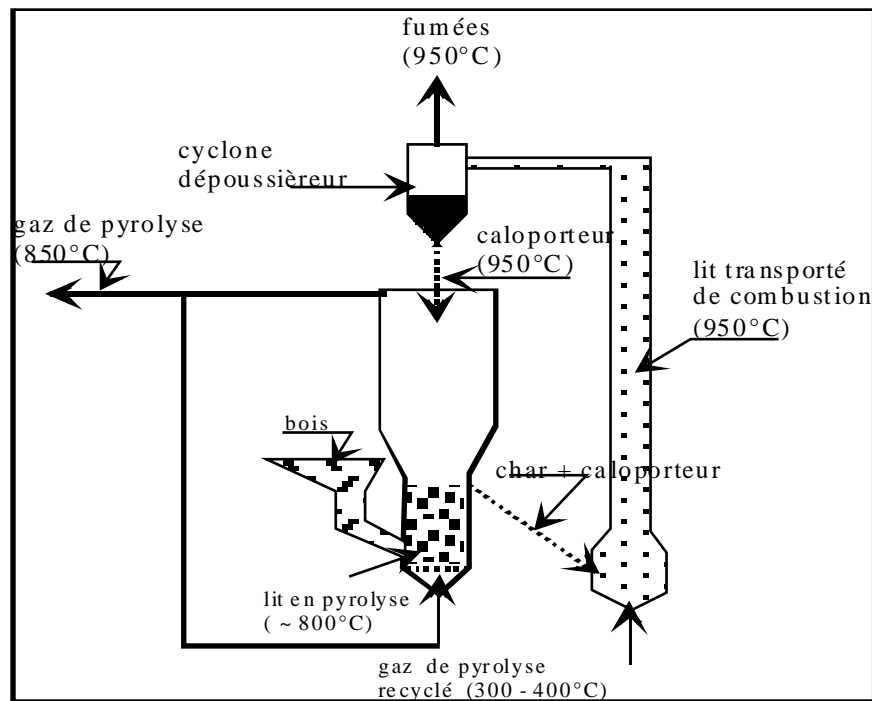
Gazéifieur à lit fluidisé circulant produisant un gaz à moyen PCI, traitant 30T/jour de déchets bois et de déchets urbains secs. Yokohama (1980)

Plus récemment, le procédé RENET (Güssing) reprend les mêmes principes

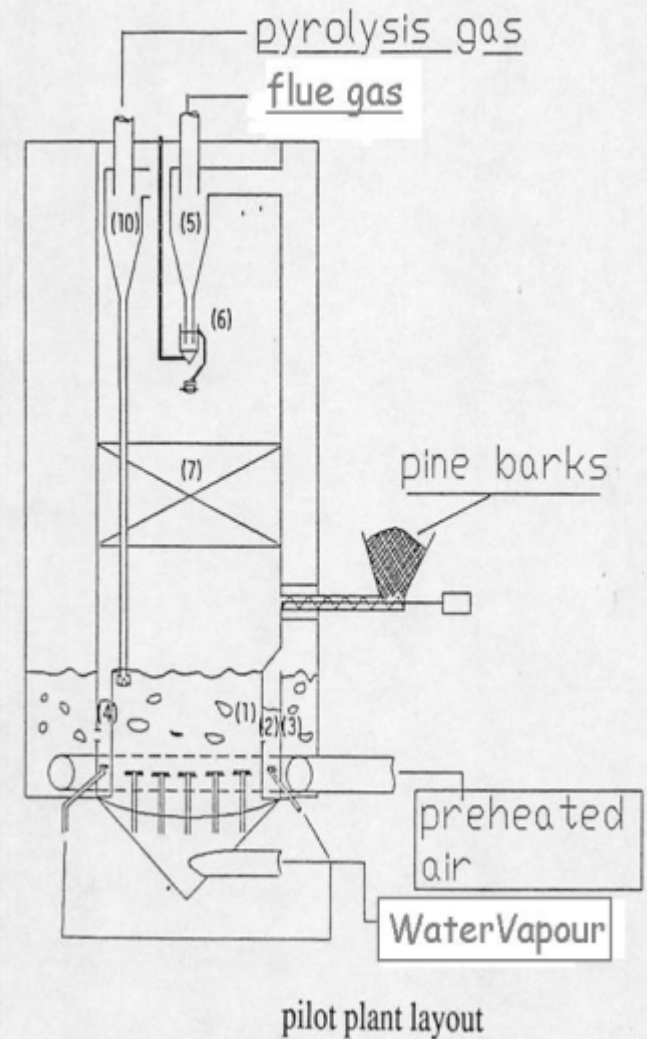
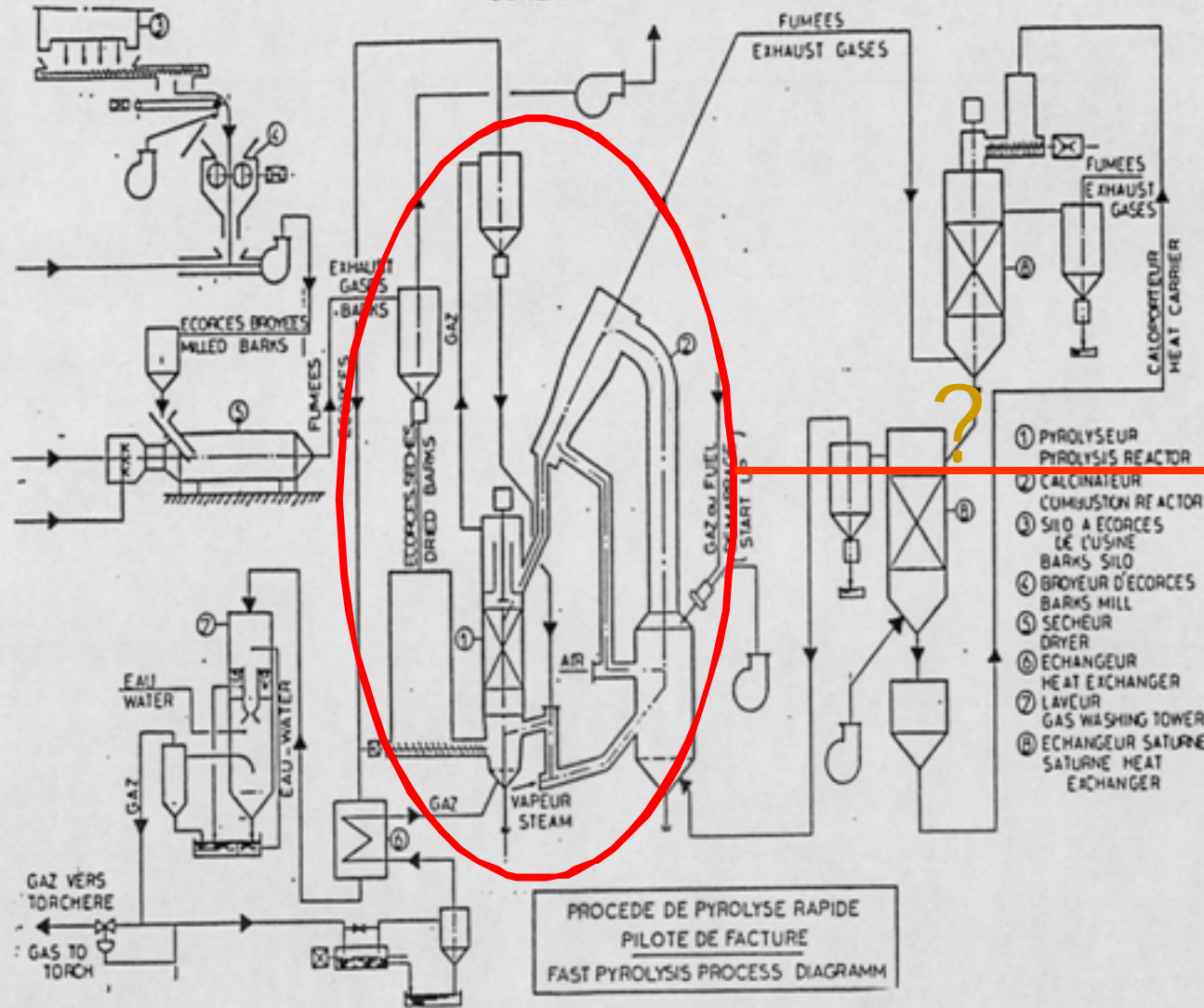
Le LERMaB avait une ancienne expérience en gazéification en CFB, jusqu'au stade pilote.

