



**HAL**  
open science

# Valorisation de biomasse en vecteur énergétique par voie thermochimique solaire

Quentin Bellouard

► **To cite this version:**

Quentin Bellouard. Valorisation de biomasse en vecteur énergétique par voie thermochimique solaire . Génie des procédés. Université de Perpignan Via Domitia, 2017. Français. NNT: . tel-01657430

**HAL Id: tel-01657430**

**<https://hal.science/tel-01657430>**

Submitted on 6 Dec 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par  
**UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA**

Préparée au sein de l'école doctorale **Énergie et Environnement**  
Et des unités de recherche **CNRS-PROMES et CEA-LSHT**

Spécialité : Sciences de l'ingénieur

Présentée par **Quentin BELLOUARD**

**Valorisation de biomasse en vecteur énergétique  
par voie thermochimique solaire**

Soutenue le 10/11/2017 devant le jury composé de

M. Sylvain SALVADOR, Professeur, École des Mines d'Albi-Carmaux	Rapporteur
M. Yann ROGAUME, Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Anthony DUFOUR, Chargé de Recherche, Université de Lorraine	Examineur
Mme. Sylvie VALIN, Ingénieur de recherche, CEA-Grenoble	Examinatrice
M. Bruno GAGNEPAIN, Ingénieur, ADEME	Invité
M. Stéphane ABANADES, Directeur de recherche, CNRS-PROMES	Directeur de thèse
M. Sylvain RODAT, Ingénieur de recherche, CEA-INES	Encadrant de thèse





Ces trois années de travail furent l'occasion de nombreuses rencontres sur les plans professionnel et personnel qui sont autant de personnes qu'il me faut remercier aujourd'hui pour m'avoir permis d'arriver au terme de cette thèse.

Merci tout d'abord à Stéphane, Sylvain et Nathalie, porteurs de ce projet qui ont su me guider et me conseiller tout du long et sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Merci à mes collègues de l'INES, d'Odeillo et de Grenoble qui, au gré de mes pérégrinations scientifiques, m'ont toujours accueilli chaleureusement et permis de travailler dans les meilleures conditions qui soient. Merci tout spécialement aux équipes de thésards du LSHT et de PROMES et aux membres d'Ap'INES pour les bons moments passés à vos côtés.

Merci à ma coloc de m'avoir supporté pendant ces six longs mois de rédaction (et après !).

Enfin, merci à ma famille et mes amis pour les moments de déconnexion sans lesquels mon cerveau n'aurait jamais tenu le coup

Nomenclature .....	IV
Liste des figures .....	VIII
Liste des tableaux .....	XV
<b>Introduction</b> .....	1
<b>I Chapitre 1 Contexte</b> .....	5
<b>Introduction</b> .....	6
<b>I.1 Ressources énergétiques</b> .....	6
<b>I.1.1 L'énergie solaire</b> .....	6
<b>I.1.2 La biomasse bois</b> .....	12
<b>I.2 Conversion thermochimique de la biomasse</b> .....	16
<b>I.2.1 Les différentes étapes de la conversion</b> .....	17
<b>I.2.2 La pyrolyse de la biomasse</b> .....	18
<b>I.2.3 La gazéification du char</b> .....	20
<b>I.2.4 Les réactions en phase gaz</b> .....	21
<b>I.3 État de l'art de la gazéification de biomasse</b> .....	23
<b>I.3.1 Technologies conventionnelles de conversion de la biomasse</b> .....	23
<b>I.3.2 Technologies solaires de conversion de la biomasse</b> .....	29
<b>I.3.3 Gazéification en boucle chimique</b> .....	46
<b>Conclusion et méthodologie</b> .....	48
<b>II Chapitre 2</b> .....	51
<b>Équilibres thermodynamiques et expériences en réacteur batch</b> .....	51
<b>Introduction</b> .....	52
<b>II.1 Étude théorique des équilibres thermodynamiques</b> .....	53
<b>II.1.1 Principe de minimisation de l'enthalpie libre</b> .....	53
<b>II.1.2 Gazéification à l'eau</b> .....	53
<b>II.1.3 Gazéification au dioxyde de carbone</b> .....	56
<b>II.1.4 Gazéification avec oxyde de fer</b> .....	58
<b>II.2 Dispositif expérimental PYRATES</b> .....	63
<b>II.2.1 Fonctionnement général</b> .....	63
<b>II.2.2 Gazéification avec oxyde de fer</b> .....	66
<b>II.2.3 Comparaison des différents oxydants</b> .....	74
<b>Conclusion</b> .....	81
<b>III Chapitre 3</b> .....	83
<b>Évaluation des performances d'un réacteur solaire tubulaire</b> .....	83

---

<b>Introduction</b> .....	84
<b>III.1 Dispositif expérimental</b> .....	84
<b>III.1.1 Fonctionnement général</b> .....	84
<b>III.1.2 Différents types de charge</b> .....	86
<b>III.1.3 Injection des réactifs et de l'argon (gaz vecteur)</b> .....	87
<b>III.1.4 Apport de chaleur et isolation</b> .....	89
<b>III.1.5 Gestion des condensables</b> .....	90
<b>III.1.6 Appareils de mesure</b> .....	90
<b>III.2 Protocole expérimental</b> .....	93
<b>III.2.1 Préparation</b> .....	94
<b>III.2.2 Conduite et fin des essais</b> .....	94
<b>III.3 Résultats et discussion</b> .....	96
<b>III.3.1 Reproductibilité des résultats</b> .....	96
<b>III.3.2 Influence de la température</b> .....	99
<b>III.3.3 Influence du type d'oxydant</b> .....	103
<b>III.3.4 Injection d'oxydant en différé</b> .....	104
<b>III.3.5 Comparaison des différents types de biomasse</b> .....	107
<b>III.3.6 Influence du débit d'oxydant</b> .....	108
<b>III.3.7 Essais en continu</b> .....	111
<b>Conclusion</b> .....	118
<b>IV Chapitre 4</b> .....	121
<b>Développement d'un réacteur solaire à jet et étude expérimentale</b> .....	121
<b>Introduction</b> .....	122
<b>IV.1 Conception et fabrication du réacteur REACSOL</b> .....	123
<b>IV.1.1 Concept original</b> .....	123
<b>IV.1.2 Géométrie et dimensions</b> .....	125
<b>IV.1.3 Fonctionnement du réacteur</b> .....	126
<b>IV.1.4 Choix des matériaux</b> .....	129
<b>IV.2 Dispositif expérimental REACSOL</b> .....	134
<b>IV.2.1 Différents types de charge</b> .....	135
<b>IV.2.2 Injection des réactifs</b> .....	136
<b>IV.2.3 Apport de chaleur et refroidissement</b> .....	138
<b>IV.2.4 Métrologie</b> .....	140
<b>IV.3 Protocole expérimental</b> .....	142
<b>IV.3.1 Préparation</b> .....	142

---

IV.3.2	Mise en température.....	143
IV.3.3	Conduite et fin des essais.....	145
IV.4	Résultats et exploitation .....	146
IV.4.1	Indicateurs de performances .....	148
IV.4.2	Influence de la température.....	151
IV.4.3	Influence de la de l'essence de bois et de la granulométrie.....	156
IV.4.4	Influence de l'oxydant et de la stœchiométrie.....	158
IV.4.5	Essais avec injection différée de l'oxydant.....	165
IV.4.6	Variation du débit d'injection de biomasse.....	170
IV.4.7	Ensoleillement direct et indirect.....	172
IV.4.8	Essais longue durée en continu.....	175
	Conclusion.....	184
V	Chapitre 5 Simulation thermique du réacteur solaire à jet .....	187
	Introduction .....	188
V.1	Simulation thermique 2D.....	188
V.1.1	Modèle 2D .....	188
V.1.2	Nombres adimensionnels .....	192
V.1.3	Équations et modèles physiques.....	194
V.1.4	Maillage .....	195
V.1.5	Calculs et Résultats .....	198
V.2	Simulation thermique 3D.....	205
V.2.1	Modèle 3D .....	205
V.2.2	Équations et modèles physiques.....	208
V.2.3	Maillage .....	208
V.2.4	Calculs et résultats .....	209
	Conclusion.....	214
	Conclusion et perspectives .....	215
	Références .....	221
	Annexes.....	231
	Annexe A : Liste des essais de la campagne expérimentale sur le réacteur tubulaire .....	232
	Annexe B : plan du réacteur REACSOL.....	234
	Annexe C : capacités thermiques .....	248

## Nomenclature

### Acronymes

CLG: Chemical Looping Gasification

CGE: Cold Gas Efficiency (voir II.2.3.1, Eq. II.7)