Un pilote de 500-1000 Kg/H d'écorces de pin maritime a fonctionné dans une usine Kraft en 1984/1985.

Puissance ~2 MW Gaz à moyen PCI produit (~16000 KJ/m³)



SCHEMA DE PROCEDURE DU PILOTE



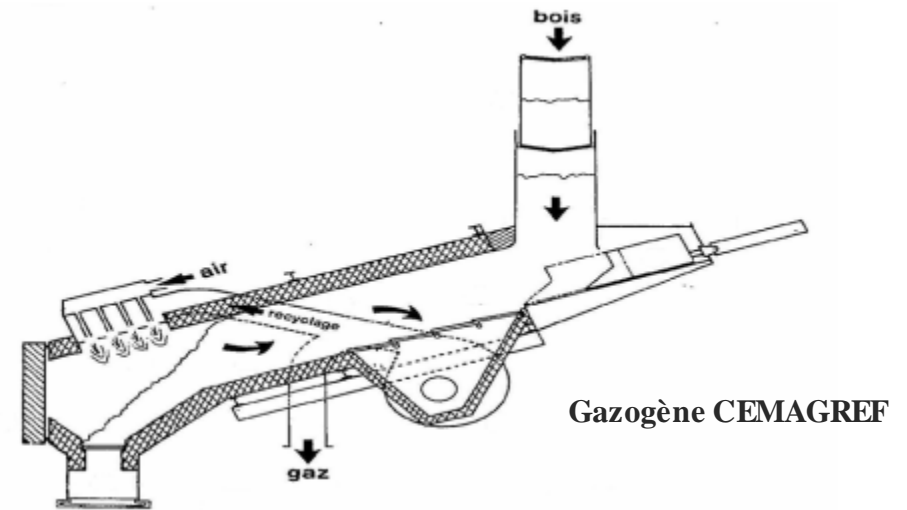
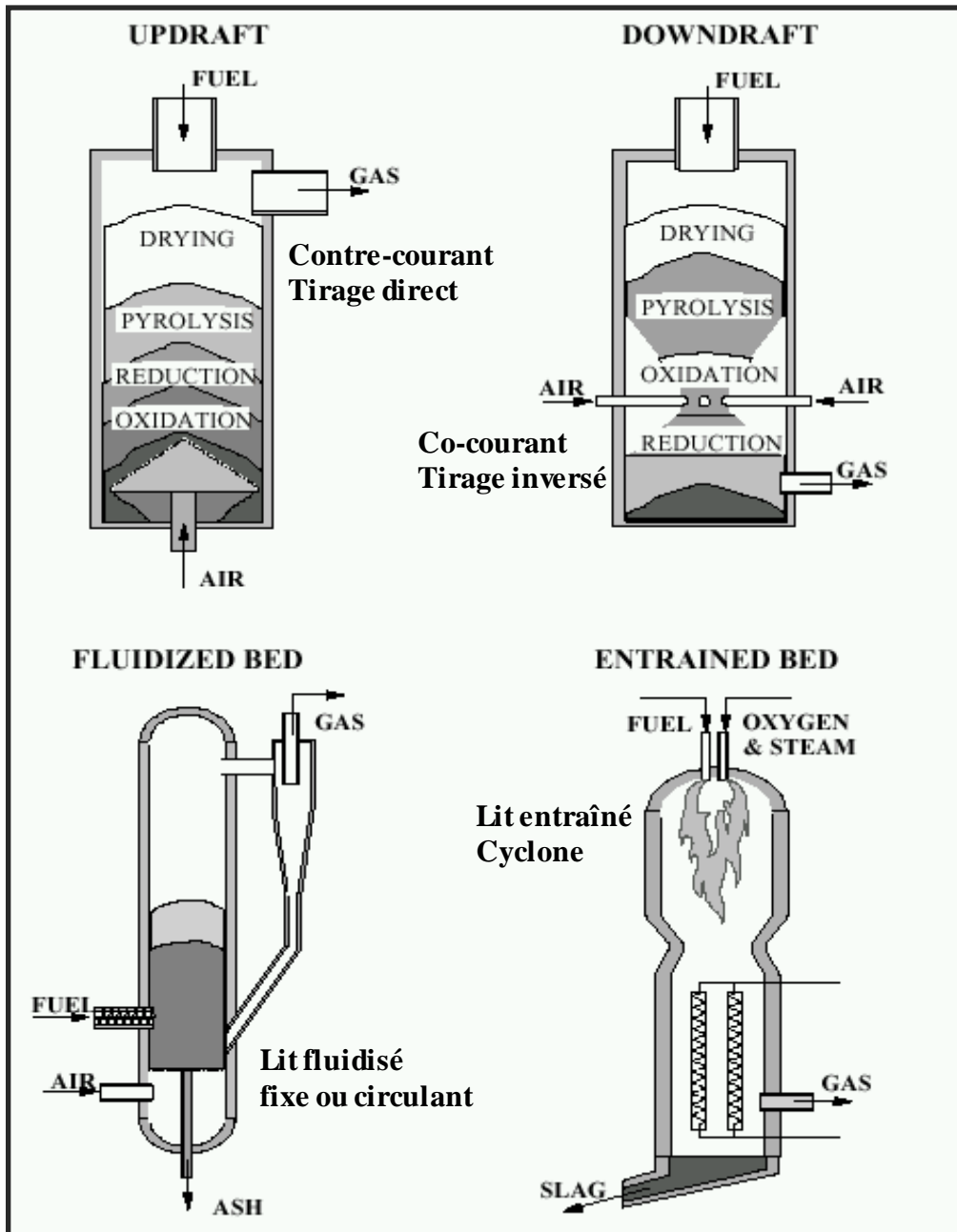
1. Bois source d'énergie et de produits chimiques

2. Historique

3. La Gazéification, Mécanismes et Procédés

4. Recherche

5. Conclusion



Principaux types de gazéificateurs

Lits fixes co ou contre-courant, inclinés, adaptés au Bois, faible capacité!

Lits fluidisés atmosphérique (< 50 MW) ou pressurisé (50 à 200 MW) pour la cogénération ou le "syngas"

Lits entraînés atmosphérique (> 220 MW) pour la cogénération ou le "syngas"

Principales caractéristiques des Gazéificateurs

	Lit fixe	Lit fluidisé	Lit entraîné
Température de réaction (°C)	500 à 1000	900 à 1000	900 à 1700
Temps de séjour de la biomasse	1 à 3 h	5 à 30 min	1 s
Réduction des goudrons	Mauvaise	Mauvaise	Bonne
Aptitude à gazéifier les biomasses à fort taux de cendres	Relativement mauvaise	Modérée	Bonne
Acceptation de fines	Relativement mauvaise	Modérée	Bonne

Principales réactions successives (réacteurs fixes) ou simultanées (grain: réacteurs fluidisés, transportés)

1. Séchage du Bois \rightarrow Bois sec + H₂O
2. Bois (Pyrolyse) \rightarrow C (Charbon) + Goudrons + Gaz (CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O)
3. $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ ($\Delta H_0 = -391,6 \text{ kJ mol}^{-1}$)
4. $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ ($\Delta H_0 = + 131,79 \text{ kJ mol}^{-1}$)
5. $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ($\Delta H_0 = + 179,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)
6. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ($\Delta H_0 = - 47,49 \text{ kJ mol}^{-1}$)
7. $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ ($\Delta H_0 = - 22 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Quand l'oxygène de l'air est utilisé, l'azote dilue le gaz produit (CO+H₂, CH₄)

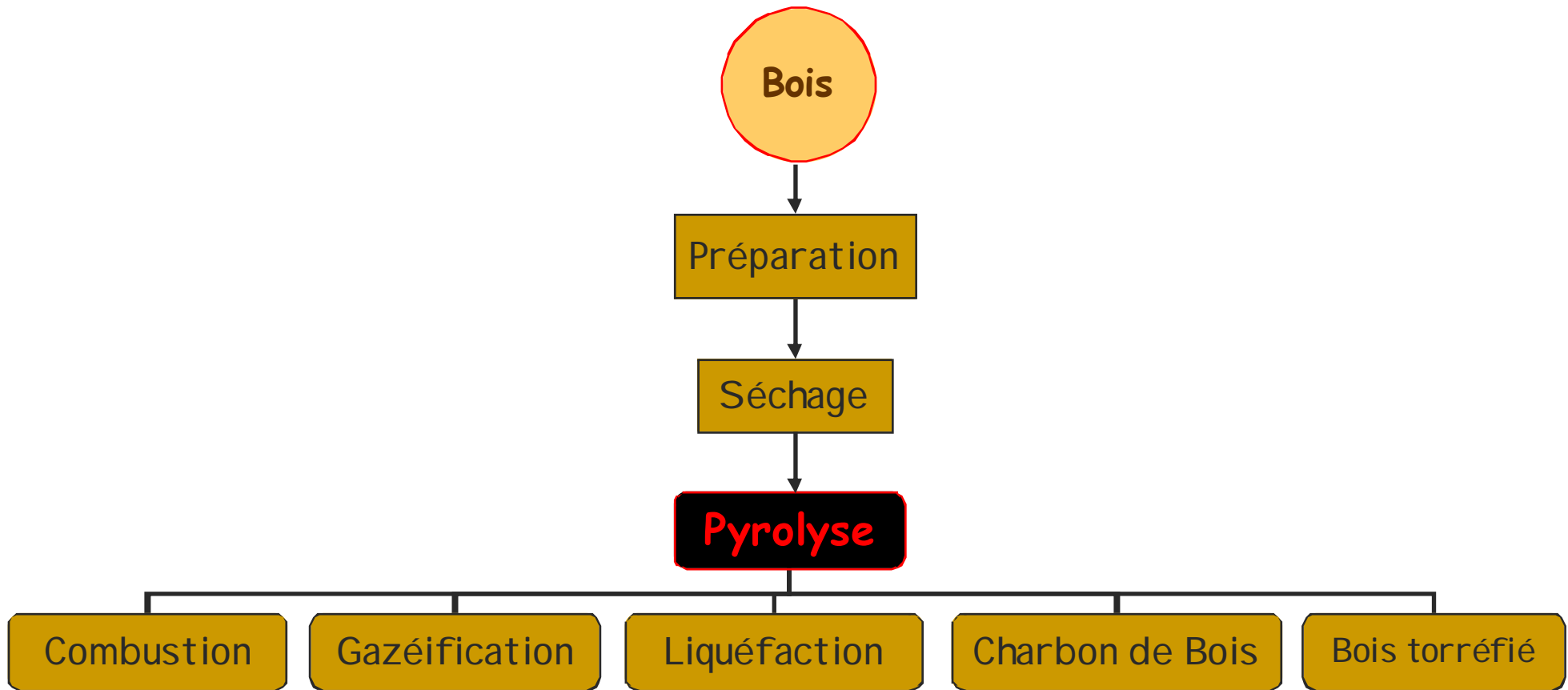
Flexibilité de la Gazéification

- **Gaz propre:** suppression des étapes séchage et pyrolyse, utilisation de charbon de bois, dans réacteurs fixes.
- **"Syngas":** \nearrow Temp. et \searrow Pression.
- **GNS (CH_4):** \searrow Temp. et \nearrow Pression.
- **"Syngas" ($\text{CO}+\text{H}_2$):** O_2 pur ou H_2O Vap., dans réacteurs industriels.
- **Gaz à moyen PCI:** supprimer l'étape de combustion, Par apport énergétique extérieur (électrique, bain de sel ou métal fondu).
- **Gaz à moyen PCI:** séparer pyrolyse/gazéification de la combustion donc lit fluidisé circulant. Dans ce cas, particules avec \nearrow S/V, gazéification par pyrolyse rapide.
- \nearrow H_2 : gazéifier avec H_2O vap.

Différence entre Gazéification à l'air et pyrolyse rapide

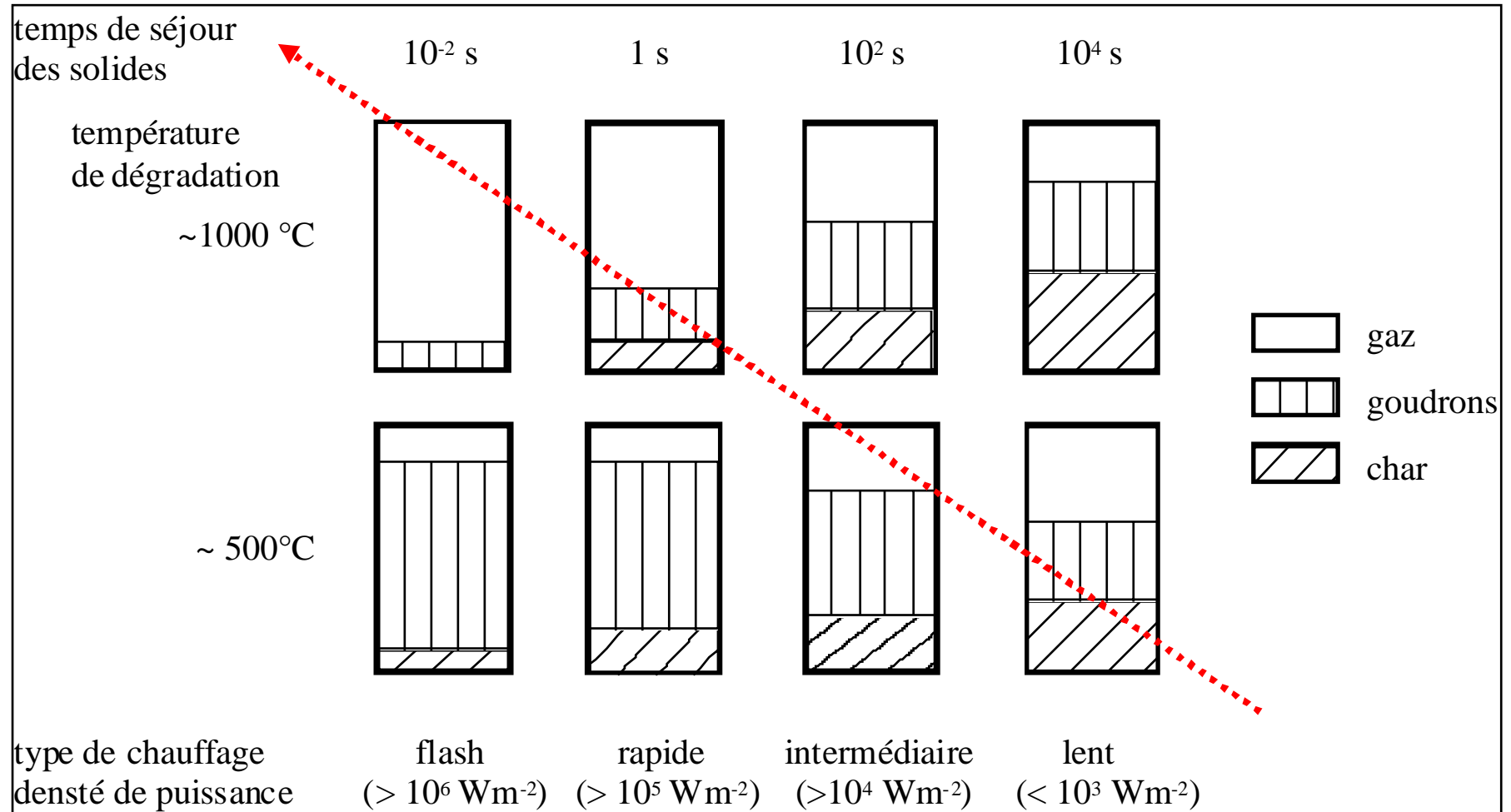
Composition du gaz en % volume	Gazéification à l'air	Pyrolyse rapide
CO	24%	48%
H ₂	20%	26%
CO ₂	12.5%	6.5%
CH ₄	3%	13%
Hydrocarbures insaturés	0%	6%
N ₂	40%	0%
PCI du gaz	5 MJ.m ⁻³	18 MJ.m ⁻³
Rendement énergétique (base bois sec)	70%	80%
Mode d'apport énergétique	interne	externe ou caloporteur