DNI : Direct Normal Irradiance (W/m<sup>2</sup>)

PCI : Pouvoir calorifique inférieur [J/g]

### Lettres latines

$a$  : Coefficient d'absorption [m<sup>-1</sup>]

$A$  : Angle d'incidence du rayonnement avec la surface focale [-]

$\vec{A}_i$  : Vecteur normal au côté d'une cellule (2D) ou à la face d'une cellule (3D)

$B$  : Taux de bouclage du bilan de matière [%]

$\vec{c}_i$  : Vecteur allant du barycentre d'une cellule au barycentre d'une cellule adjacente

$C_{p,i}$  : Capacité thermique massique de l'espèce chimique  $i$  [J/kg .K]

$D_{total\ gaz}$  : Débit total de gaz en sortie du réacteur (gaz de synthèse + argon) [m<sup>3</sup>/s]

$\vec{e}_i$  : Vecteur allant du barycentre d'une cellule au milieu d'un de ses côtés

$E$  : Energie totale par unité de masse [J/kg]

$E_{solaire}$  : Énergie totale reçue par le réacteur au cours de l'essai considéré [J]

$\vec{f}_i$  : Vecteur allant du barycentre de la cellule au centre d'une facette

$F_s$  : Flux surfacique [kW/m<sup>2</sup> ou soleil]

$Gr$  : Nombre de Grashof [-]

$I$  : Irradiance [W/m<sup>2</sup>]

$k$  : Énergie cinétique turbulente [J]

$K_{eff}$  : Conductivité thermique effective [W/m.K]

$L$  : Longueur caractéristique [m]

$m$  : Masse [kg]

## Nomenclature

---

$m_{biomasse}$  : Masse totale de biomasse injectée lors de l'essai considéré [g]

$m_{C_{biomasse}}$  : Masse de carbone contenue dans la biomasse initiale [g]

$m_{C_i}$  : Masse de carbone contenu dans l'espèce gazeuse  $i$  contenu dans le gaz de synthèse produit [g]

$m_{C_{CO_2,oxydant}}$  : Masse de carbone contenue dans le  $CO_2$  injecté comme oxydant [g]

$m_{C_{CO_2,syngaz}}$  : Masse de carbone contenue dans le  $CO_2$  contenu dans le gaz de synthèse produit [g]

$m_{C_{syngaz}}$  : Masse de carbone totale contenue dans le gaz de synthèse produit [g]

$m_{condensables}$  : Masse totale de condensable pesée à la fin de l'essai considéré [g]

$m_{oxydant}$  : Masse totale d'oxydant injecté lors de l'essai considéré [g]

$m_{résidus}$  : Masse totale de char et de biomasse non gazéifié récupérés dans le réacteur et la trémie à la fin de l'essai considéré [g]

$m_{syngaz}$  : Masse totale de gaz de synthèse produite lors de l'essai considéré [g]

$M$  : Masse molaire [kg/mol]

$n$  : Indice de réfraction

$n_i$  : Débit molaire de l'espèce chimique  $i$  [mol/s]

$n_{petcoke}$  : Débit molaire de coke de pétrole [mol/s]

$ort$  : Orthogonalité de la face d'une cellule [-]

$p$  : Pression thermodynamique [Pa]

$p_{cavité}$  : Pression absolue des gaz dans la cavité du réacteur [Pa]

$p_{sortie}$  : Pression absolue des gaz en sortie du réacteur [Pa]

$P_{chauffe}$  : Puissance nécessaire au chauffage des réactifs et de l'argon [W]

$P_{solaire}$  : Puissance solaire reçue par le récepteur ou le réacteur [W]

$P_{réaction}$  : Puissance nécessaire à la réaction (enthalpie de réaction) [W]

$PCI_{biomasse}$  : Pouvoir calorifique inférieur de la biomasse injectée [J/g]

$PCI_{syngaz}$  : Pouvoir calorifique inférieur du gaz de synthèse produit [J/g]

$\vec{r}$  : Vecteur de position spatial

$R$  : Constante universelle des gaz parfaits ;  $R = 8,3144621 \text{ J/mol.K}$

$Re$  : Nombre de Reynolds [-]

$\vec{s}$  : Vecteur de propagation de l'irradiance

$\vec{s}'$  : Vecteur de propagation des rayons diffus

$S_{focal}$  : Surface focale [m<sup>2</sup>]

$S_h$  : Terme source énergétique [W/m<sup>3</sup>]

$Skw$  : Inclinaison d'une cellule d'un maillage [-]

$t_s$  : Temps de séjour des gaz dans la zone chaude [s]

$T$  : Température [K]

$T_c$  : Température de la source chaude d'une machine de Carnot [K]

$T_{cavité}$  : Température dans la cavité du réacteur [K]

$T_f$  : Température de la source froide d'une machine de Carnot [K]

$T_{sortie}$  : Température des gaz en sortie du réacteur [K]

$T_{zone\ chaude}$  : Température des gaz dans la zone chaude du réacteur [K]

$u$  : Vitesse [m/s]

$u_i, u_j$  : ième et jème composante du champs de vitesse

$u_i'$  : Fluctuation du champ de vitesse par rapport à la moyenne  $\bar{u}_i$

$V_{cavité}$  : Volume de la cavité du réacteur [m<sup>3</sup>]

$V_{zone\ chaude}$  : Volume de la zone chaude du réacteur [m<sup>3</sup>]

$x_i$  : Fraction molaire du gaz i dans le mélange [%]

$X_C$  : Taux de conversion du carbone [%]

$X_{petcoke}$  : Taux de conversion du coke de pétrole [%]

$y_i$  : Coordonnées de la composante  $V_i$  du champ de vitesse ;  $y_i = (y_1, y_2, y_3)$

## **Lettres grecques**

$\beta$  : Coefficient de dilatation [K<sup>-1</sup>]

$\delta_{ij}$  : Symbole de Kronecker, égal à 1 si  $i = j$  et 0 sinon

$\Delta H_{petcoke}^0$  : Enthalpie standard de réaction du coke de pétrole par mole de C [J/mol]

$\Delta H_R$  : Enthalpie de réaction de la réaction de gazéification [J/mol]

$\Delta T$  : Différence de température [K]

$\varepsilon$  : Taux de dissipation turbulente [J/kg.s]

$\eta_{absorption}$  : Rendement d'absorption [%]

$\eta_C$  : Taux de conversion de l'énergie solaire [%]

## Nomenclature

---

$\eta_{carnot}$  : Rendement de Carnot [%]

$\eta_e$  : Rendement énergétique d'un réacteur solaire [%]

$\theta_e$  : Angle d'une cellule parfaite (carré ou triangle équilatéral ; 90° ou 60°) [°]

$\theta_{max}$  : Plus grand angle d'une cellule [°]

$\theta_{min}$  : Plus petit angle d'une cellule [°]

$\mu$  : Viscosité dynamique [Pa.s]

$\mu_t$  : Viscosité dynamique turbulente [Pa.s]

$\nu$  : Viscosité cinématique [m<sup>2</sup>/s]

$\rho$  : Masse volumique [kg/m<sup>3</sup>]

$\sigma$  : Constante de Stefan-Boltzmann ;  $\sigma = 5,670373 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

$\sigma_s$  : Coefficient de diffusion [m<sup>-1</sup>]

$\Omega$  : Angle solide [sr]