La pyrolyse est la réaction clé pour tous les Procédés thermo-chimiques

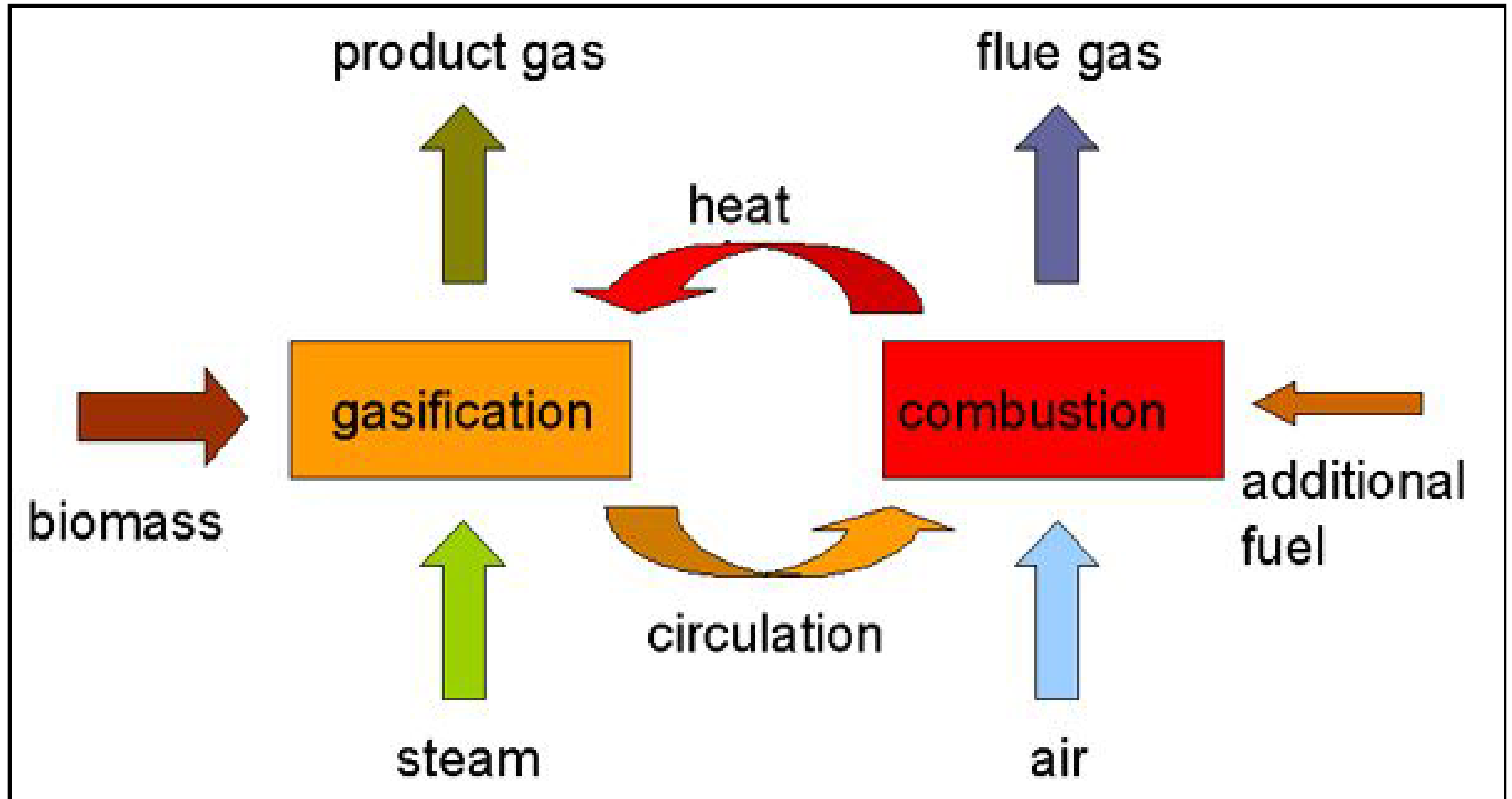


Flexibilité de la Pyrolyse

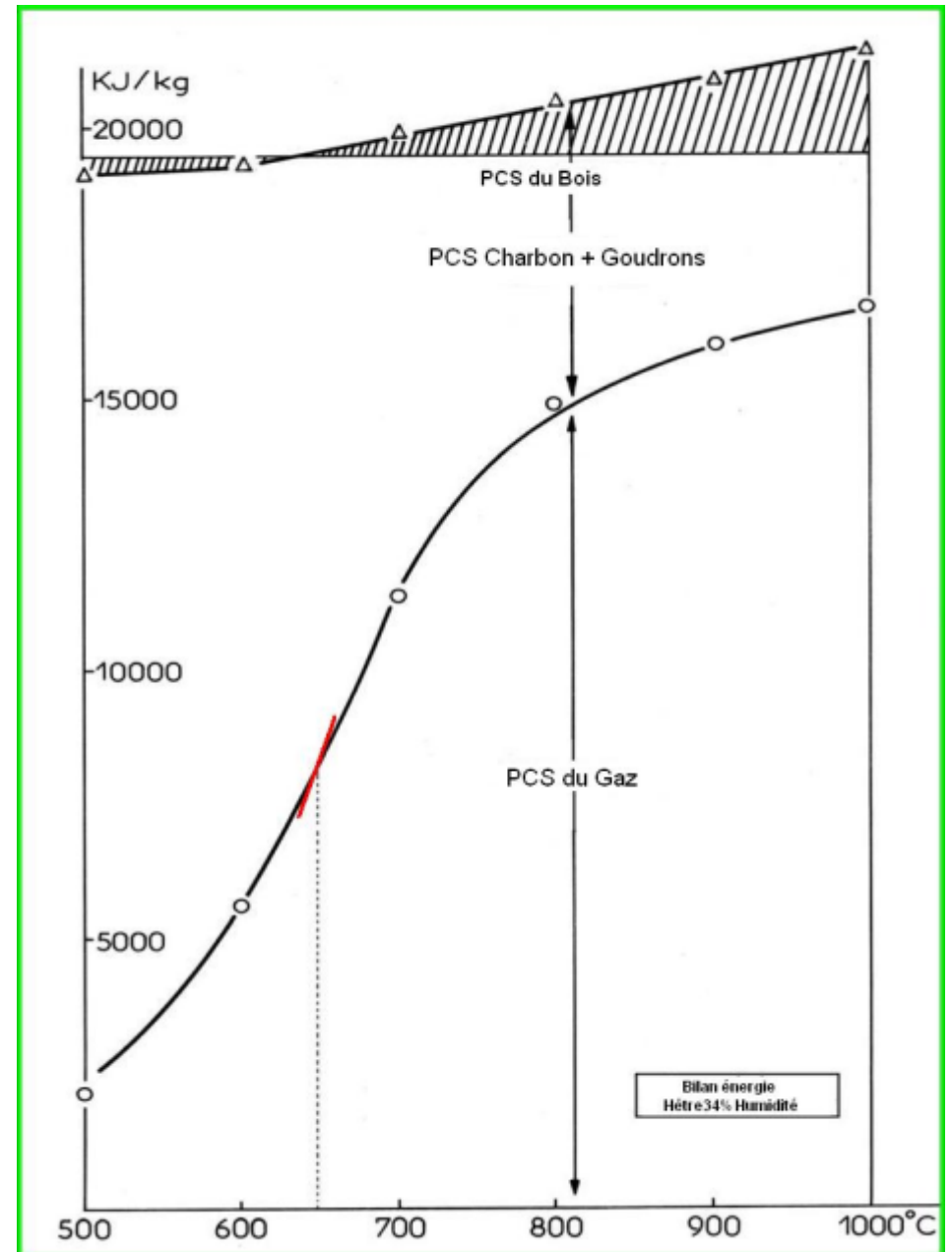
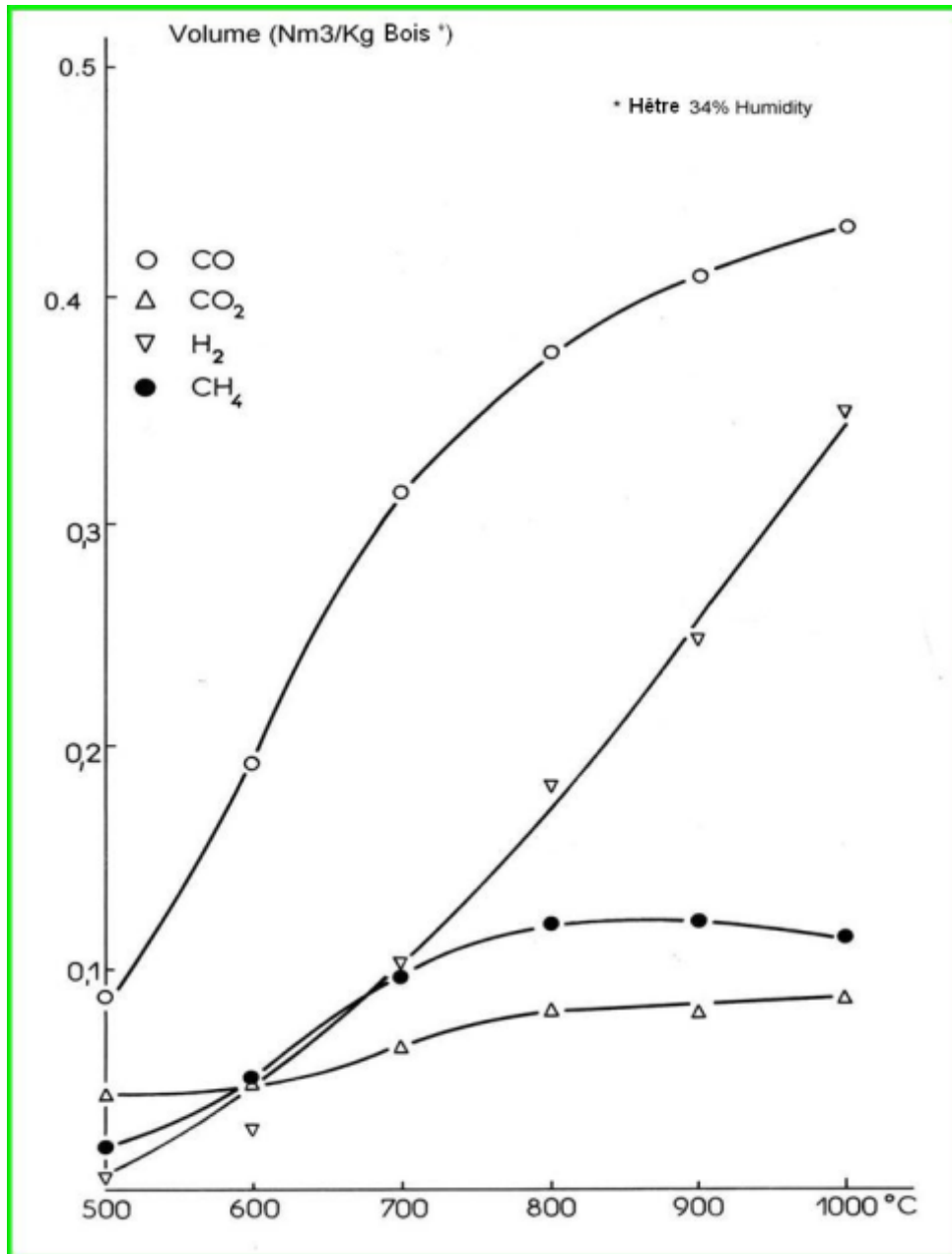
PAH



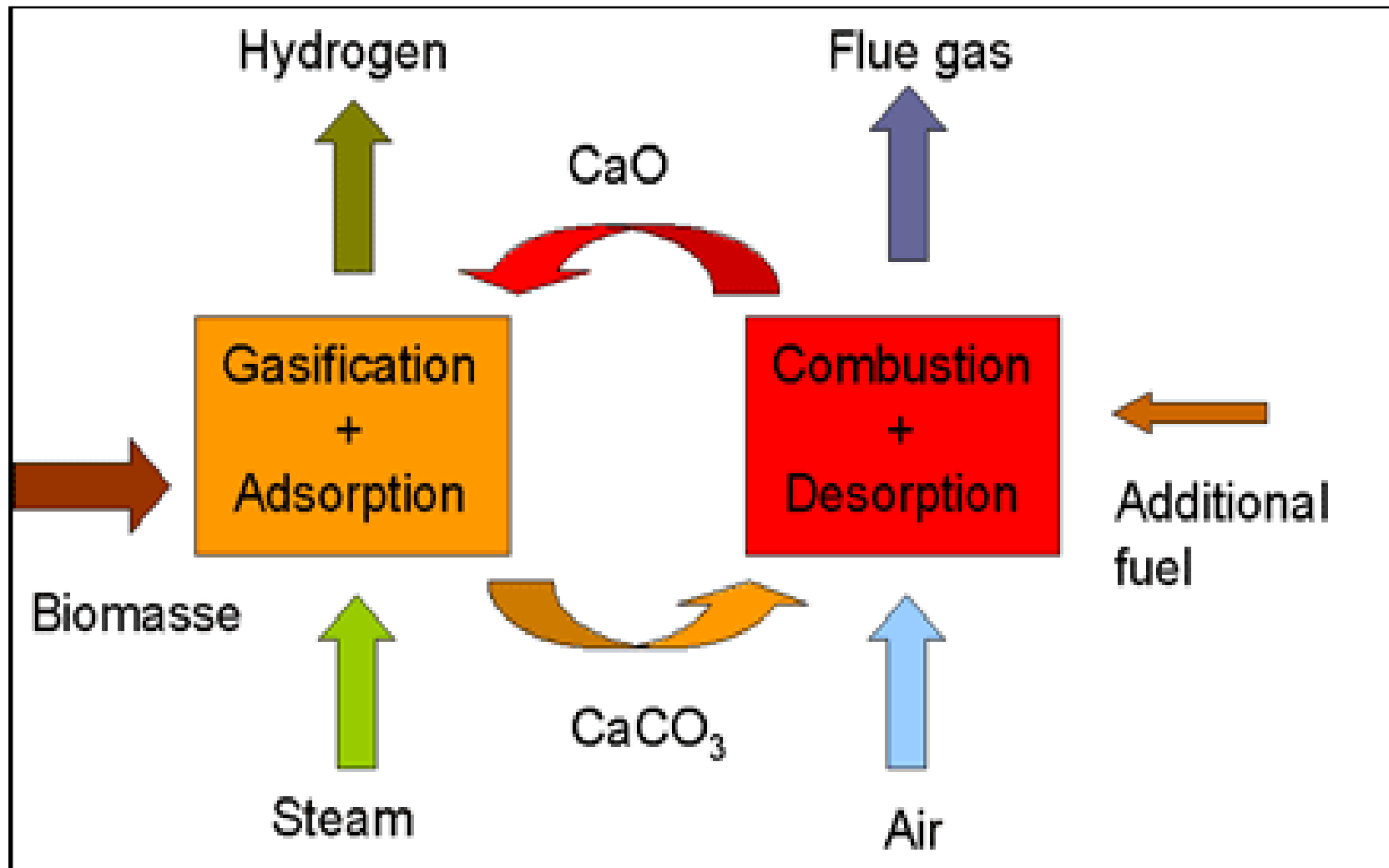
Lit fluidisé circulant (CFB)