## Liste des figures

<i>Figure 1: Centrale CSP cylindro-parabolique Andasol, Espagne (150MWe)</i> .....	8
<i>Figure 2 : Centrale CSP à miroirs de Fresnel Alsolen, France (500 kWth, ©Alsolen)</i> .....	9
<i>Figure 3: Centrale à tour Ivanpah, États-Unis (392 MWe avec 3 tours)</i> .....	9
<i>Figure 4 : Système Dish-Stirling CNRS-PROMES, (10 kW)</i> .....	10
<i>Figure 5 : Variation du rendement exergetique maximum atteignable par un réacteur solaire en fonction de la température de la cavité et de plusieurs taux de concentration du flux solaire (1000,5000, 10000, 20000 et 40000).</i> .....	11
<i>Figure 6: Vue en coupe d'un tronc d'arbre avec de l'intérieur vers l'extérieur : moelle (1), duramen (2), aubier (3), cambium (4), liber (5), suber (6)</i> .....	12
<i>Figure 7 : Vue microscopique de la structure du bois de hêtre selon trois plans de coupe : (1) radial, (2) tangentiel et (3) transversal. D'après (Schoch et al., 2004)</i> .....	13
<i>Figure 8 : Structure type d'une paroi cellulaire végétale</i> .....	13
<i>Figure 9:Processus de conversion thermochimique de la biomasse</i> .....	17
<i>Figure 10 : Description phénoménologique et schématique de la pyrolyse (Gauthier, 2013)</i>	19
<i>Figure 11: Répartition des produits de pyrolyse sous différentes conditions(Gauthier, 2013). D'après (Deglise and Donnot, 2004; Dufour, 2013).</i> .....	20
<i>Figure 12 : Évolution de la composition à l'équilibre thermodynamique du gaz de synthèse lors de la gazéification de bois à l'eau en fonction de la température (C6H9O4 + 2H2O)</i> .....	22
<i>Figure 13 : Schéma de principe des réacteurs à lit fixe à tirage ascendant a) et tirage descendant b). (Tagutchou, 2008)</i> .....	23
<i>Figure 14: Schéma de principe des différents types de réacteur à lit fluidisé (NNFCC project 09/008, n.d.). a) lit fluidisé bouillonnant ; b) Lit fluidisé à recirculation ; c) Lit fluidisé double</i> .....	25
<i>Figure 15: Vue du système de vis de pyrolyse de la société ETIA</i> .....	26
<i>Figure 16: Schéma de principe d'un réacteur à flux entraîné (NNFCC project 09/008, n.d.)</i>	27
<i>Figure 17: Schéma de principe d'un réacteur à jet (Mathur and Gishler, 1955)</i> .....	28
<i>Figure 18:Schéma de principe des réacteurs à chauffage indirect et direct</i> .....	30
<i>Figure 19: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux direct horizontal (Gregg et al., 1980)</i> ..	31
<i>Figure 20: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux direct vertical (Taylor et al., 1983)</i> .....	32
<i>Figure 21: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux indirect (Piatkowski and Steinfeld, 2008)</i> .....	33
<i>Figure 22: Réacteur à lit fluidisé à flux direct (Taylor et al., 1983)</i> .....	35
<i>Figure 23: Schéma du réacteur à lit fluidisé pour la gazéification de coke de houille. (Kodama et al., 2010)</i> .....	36
<i>Figure 24 : Schéma du réacteur à lit fluidisé avec recirculation interne (Gokon et al., 2012).</i> .....	37
<i>Figure 25 : Schéma du concept de réacteur solaire rotatif à lit fluidisé pour la gazéification de biomasse</i> .....	38
<i>Figure 26 : Schéma du réacteur vortex 5 kW (Z'Graggen et al., 2006)</i> .....	38
<i>Figure 27 : Schéma du réacteur vortex 3 kW en fonctionnement indirect (Müller et al., 2017)</i> .....	40

<i>Figure 28: Représentation schématique du réacteur à flux entraîné multitubulaire vertical (Lichty et al., 2010) .....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 29: Schéma du dispositif à flux entraîné au simulateur solaire de l'ETH (Melchior et al., 2009) .....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 30: Vue isométrique et en coupe du réacteur à sels fondus. (Hathaway et al., 2014) .</i>	<i>45</i>
<i>Figure 31: Principe de gazéification avec utilisation d'un système Redox en boucle (CLG) avec oxyde de fer .....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 32 : Cycle oxydation/réduction d'oxydes de fer avec gazéification par voie solaire le jour et régénération des oxydes la nuit. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 33: Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau en fonction de la température (C6H9O4 + 2H2O) .....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 34 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 4H2O) .....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 35 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 6H2O) .....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 36: Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> en fonction de la température (C6H9O4 + 2CO<sub>2</sub>).....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 37 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 4CO<sub>2</sub>) .....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 38 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 6CO<sub>2</sub>) .....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 39 : Équilibre thermodynamique de la réaction de carboréduction (3C + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 3CO + 2Fe) calculé à différentes températures .....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 40 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer en fonction de la température (C6H9O4 + 23Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) .....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 41 : Quantités d'oxyde de fer et de fer obtenues à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer en fonction de la température (C6H9O4 + 23Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 42 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 43Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) .....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 43 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer (en excès) en fonction de la température (C6H9O4 + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) .....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 44 : Banc expérimental PYRATES : 1 : Arrivées de gaz (N<sub>2</sub> en haut, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en bas) ; 2 : Inducteur ; 3 : Tube Inconel ; 4 : Échantillon ; 5 : Porte échantillon ; 6 : Tubes de quartz ; 7 : Collecteur ; 8 : Électrofiltre ; 9 : Piège à froid (0°C) ; 10 : Pièges à froid (-70°C) ; 11 : Filtre à cartouche ; 12 : Pompe ; 13 : Sac de prélèvement ; 14 : Chromatographe gaz ;</i>	

## Liste des figures

<i>FTIR : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier ; MS : Spectromètre de masse. (Gauthier et al. 2013).....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 45 : Évolution temporelle de la température dans un échantillon de céramique à différents points de mesures lors de la mise en chauffe du banc expérimental PYRATES (Gauthier 2013).....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 46 : Rendement gazeux et PCI en fonction de la fraction massique d'oxyde ferrique à 1050°C.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 47 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (75w%) oxyde de fer (25w%).....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 48 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (50w%) oxyde de fer (50w%).....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 49 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (33w%) oxyde de fer (66w%).....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 50 : Résidus de la gazéification de biomasse avec oxyde ferrique (25w%) : (a) : Porte échantillon contenant les résidus ; (b) : Pastille de char et d'oxyde réduit se trouvant au fond du porte échantillon .....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 51 : Quantités de gaz produites lors d'essais de gazéification à 1100°C avec différents oxydants.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 52 : Évolution des débits de gaz produits lors des essais de gazéification et de pyrolyse. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 53 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (30w%) oxyde de fer (70w%).....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 54 : Schéma de fonctionnement du réacteur tubulaire. 1 Héliostat ; 2 Miroir parabolique (intérieur du bâtiment) ; 3 Système d'injection de la charge (trémie + vis sans fin) ; 4 Pompe pour injection d'eau liquide ; 5 Débitmètres pour injection Ar et CO<sub>2</sub> ; 6 Pyromètre ; 7 Dispositif de rétention de la charge (Mousse de SiC) ; 8 Barboteur ; 9 Cartouche filtrante ; 10 Analyseur de gaz en ligne ; 11 Chromatographe .....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 55 : Dispositif expérimental du réacteur tubulaire en opération.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 56 : Débit de biomasse bois en fonction de la tension d'alimentation du moteur .....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 57 : Évolution des températures lors de la montée en température du réacteur (voir emplacement thermocouples sur Figure 54).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 58 : Comparaison des mesures du chromatographe et de l'analyseur en ligne .....</i>	<i>92</i>
<i>Figure 59 : Comparaison des courbes de production des principaux gaz de deux essais de gazéification à l'eau à 1400°C (I : essai n°19 ; II : essai n°20 (voir Annexe A)).....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 60 : Évolution de la différence absolue de la fraction molaire des gaz entre essais I et II lors des tests de reproductibilité à l'eau. ....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 61 : Comparaison des courbes de production des principaux gaz de deux essais de gazéification au dioxyde de carbone à 1200°C (I : essai n°8 ; II : essai n°9 (voir Annexe A)) .....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 62 : Evolution de la différence absolue de la fraction molaire des gaz entre essais I et II lors des tests de reproductibilité au dioxyde de carbone. ....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 63 : Influence de la température sur la fraction molaire des principaux gaz produits (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) lors d'essais de vapo-gazéification (1000°C : essai n°26 ; 1100°C : essai n° 27 ; 1200°C : essai n°24 ; 1300°C : essai n°29 ; 1400°C : essai n°20 ; (voir Annexe A)) .....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 64 : Influence de la température sur la fraction molaire des différents gaz au sein du mélange (argon non inclus).....</i>	<i>101</i>