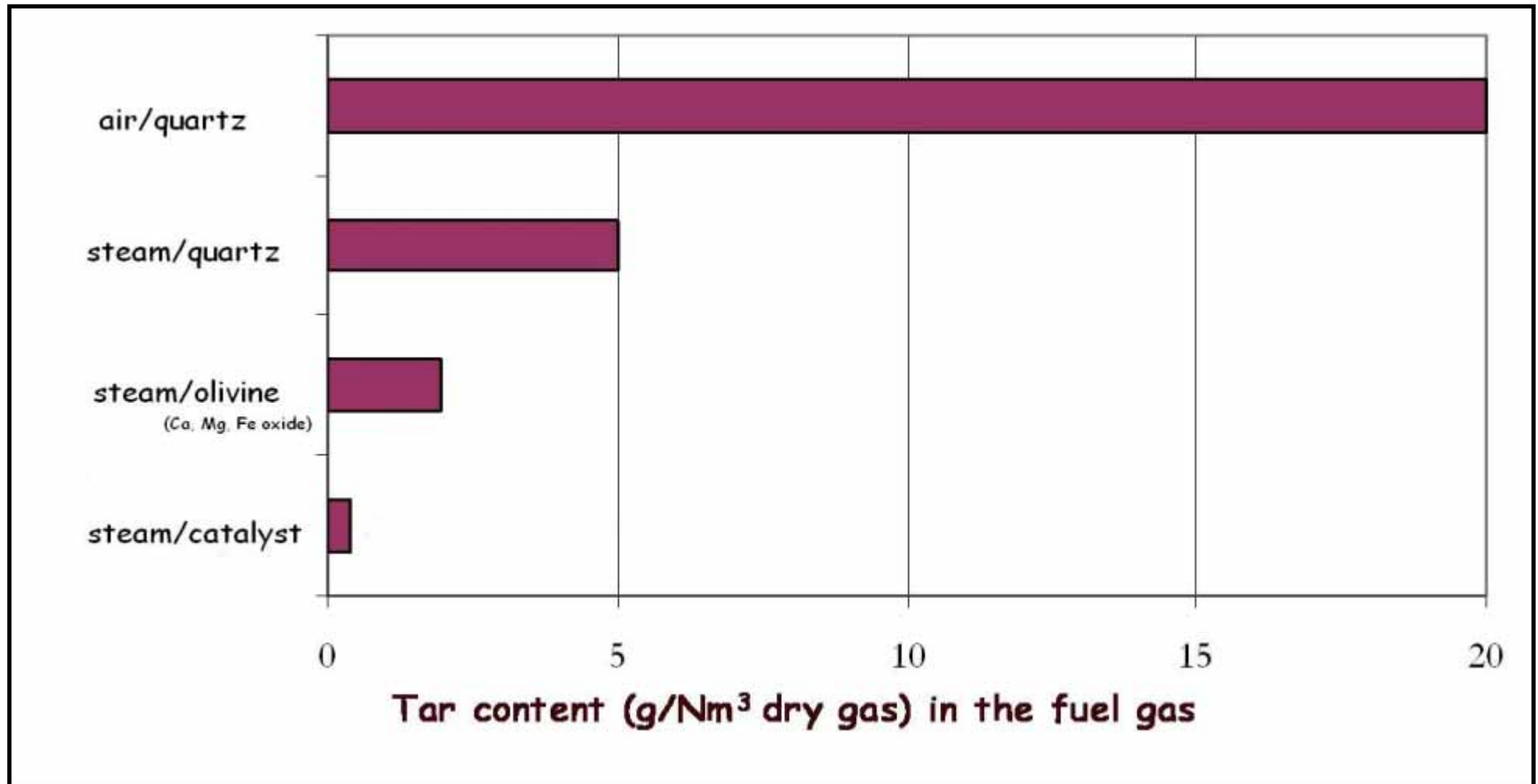
Bilans Matière et Énergie



Lit fluidisé circulant (CFB) avec absorbeur à CO₂

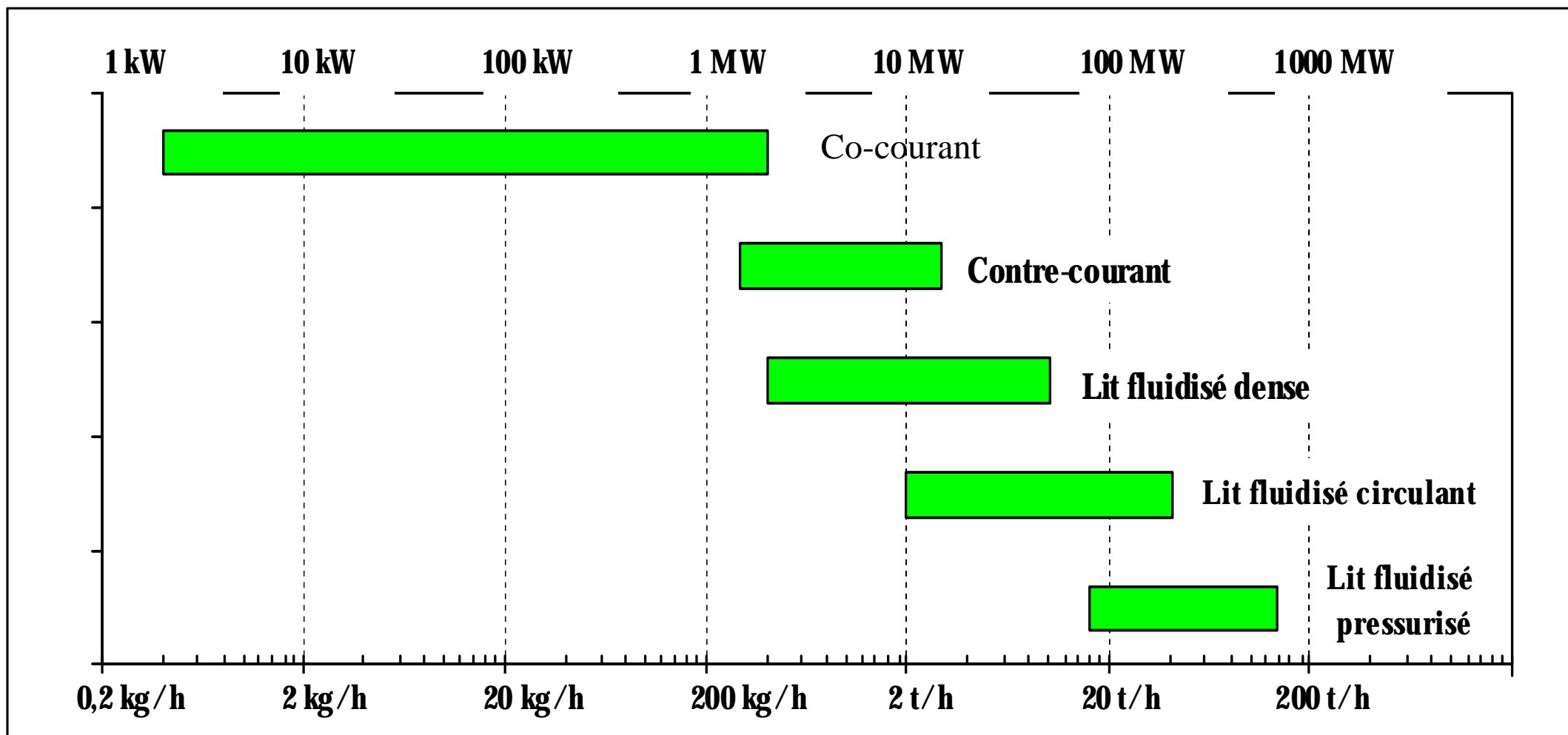


Traitement des Goudrons en "CFB"



Le Charbon de bois peut être également un catalyseur de craquage

Capacité optimale des gazéificateurs



1. Bois source d'énergie et de produits chimiques

2. Historique

3. La Gazéification, Mécanismes et Procédés

4. Recherche

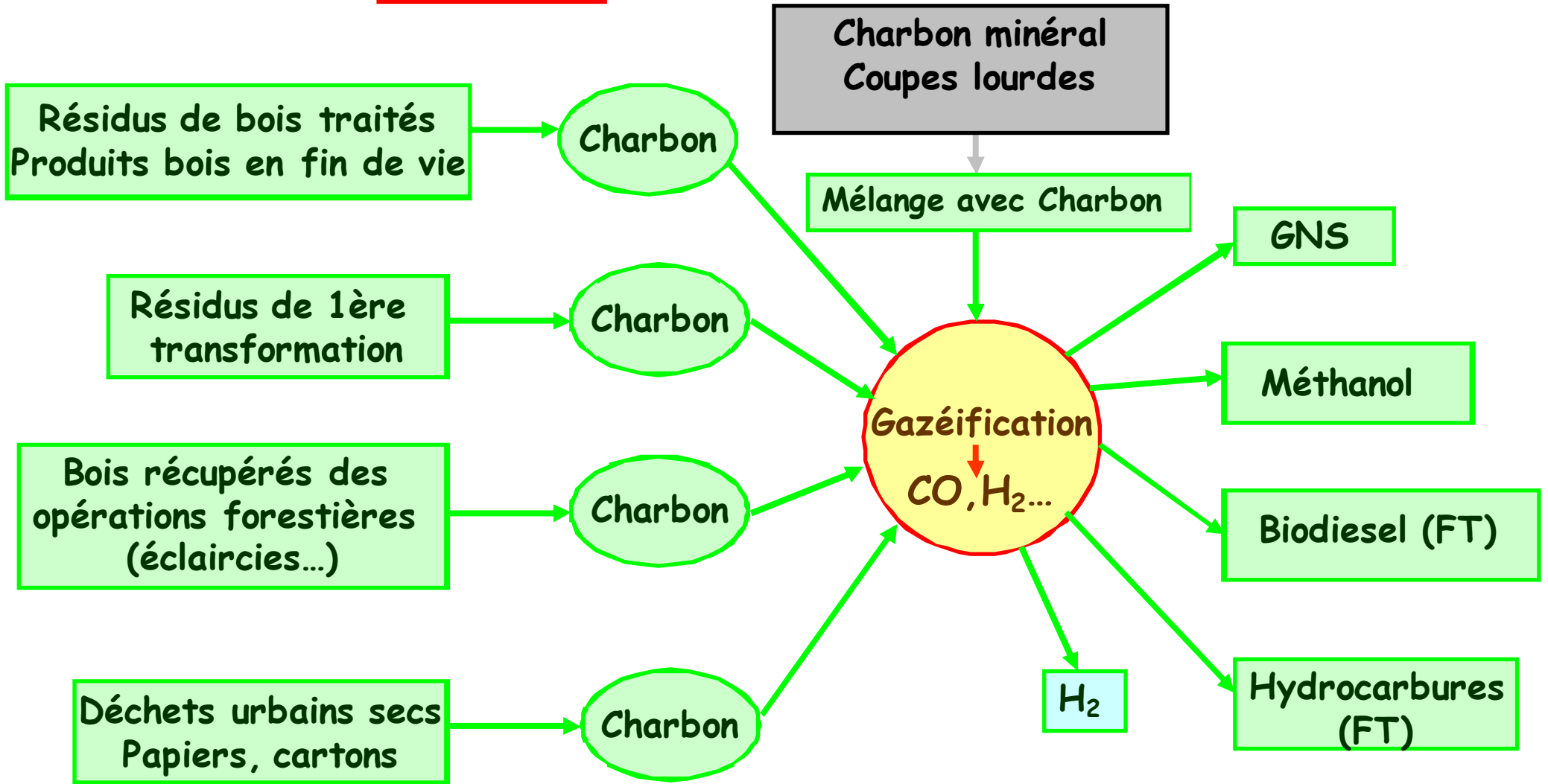
5. Conclusion

Développement de la recherche

- Bien exploiter la Littérature
- Logistique, collecte, séchage, stockage du bois et de la biomasse
- Valorisation complète de la Biomasse.
- Optimisation de la capacité des gazéificateurs, en fonction de l'objectif visé.
- Flexibilité de l'alimentation: Essais avec d'autres biomasses sèches; Utilisation de bois en fin de vie.
- Co-traitement de biomasses et d'autres sources de carbone fossile (charbon, résidus et coupes lourdes...)
- Adaptation des procédés à la disponibilité de la ressource. Plutôt transporter un produit à hte valeur ajoutée...que de l'eau!
- Compactage des procédés pour diminuer leur seuil de rentabilité. Procédés à lit entraîné, avec H₂O supercritique...

- Compactage des procédés pour diminuer leur seuil de rentabilité. Procédés à lit entraîné, avec H₂O supercritique...
- Sélectivité des procédés, traitement des effluents (aérosols, poussières...)
- Élimination des goudrons. Recherche de catalyseurs à faible rapport coût/performance.
- Rôle catalytique du charbon de Bois divisé.
- Compréhension des mécanismes de pyrolyse, étape limitante dans la gazéification.
- Production raisonnée de carburants liquides, d' H₂ (en valorisant le CO₂)
- Production de GNS, d'électricité (TAG)
- Bioraffinerie ou procédés décentralisés (*diviser pour mieux valoriser!!*)