<i>Figure 65 : Influence de la température sur la fraction molaire des principaux gaz produits (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) lors d'essais de gazéification au CO<sub>2</sub> (1000°C : essai n°36 ; 1100°C : essai n°37 ; 1200°C : essai n°38 ; 1300°C : essai n°39 ; 1400°C : essai n°42) .....</i>	102
<i>Figure 66 : Influence de l'oxydant sur la fraction molaire de H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O : essai n°24 ; CO<sub>2</sub> : essai n°38 ; sans oxydant : essai n°28 ; H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> : essai n°46).....</i>	104
<i>Figure 67 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz lors d'un essai de gazéification à 1400°C avec injection d'eau en différé. (essai n°30, Annexe A) .....</i>	105
<i>Figure 68 : Comparaison de la composition des gaz de synthèse (argon non inclus) produits lors d'essais avec injection d'eau continue et différée à 1400°C (injection continue : essai n°20, injection différée : essai n°30, (Annexe A)).....</i>	106
<i>Figure 69 : Composition des mélanges gazeux obtenus à 1200°C et 1400°C lors d'essais de gazéification à l'eau de bois, de bois sec et de bois torréfié (Bois 1200°C : essai n°24; Bois 1400°C : essai n°20; Bois torréfié 1200°C : essai n°56 ; Bois torréfié 1400°C : essai n°57 ; Bois sec 1200°C : essai n°52 ; Bois sec 1400°C : essai n°50 (Annexe A)) .....</i>	107
<i>Figure 70 : Comparaison des compositions des gaz de synthèse produits lors d'essais de gazéification avec des débits d'eau de 250 mg/min et 460 mg/min entre 1000°C et 1400°C. (250 mg/min : 1000°C : essai n°26 ; 1100°C : essai n°27 ; 1200°C : essai n°24 ; 1300°C : essai n°29 ; 1400°C : essai n°20 ; 460 mg/min : 1000°C : essai n°32 ; 1100°C : essai n°33 ; 1200°C : essai n°34 ; 1300°C : essai n°35 ; 1400°C : essai n°43) .....</i>	109
<i>Figure 71 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire instantanée de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO en fonction du temps lors d'essais de gazéification avec différents débits de CO<sub>2</sub> (0,2 NL/min : essai n°10 ; 0,3 NL/min : essai n°16 ; 0,5 NL/min : essai n°8) .....</i>	110
<i>Figure 72 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois en continu à 1400°C (essai n°58)...</i>	113
<i>Figure 73 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois torréfié en continu à 1400°C (essai n°59) .....</i>	115
<i>Figure 74 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois sec en continu à 1400°C (essai n°55) .....</i>	116
<i>Figure 75 : Schéma de principe d'un réacteur à jet solaire .....</i>	124
<i>Figure 76 : Plan préliminaire du réacteur REACSOL .....</i>	124
<i>Figure 77 : Plan en coupe du design final du réacteur REACSOL .....</i>	126
<i>Figure 78 : Schéma de fonctionnement du réacteur REACSOL .....</i>	127
<i>Figure 79 : Vue en coupe du réacteur REACSOL et ses principaux composants .....</i>	129
<i>Figure 80 : Cavité du réacteur REACSOL vue de dessus (a) et de profil (b).....</i>	130
<i>Figure 81 : Plaque de SiC après le premier essai de mise en chauffe du réacteur en configuration indirecte .....</i>	131
<i>Figure 82 : Chapeau d'alumine (à l'envers) .....</i>	132
<i>Figure 83 : Corps du réacteur avec bride inférieure .....</i>	133
<i>Figure 84 : Montage complet du banc d'expérimentation REACSOL .....</i>	134
<i>Figure 85: Réacteur REACSOL lors de la phase de chauffe. Tubes bleus : eau pour circuit de refroidissement ; Tubes rouges : Injection gaz et eau (oxydant) .....</i>	135
<i>Figure 86 : Courbes d'étalonnage du moteur d'injection de la biomasse .....</i>	136
<i>Figure 87 : Système d'injection des gaz dans la cavité et le hublot.....</i>	138
<i>Figure 88 : Dispositif de gestion du flux solaire au laboratoire CNRS-PROMES.....</i>	138

## Liste des figures

<i>Figure 89 : Densité de flux au point focal du concentrateur parabolique pour une densité de flux incidente (Direct Normal Irradiation, DNI) de 1 kW/m<sup>2</sup> .....</i>	139
<i>Figure 90 : Corps du réacteur et ses circuits de refroidissement .....</i>	140
<i>Figure 91 : Montée en température du réacteur en ensoleillement direct. Correspondance</i>	
<i>Figure 78 : Pyromètre : (7) ; Cavité 1 : (9) T<sub>2</sub>; Cavité 2 : (9) T<sub>3</sub>; Paroi : (9) T<sub>1</sub>.....</i>	143
<i>Figure 92 : Montée en température du réacteur en ensoleillement indirect. Correspondance</i>	
<i>Figure 78 : Pyromètre : (7) ; Cavité 1 : (9) T<sub>2</sub>; Cavité 2 : (9) T<sub>3</sub>; Paroi : (9) T<sub>1</sub>.....</i>	144
<i>Figure 93: �volution de la fraction molaire des principaux gaz produits lors d'un essai de vapogaz�fication � 1300�C. ....</i>	145
<i>Figure 94 : Production de syngaz par gramme de biomasse sèche en fonction de la température et � l'équilibre thermodynamique (&gt;1000�C).....</i>	151
<i>Figure 95 : Influence de la température sur la composition du syngaz produit par vapogaz�fication et comparaison avec l'équilibre thermodynamique lors d'essai de gaz�fication � l'eau .....</i>	152
<i>Figure 96 : �volution du taux de conversion carbone en fonction de la température de vapogaz�fication .....</i>	153
<i>Figure 97 : Evolution du ratio H<sub>2</sub>/CO du syngaz produit en fonction de la température .....</i>	153
<i>Figure 98 : Production de syngaz par gramme de biomasse sèche en fonction de la température et � l'équilibre thermodynamique lors d'essais de gaz�fication au CO<sub>2</sub>.....</i>	154
<i>Figure 99 : Influence de la température sur la composition du syngaz produit par gaz�fication au CO<sub>2</sub> et comparaison avec l'équilibre thermodynamique lors d'essais de gaz�fication au CO<sub>2</sub>.....</i>	155
<i>Figure 100 : Photo de la cavité du réacteur après 3 essais consécutif � 1400�C .....</i>	155
<i>Figure 101 : Quantité produite de gaz par gramme de biomasse sèche pour différents type de charge après vapogaz�fication .....</i>	156
<i>Figure 102: Quantité produite de gaz par gramme de biomasse sèche pour différentes charge après gaz�fication au CO<sub>2</sub> .....</i>	157
<i>Figure 103 : Quantités de syngaz produit par gramme de biomasse sèche injectée après vapogaz�fication en fonction du débit d'eau et de la température et comparaison avec l'équilibre thermodynamique .....</i>	159
<i>Figure 104 : Influence du débit d'eau sur la composition des syngaz produits lors d'une vapogaz�fication � différentes températures .....</i>	159
<i>Figure 105 : �volution du taux de conversion du carbone de la biomasse lors d'essai de vapogaz�fication en fonction de la température pour différents débits d'oxydant.....</i>	160
<i>Figure 106 : Quantité produite de syngaz par gramme de biomasse sèche injectée après gaz�fication au CO<sub>2</sub> en fonction du débit de CO<sub>2</sub> et de la température et � l'équilibre thermodynamique .....</i>	161
<i>Figure 107 : Influence du débit de CO<sub>2</sub> sur la composition des syngaz produits lors d'une gaz�fication au CO<sub>2</sub> � différentes températures .....</i>	161
<i>Figure 108 : �volution du taux de conversion du carbone de la biomasse lors d'essais de gaz�fication au CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour différents débits d'oxydant.....</i>	162
<i>Figure 109 : Comparaison des quantités produites de syngaz � bas débits d'oxydant (stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 200 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.2 NL/min) lors de gaz�fication � l'eau et au CO<sub>2</sub> .....</i>	163
<i>Figure 110 : Composition des syngaz produits � bas débits d'oxydant (stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 200 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.2 NL/min) lors de gaz�fication � l'eau et au CO<sub>2</sub>.....</i>	163