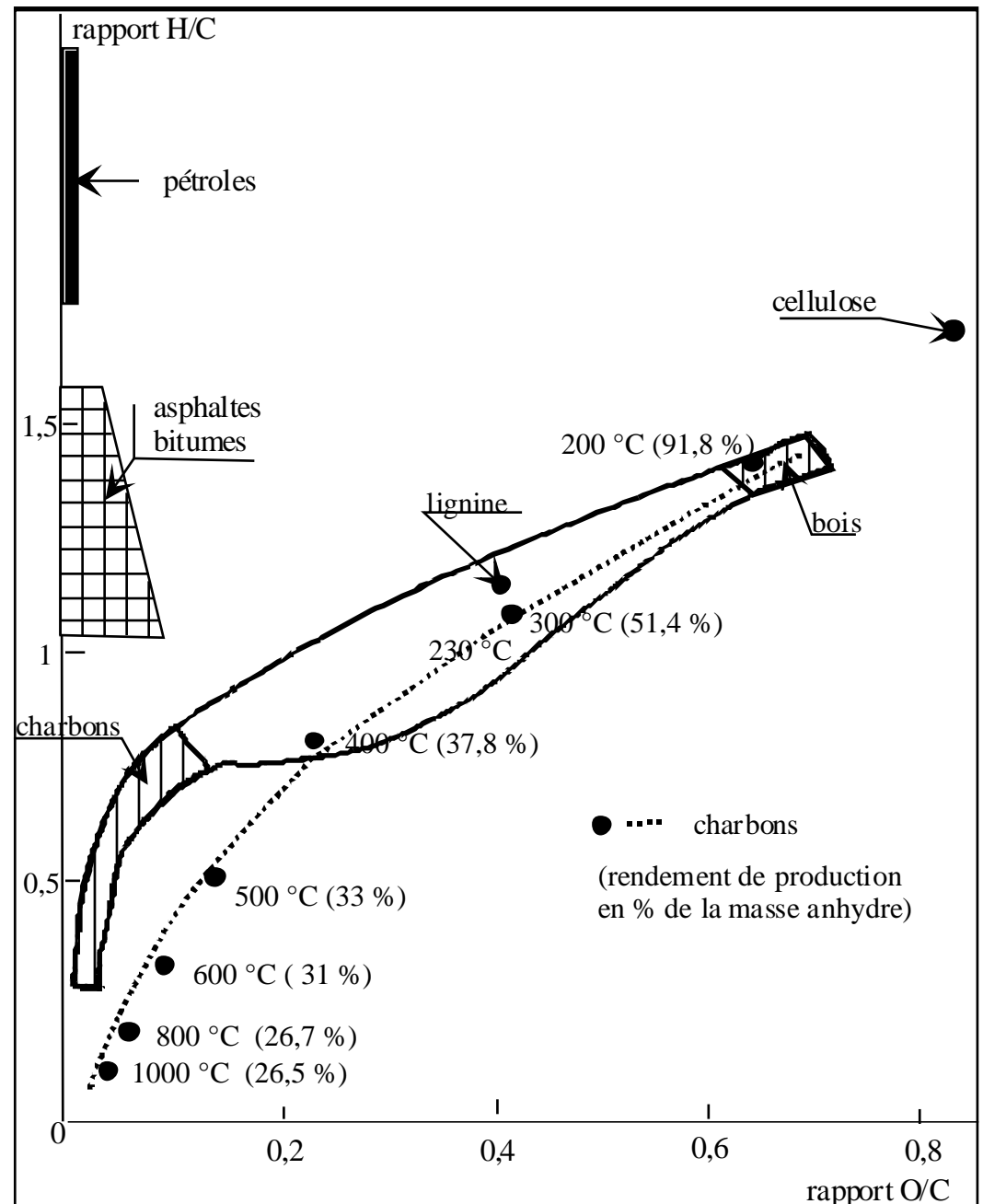
Pyrolyse



Le diagramme de Van KREVELEN donne la composition élémentaire et le rendement de la carbonisation en fonction de la température.

Il est donc possible de sélectionner les conditions opératoires pour avoir le même charbon (composition, porosité*) quelque soit la biomasse!

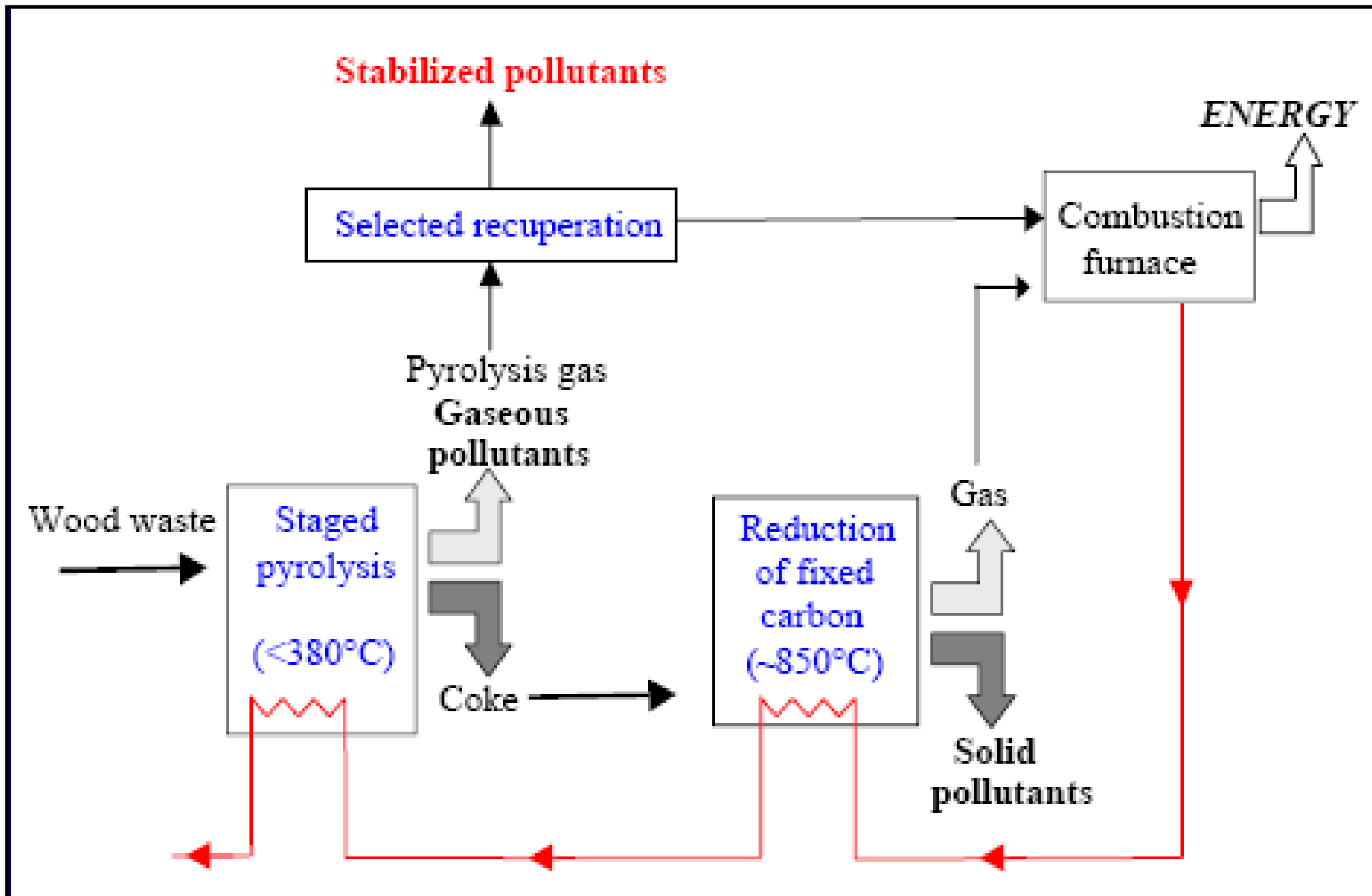
*La porosité (S/V) dépend de la vitesse de la vitesse de pyrolyse.



Pyrolyse étagée

- Si les résidus sont contaminés, on peut produire un charbon propre par Pyrolyse étagée.
- Des mesures d'ATG permettront de vérifier que la T° de décomposition du contaminant est différente de celle de la pyrolyse du Bois
- Première étape, élimination du contaminant
- Deuxième étape, pyrolyse du Bois
- Si le contaminant a une température de décomposition élevée, il est récupéré dans les cendres

Cf schéma suivant



1. Bois source d'énergie et de produits chimiques

2. Historique

3. La Gazéification, Mécanismes et Procédés

4. Recherche

5. Conclusion

La gazéification a encore de beaux jours devant elle, mais il ne faut pas oublier que:

- La ressource en bois n'est pas inépuisable.
- La valorisation énergétique est toujours la valorisation la moins économiquement rentable, vis à vis de toutes les autres (alimentation, chimie/pharmacie, papier, matériau, construction, ameublement...)
- Il faut donc essayer d'utiliser en premier lieu les sous-produits, ou déchets ou produits en fin de vie, pour la valorisation énergétique



Merci pour votre attention