<i>Figure 111 : Comparaison des quantités produites de syngaz à haut débits d'oxydant (sur-stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 500 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.6 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub></i>	164
<i>Figure 112 : Composition des syngaz produits à hauts débits d'oxydant (sur-stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 500 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.6 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub></i>	164
<i>Figure 113 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire (argon inclus) de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> lors d'essais de gazéification avec injection d'eau en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé à 1300°C</i>	166
<i>Figure 114 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essais de gazéification à 1300°C avec injection d'eau en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différée</i>	167
<i>Figure 115 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire (argon inclus) de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> lors d'essais de gazéification avec injection d'eau en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé à 1200°C</i>	167
<i>Figure 116 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essais de gazéification à 1200°C avec injection d'eau en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différée</i>	168
<i>Figure 117 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> lors d'essais de gazéification avec injection de CO<sub>2</sub> en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé à 1300°C</i>	169
<i>Figure 118 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essai de gazéification avec injection de CO<sub>2</sub> en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différé</i>	169
<i>Figure 119 : Influence du débit de biomasse sur la fraction molaire des principaux gaz produits (argon inclus dans le calcul). En haut : débit bas &lt; 1 g/min (tension moteur : 4V) ; en bas : débit haut &lt; 2 g/min (tension moteur : 7V)</i>	171
<i>Figure 120 : Comparaison des quantités produites de syngaz lors d'essais de vapogazéification en flux direct et indirect</i>	173
<i>Figure 121 : Composition des syngaz produits lors d'essais de vapogazéification en ensoleillement direct et indirect</i>	173
<i>Figure 122 : Plaque émettrice en SiC après essais de gazéification à l'eau</i>	174
<i>Figure 123 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures gazeux (b) lors d'un essai longue durée de vapogazéification de 50 g de biomasse à 1300°C (argon inclus)</i>	176
<i>Figure 124: Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai longue durée de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1300°C (argon inclus)</i>	178
<i>Figure 125 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (en haut) et des hydrocarbures légers (en bas) lors d'un essai longue durée de vapogazéification à 1100°C (argon inclus)</i>	179
<i>Figure 126 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai longue durée de gazéification au CO<sub>2</sub> à 1300°C (argon inclus)</i>	181
<i>Figure 127 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai de vapogazéification longue durée avec injection d'eau en sur-stœchiométrie à 1300°C (argon inclus)</i>	182
<i>Figure 128 : Modèle 2D axisymétrique du réacteur REACSOL</i>	189
<i>Figure 129 : Conditions aux limites du modèle 2D REACSOL</i>	190

## Liste des figures

---

<i>Figure 130 : Critère de qualité de forme d'une cellule 2D d'un maillage et exemples de cellules (ANSYS, 2015).....</i>	<i>196</i>
<i>Figure 131 : Représentation graphique des vecteurs utilisés pour les calculs d'orthogonalité en 2D .....</i>	<i>196</i>
<i>Figure 132 : Désignation des différentes parois du réacteur et position des points de mesure de température .....</i>	<i>198</i>
<i>Figure 133 : Profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage direct avec un flux entrant de 1455 W .....</i>	<i>199</i>
<i>Figure 134 : Profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage indirect avec un flux entrant de 1450 W .....</i>	<i>199</i>
<i>Figure 135 : Les trois modèles de source radiative étudiés .....</i>	<i>200</i>
<i>Figure 136 : Température au niveau de la paroi chapeau/fluide selon les deux modèles de source radiative avec surface transparente .....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 137 : Comparaison des profils de températures obtenus par simulations des modèles 2D avec chauffage direct et indirect du réacteur.....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 138 : Répartitions des pertes thermiques calculées sur les modèles 2D en chauffage direct et indirect .....</i>	<i>203</i>
<i>Figure 139 : modèle 3D du réacteur REACSOL.....</i>	<i>205</i>
<i>Figure 140 : Modèle 3D de la vis sans fin et du tube d'injection de biomasse dans le réacteur REACSOL.....</i>	<i>206</i>
<i>Figure 141 : Entrées et sortie de gaz du modèle 3D.....</i>	<i>207</i>
<i>Figure 142 : Représentation graphique des différents vecteurs utilisés pour le calcul de l'orthogonalité de cellules 3D.....</i>	<i>208</i>
<i>Figure 143 : Plan de coupe du modèle 3D .....</i>	<i>209</i>
<i>Figure 144 : Comparaison des profils de température obtenus par simulations des modèles 3D avec mode de chauffage direct et indirect.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 145: Comparaison des températures en surface du chapeau .....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 146 : Comparaison des températures en surface du tube d'entrée central et de la vis sans fin.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 147: Comparaison des températures en surface de la zone fluide.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 148 : Répartitions des pertes thermiques calculées sur les modèles 3D en chauffage direct et indirect .....</i>	<i>212</i>

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Composition élémentaire d'une biomasse bois sèche composée de pin et d'épicéa (écorce incluse). D'après (Froment et al., 2013)</i> .....	15
<i>Tableau 2 : Caractéristiques de fonctionnement auto- et allothermique de réacteurs à lit fluidisé et flux entraîné. D'après(Froment et al., 2013)</i> .....	17
<i>Tableau 3 : Récapitulatif des conditions initiales de gazéification pour les différentes matières carbonées utilisées (Piatkowski et al., 2009)</i> .....	33
<i>Tableau 4 : Indicateurs de performances du réacteur à lit fixe pour les différentes charges de matière carbonée (Piatkowski et al., 2009).</i> .....	33
<i>Tableau 5: Caractéristiques de la biomasse utilisée lors des expériences PYRATES</i> .....	66
<i>Tableau 6 : Liste des essais de gazéification avec oxyde de fer et leur rendement gazeux à 1050°C</i> .....	68
<i>Tableau 7 : Énergie récupérable lors d'un cycle de gazéification de biomasse avec oxyde de fer avec régénération des oxydes.</i> .....	74
<i>Tableau 8 : Quantités totales de gaz produites lors des essais de gazéification et de pyrolyse (-) à T=1100°C</i> .....	75
<i>Tableau 9 : Composition élémentaire des chars obtenus lors d'essais de gazéification et de pyrolyse (-)</i> .....	79
<i>Tableau 10 : Composition et propriétés de la biomasse injectée</i> .....	86
<i>Tableau 11 : Caractéristiques des trois types de charge utilisées lors de la campagne expérimentale</i> .....	87
<i>Tableau 12 : liste des essais de gazéification en continu et de leurs conditions opératoires</i>	111
<i>Tableau 13 : Bilan de matière de l'essai n°59</i> .....	117
<i>Tableau 14 : Composition et caractéristiques de l'alliage Kanthal APM utilisé pour la fabrication de la cavité du réacteur (<a href="http://www.kanthal.com/en/products/trademarks/kanthal-apmt/">http://www.kanthal.com/en/products/trademarks/kanthal-apmt/</a>)</i> .....	130
<i>Tableau 15 : Composition et propriétés de la plaque de carbure de silicium</i> .....	130
<i>Tableau 16 : Composition et propriétés de la bague de zircone yttrée</i> .....	131
<i>Tableau 17 : Composition et propriétés de l'alumine C799 utilisée pour le chapeau du réacteur</i> .....	132
<i>Tableau 18 : Composition et caractéristiques de la céramique Ultraboard 1600/400 utilisée pour l'isolation du réacteur</i> .....	133
<i>Tableau 19 : Propriétés et composition des biomasses injectées dans le réacteur REACSOL</i> .....	135
<i>Tableau 20 : Liste des essais exploitables réalisés lors de la campagne de test REACSOL</i> .	147
<i>Tableau 21 : Quantités de gaz produites lors d'essais de vapogazéification avec différentes tensions d'alimentation du moteur d'injection de la biomasse</i> .....	171
<i>Tableau 22 : liste des essais continus réalisés, de leurs conditions opératoires et des performances obtenues</i> .....	175
<i>Tableau 23 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 50 g de biomasse à 1300°C</i> .....	177
<i>Tableau 24 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1300°C</i> .....	178

## Liste des tableaux

---

<i>Tableau 25 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1100°C.....</i>	<i>179</i>
<i>Tableau 26 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de gazéification au CO<sub>2</sub> de 30 g de biomasse à 1300°C.....</i>	<i>181</i>
<i>Tableau 27 : Production de gaz et bilan matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse avec injection d'eau en sur-stœchiométrie à 1300°C.....</i>	<i>182</i>
<i>Tableau 28 : Propriétés physique des matériaux à 25°C.....</i>	<i>191</i>
<i>Tableau 29 : Caractéristiques des différents maillages étudiés .....</i>	<i>197</i>
<i>Tableau 30 : Pertes thermiques calculées pour un flux entrant de 1461 W et un puits de chaleur de 450 W.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 31 : Répartition du rayonnement sur les parois internes du réacteur .....</i>	<i>204</i>
<i>Tableau 32 : Propriétés physiques des matériaux des pièces exclusives au modèle 3D à 25°C .....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau 33 : Pertes thermiques calculés pour un flux entrant de 1461 W et un puits de chaleur de 450 W.....</i>	<i>212</i>
<i>Tableau 34 : Répartition du rayonnement dans le modèle 3D .....</i>	<i>213</i>
<i>Tableau 35 : Liste des essais réalisés et de leurs conditions opératoires sur le réacteur tubulaire .....</i>	<i>232</i>
<i>Tableau 36 : Valeur des paramètres pour le calcul des capacités thermiques (Chase, 1998) .....</i>	<i>248</i>



# **Introduction**

Face au besoin croissant en énergie des sociétés humaines, à la diminution des réserves d'énergies fossiles et au changement climatique, la nécessité d'une transition énergétique écologique se fait de plus en plus forte. Le développement des énergies renouvelables apparaît donc comme la clé de voute de cette transition. La biomasse qui est la plus ancienne source d'énergie exploitée par l'homme reste encore à ce jour une alternative pertinente aux énergies fossiles. C'est en effet une source d'énergie renouvelable avec un impact limité sur l'environnement puisqu'elle absorbe au cours de son cycle de vie une quantité de CO<sub>2</sub> égale à celle rejetée lors de sa combustion, offrant ainsi un cycle neutre en carbone sur la durée. La biomasse peut être valorisée de multiples façons énergie selon des procédés biochimiques ou thermochimiques. La gazéification de la biomasse est un procédé thermochimique à haute température (>600°C) permettant la production d'un gaz de synthèse riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Le gaz de synthèse produit peut être valorisé pour la cogénération d'électricité et de chaleur ou bien pour la synthèse de bio-carburants. Le processus de gazéification reste cependant un procédé très énergivore et son application à grande échelle requiert, pour fournir l'énergie nécessaire (procédé autotherme), la combustion d'environ 30% du stock de biomasse pour en gazéifier le reste.

Dans ce contexte, l'apport d'énergie solaire à haute température obtenue par concentration du rayonnement direct comme source de chaleur pour la gazéification de biomasse apparaît comme une solution pertinente. La totalité de la biomasse peut alors être convertie en gaz de synthèse augmentant ainsi la production de gaz par unité de masse de biomasse. De plus le procédé en devient plus propre car aucun sous-produit de combustion ne se retrouve mélangé au gaz de synthèse produit, limitant ainsi les besoins de séparation et purification des gaz produits (réduction des coûts de post-traitement). De plus, les émissions de gaz à effet de serre et polluants gazeux provenant de la combustion sont en grande partie éliminées (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>). A cela s'ajoute le fait que le rayonnement solaire concentré permet d'atteindre facilement des températures supérieures à 1000°C permettant ainsi des cinétiques de réactions plus rapides, l'élimination des goudrons et la production d'un gaz de synthèse de meilleure qualité. Enfin le potentiel énergétique de la biomasse initiale s'en retrouve amélioré grâce au stockage sous forme chimique de l'énergie solaire dans le gaz de synthèse. La gazéification devient ainsi par la même occasion, une solution pour le stockage de l'énergie solaire intermittente sous forme de combustible synthétique à haut contenu énergétique et facilement transportable.

La conception d'un réacteur solaire pour la gazéification de biomasse implique cependant de prendre en compte un certain nombre de contraintes liées aux hautes températures, à la gestion des flux de biomasse et de gaz ou encore à la gestion des impuretés (char, cendres et goudrons). Plusieurs travaux visant à la fabrication et au test de réacteurs pour la gazéification de matières carbonées diverses par voie solaire ont déjà vu le jour. Les réacteurs conçus lors de ces travaux proposent des approches technologiques différentes, chacune proposant des originalités mais aussi des limitations et verrous importants. L'objectif de ces travaux de thèse est donc la conception d'un nouveau réacteur solaire pour la gazéification de biomasse en prenant en compte les problèmes identifiés dans les travaux précédents pour tenter d'y apporter des solutions.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'articulent de la façon suivante. Le chapitre 1 présente le contexte de l'étude, et se penche notamment sur les sources énergétiques que sont le bois et l'énergie solaire. Un État de l'art des réacteurs solaires pour la gazéification est dressé dans cette partie et la méthodologie générale pour cette thèse y est développée. Le chapitre 2 est consacré à l'étude des équilibres thermodynamiques mis en jeu et la réalisation de premiers essais de gazéification en batch de biomasse. La question de la gazéification de biomasse grâce à des oxydes métalliques y est aussi traitée de façon théorique et expérimentale. Le chapitre 3 présente une première étude expérimentale sous rayonnement solaire concentré réel à l'aide d'un réacteur tubulaire qui a été adapté pour cette application. Le chapitre 4 décrit le nouveau réacteur solaire développé pour la gazéification de biomasse développé au cours de cette thèse et présente la validation expérimentale de son fonctionnement en continu et l'évaluation de ses performances chimiques et énergétiques. Le chapitre 5 est consacré à la modélisation thermique de ce nouveau réacteur.



# **I Chapitre 1**

## **Contexte**

## **Introduction**

Ce premier chapitre a pour but de fournir le bagage de connaissances scientifiques et techniques nécessaire à la compréhension des travaux réalisés lors de cette thèse. Des éléments de contexte permettant de comprendre l'intérêt des travaux de recherche présentés seront donnés. Il n'est pas ici question de faire un inventaire exhaustif des recherches portant sur le solaire à concentration ou la gazéification de biomasse mais seulement de s'intéresser aux aspects pertinents pour cette étude.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux sources énergétiques utilisées dans le cadre de cette étude, à savoir l'énergie solaire et la biomasse bois, ainsi que les utilisations qui en sont faites. Un bref résumé des applications de l'énergie solaire est fait et un focus est réalisé sur les technologies de concentration solaire. Concernant la biomasse, l'accent est mis sur la biomasse lignocellulosique et les biocarburants qu'il est possible de synthétiser. Les propriétés du bois et sa composition seront abordées en détail.

La seconde partie s'intéresse à la conversion thermochimique de la biomasse bois au travers de la gazéification. La gazéification de la biomasse et ses mécanismes sont un sujet largement traité dans la littérature et une synthèse de ces informations est proposée dans les ouvrages référencés (Ballerini, 2011; Freund and Lucchese, 2012). Néanmoins, cette partie donne les éléments essentiels à connaître pour comprendre les aspects énergétiques et réactionnels de la transformation de la biomasse.

Enfin la troisième et dernière partie de ce chapitre dresse un état de l'art des technologies de gazéification de biomasse. Le fonctionnement des technologies conventionnelles de gazéification est décrit puis un état de l'art des réacteurs développés pour la gazéification de biomasse par voie solaire est réalisé.

## **I.1 Ressources énergétiques**

### **I.1.1 L'énergie solaire**

Bien que l'évocation du terme « énergie solaire » renvoie souvent aux panneaux photovoltaïques, il existe pléthore de technologies mettant en œuvre directement ou indirectement l'énergie solaire pour la production d'énergie. L'énergie solaire connaît à l'heure actuelle deux types d'applications commerciales : la production d'électricité et la production de chaleur. L'énergie solaire étant intermittente et la densité de flux reçue variable en fonction des conditions météorologiques, de l'heure et des saisons, la question du stockage de cette énergie reste une problématique importante à l'heure actuelle.

La production directe d'électricité via l'énergie solaire se fait au moyen de panneaux photovoltaïques se basant sur l'effet éponyme pour générer un courant électrique en faisant se déplacer des électrons grâce à l'action des photons sur des semi-conducteurs. Elle peut aussi se faire indirectement en récupérant la chaleur du rayonnement solaire par l'intermédiaire d'un

récepteur et d'un fluide de transfert pour l'activation d'une turbine. Cette partie du chapitre bibliographique est consacrée à l'utilisation de l'énergie solaire pour la production de chaleur et plus particulièrement la concentration du rayonnement pour les applications à haute température.

### *1.1.1.1 Production de chaleur*

Selon le niveau de température que l'on cherche à atteindre, on distinguera deux types de technologies solaires : (i) les technologies solaires basse température (<250°C) (ii) les technologies solaires haute température (solaire thermodynamique >250°C) nécessitant de concentrer le rayonnement solaire.

Les technologies solaires basse température sont principalement utilisées dans le domaine du bâtiment. Parmi ces applications à basse température, on peut distinguer les technologies solaires « actives » pour lesquelles un capteur solaire thermique souvent installé sur le toit d'un bâtiment capte le rayonnement solaire pour en transmettre l'énergie à un fluide caloporteur. La chaleur ainsi captée peut être utilisée pour chauffer de l'eau chaude sanitaire (chauffe-eau solaire) ou même des locaux (système solaire combiné, ex : plancher solaire). L'autre type d'application, dite « passive », est relative à des concepts de génie civil et génie climatique mettant à profit l'énergie solaire pour chauffer ou climatiser passivement des locaux. Un exemple d'application passive est le mur Trombe dont la composition implique des matériaux à forte inertie thermique accumulant ainsi la chaleur transmise par le rayonnement solaire le jour pour la restituer la nuit.

Les technologies solaires thermodynamiques utilisent des miroirs pour concentrer le rayonnement solaire permettant ainsi d'atteindre des niveaux de température plus élevés pouvant aller de 250°C à plus de 1000°C, voire plus avec l'utilisation de concentrateurs solaires secondaires (CPC). Ces niveaux de température permettent la chauffe de fluides caloporteurs pour l'activation de turbines à vapeur ou à gaz produisant ainsi de l'électricité. L'ensemble des centrales produisant de l'électricité à partir de l'énergie solaire concentrée est regroupé sous le terme de centrale CSP (Concentrated Solar Power). Une autre utilisation potentielle de l'énergie solaire concentrée est l'alimentation en énergie de procédés industriels énergivores comprenant des réactions très endothermiques ou nécessitant des niveaux de température élevés. De nombreuses recherches sont d'ailleurs menées sur l'utilisation du solaire à concentration pour la mise en œuvre de réactions endothermiques (Yadav and Banerjee, 2016) telles que le craquage du méthane (Abanades et al., 2015; Rodat et al., 2011), la calcination pour la production de chaux (Meier et al., 2006) ou encore la gazéification de biomasse (Puig-Arnavat et al., 2013).

### *1.1.1.2 Concentration de l'énergie solaire*

Plusieurs modes de concentration du rayonnement solaire existent et permettent de concentrer le rayonnement en un foyer linéique (250°C – 500°C) ou ponctuel (500°C – 1000+°C). Le niveau de température atteint dépend avant tout du facteur de concentration qui est le rapport entre la surface de miroir éclairée par le soleil et la surface du récepteur éclairée par le flux concentré. D'un point de vue énergétique, il est souvent question du flux surfacique moyen ( $F_s$ ) reçu par le récepteur qui est défini de la façon suivante :

$$F_s = \frac{P_{solaire}}{A * S_{focal}} \quad (I. 1)$$

L'unité normalisée pour le flux surfacique est le W/m<sup>2</sup>. Le flux solaire moyen reçu au sol étant considéré comme égal à 1 kW/m<sup>2</sup>, le flux surfacique reçu est souvent exprimé en 'soleil' avec 1 soleil = 1 kW/m<sup>2</sup>.

La puissance développée par une centrale CSP peut varier de quelques kW à plusieurs centaines de MW ([www.cspworld.org](http://www.cspworld.org)).

Les centrales CSP les plus répandues à l'heure actuelle sont les centrales à miroirs cylindro-paraboliques permettant une concentration linéaire du rayonnement solaire (Figure 1). Un tube absorbeur est disposé sur le foyer linéique des miroirs permettant ainsi la chauffe d'un fluide caloporteur parcourant le tube. L'ensemble miroir/récepteur est mobile et suit la course du soleil au cours de la journée.



*Figure 1: Centrale CSP cylindro-parabolique Andasol, Espagne (150MWe)*

Un second mode de concentration linéique existe sous le nom de miroir de Fresnel (Figure 2). Contrairement aux centrales cylindro-paraboliques, la concentration du rayonnement est ici réalisée en utilisant une multitude de miroirs très légèrement incurvés, réduisant ainsi le coût de fabrication de ces derniers. Le tube absorbeur est fixe et seuls les miroirs disposés horizontalement bougent pour suivre la trajectoire du soleil. D'un point de vue énergétique cette technologie est moins performante que les miroirs cylindro-paraboliques du fait de performances optiques et thermiques diminuées. L'objectif de cette technologie est donc

de compenser la perte de rendement par un gain au niveau économique lors de la fabrication, de la maintenance et de l'installation.



Figure 2 : Centrale CSP à miroirs de Fresnel Alsolen, France (500 kWth, ©Alsolen)

La technologie des centrales à tour se base sur un principe de concentration du rayonnement en un foyer ponctuel fixe plutôt qu'en un foyer linéique. Des centaines d'héliostats réfléchissent et concentrent le rayonnement solaire sur un récepteur situé en haut d'une tour dans lequel circule le fluide caloporteur (Figure 3). Ce système permet d'obtenir une grande densité énergétique au point focal ( $>1000 \text{ kW/m}^2$ ) ainsi que des niveaux de température élevés ( $>500^\circ\text{C}$ ).



Figure 3: Centrale à tour Ivanpah, États-Unis (392 MWe avec 3 tours)

Le dernier mode de concentration du rayonnement utilise un miroir parabolique ou bien plusieurs miroirs plus petits formant une parabole pour concentrer le rayonnement sur un point au foyer (Figure 4). Le terme anglais *Dish* est souvent employé pour désigner ce type de concentrateur. Cette technologie est très vite limitée par la taille de la parabole et la seule utilisation industrielle qui en est faite est en combinaison avec un moteur Stirling, on parle alors de moteur « Dish-Stirling ».



Figure 4 : Système Dish-Stirling CNRS-PROMES, (10 kW)

Pour atteindre des températures plus élevées dans le récepteur solaire, il est possible d'utiliser des concentrateurs secondaires en plus du système de concentration classique. Ces dispositifs permettent d'augmenter le taux de concentration sans avoir à augmenter la surface de miroir. Ils se présentent sous différentes formes en fonction du type de flux entrant et de la forme du foyer désirée (Jadhav et al., 2013; Jaffe and Poon, 1981; Rabl, 1976; Senthilkumar et al., 2009; Timinger et al., 1999).

### ***1.1.1.3 Efficacité énergétique***

L'efficacité énergétique d'une centrale CSP est conditionnée par l'absorbeur recevant le flux solaire concentré. Dans le cas de réacteurs solaires pour la mise en place de réactions chimiques, il s'agit le plus souvent d'une cavité réceptrice. Cette cavité est un volume isolé thermiquement et recevant le flux solaire concentré au travers d'une ouverture. Cette ouverture doit être suffisamment grande pour laisser passer le plus de flux possible mais suffisamment petite pour limiter les pertes par ré-irradiation depuis la cavité. A haute température (>1000K), ces pertes peuvent devenir un frein majeur pour les réactions. Le rendement d'absorption d'une cavité dépend donc du flux surfacique reçu et de flux réémis (et donc de la température de la cavité), pour une cavité assimilé à un corps noir parfaitement isolé il est défini de la manière suivante :

$$\eta_{absorption} = 1 - \frac{\sigma * T_{cavité}^4}{I * F_s} \quad (I. 2)$$

Le flux solaire absorbé étant utilisé pour alimenter une réaction endothermique, l'efficacité maximale de conversion énergétique est donnée par son rendement exergetique. Ce rendement permet de savoir dans quelle mesure l'énergie solaire est convertie en énergie chimique via la réaction endothermique. En considérant la température initiale des réactifs et la température de la cavité comme température des sources froide et chaude, il est possible d'assimiler un réacteur solaire à un équivalent d'une machine de Carnot (Steinfeld and Meier,

2004). En appliquant le second principe de la thermodynamique il devient alors possible de déterminer le rendement exergetique maximum que peut atteindre un réacteur solaire, celui-ci étant limité par le rendement d'absorption et le rendement de Carnot. Il est donc défini par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{exergie.idéale}} &= \eta_{\text{absorption}} * \eta_{\text{Carnot}} \\ &= \left[ 1 - \frac{\sigma * T_{\text{cavité}}^4}{I * F_s} \right] * \left[ 1 - \frac{T_f}{T_{\text{cavité}}} \right] \end{aligned} \quad (\text{I. 3})$$

En supposant que la température de la source froide est de 298K, il est possible de tracer l'évolution de ce rendement maximum atteignable en fonction de la température de la cavité et du taux de concentration du flux solaire (Figure 5).

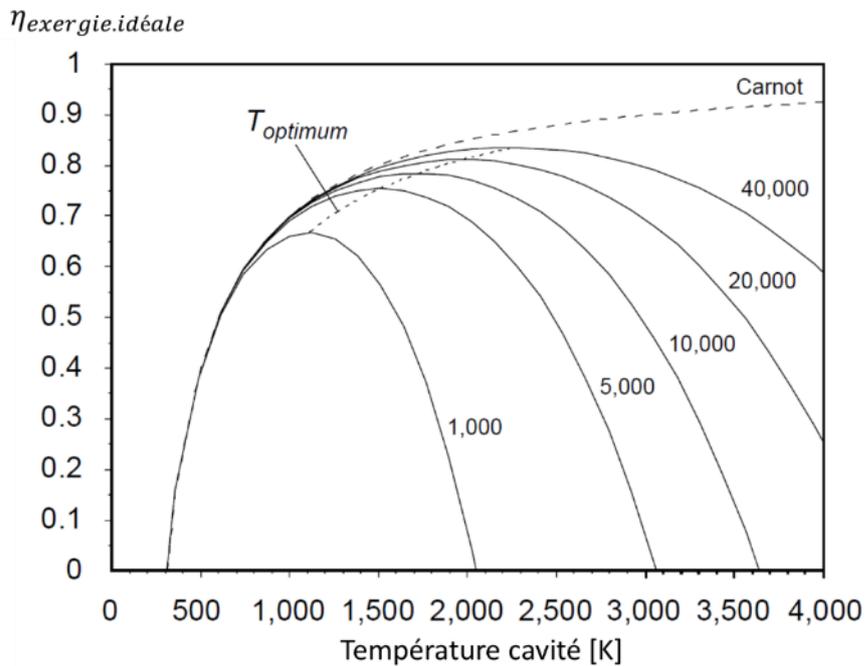


Figure 5 : Variation du rendement exergetique maximum atteignable par un réacteur solaire en fonction de la température de la cavité et de plusieurs taux de concentration du flux solaire (1000,5000, 10000, 20000 et 40000).

Pour chaque taux de concentration il existe donc une température optimale ( $T_{\text{optimum}}$ ) pour maximiser le rendement exergetique du réacteur. Au-delà de cette température, les pertes par ré-irradiation deviennent de plus en plus importantes.

## I.1.2 La biomasse bois

Le bois est un matériau complexe, utilisé à la fois pour ses propriétés mécaniques, comme matière première pour certaines industries ou encore pour son pouvoir calorifique. Le bois étant la matière première utilisée pour cette étude, il est important d'en avoir une connaissance tant au niveau de sa structure, qui influera sur l'écoulement des particules, qu'au niveau de sa composition qui aura un impact sur la qualité du gaz de synthèse produit.

### I.1.2.1 Structure

Pour analyser la structure d'un bois, il est important de l'étudier aux différentes échelles : macroscopique, microscopique et moléculaire. Le tronc d'un arbre peut se décomposer en plusieurs couches (Figure 6).

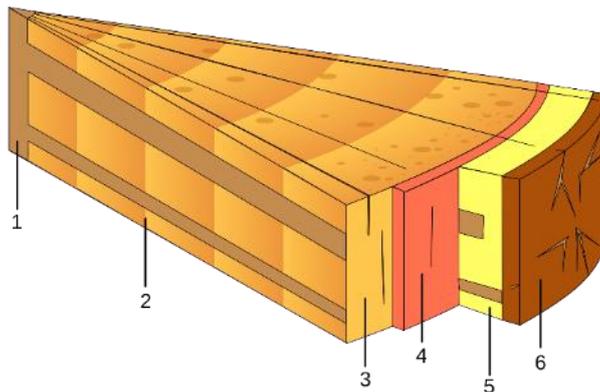


Figure 6: Vue en coupe d'un tronc d'arbre avec de l'intérieur vers l'extérieur : moelle (1), duramen (2), aubier (3), cambium (4), liber (5), suber (6)

Au centre du tronc se trouve la moelle constituée de tissus spongieux et contenant les substances nutritives nécessaires à la croissance de l'arbre. Cette partie de l'arbre se désagrège avec le vieillissement. Le duramen et l'aubier sont les couches entourant la moelle et constituent les couches utilisées pour le bois d'œuvre. Le duramen, composé de cellules mortes, correspond aux couches les plus anciennes et l'aubier aux couches les plus récemment formées. L'écorce constitue la couche externe, elle est elle-même constituée de trois couches différentes qui sont de l'intérieur vers l'extérieur : le cambium, le liber et le suber. Le cambium, protégé par les autres couches, assure la croissance en diamètre du tronc.

A l'échelle microscopique, la structure du bois est complexe et anisotrope, de plus elle varie selon les espèces. Pour la comprendre, il est nécessaire d'observer cette structure selon trois plans de coupe : (i) le plan radial coupant le tronc à la verticale en passant par le centre, (ii) le plan tangentiel, lui aussi vertical et tangent aux cernes annuelles, et enfin (iii) le plan transversal coupant le tronc horizontalement. La Figure 7 montre la structure du bois de hêtre

à l'échelle microscopique selon ces trois plans de coupe et permet de visualiser l'enchevêtrement des différentes fibres et vaisseaux.

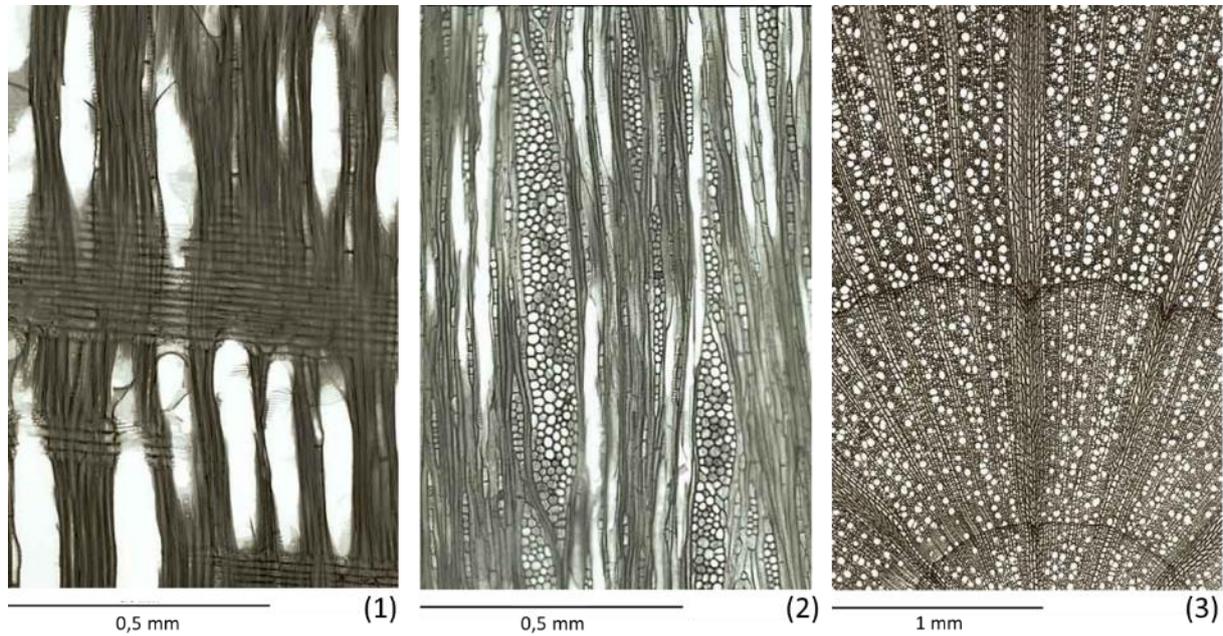


Figure 7 : Vue microscopique de la structure du bois de hêtre selon trois plans de coupe : (1) radial, (2) tangentiel et (3) transversal. D'après (Schoch et al., 2004)

D'un point de vue moléculaire, le bois est une biomasse lignocellulosique composée principalement de trois polymères : la lignine, la cellulose et l'hémicellulose. La proportion de ces trois molécules et leur agencement varient en fonction du type de bois considéré (résineux ou feuillu) sans que la composition élémentaire ne varie sensiblement pour autant.

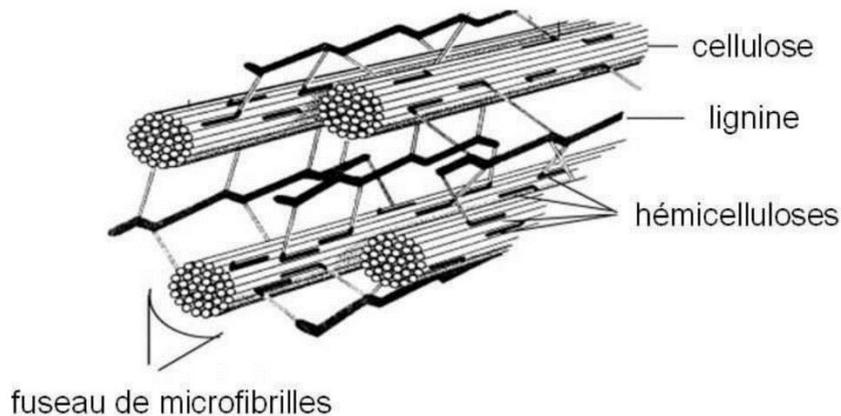


Figure 8 : Structure type d'une paroi cellulaire végétale

La cellulose est le composant principal des parois des cellules végétales. C'est un homopolymère linéaire composé de D-glucose. Les chaînes de cellulose sont interconnectées et forment des fibres appelés microfibrilles. Elles sont aussi interconnectées à des molécules d'hémicellulose par des liaisons hydrogènes qui assurent la jonction entre les fibres de cellulose. La lignine constitue la matrice structurale dans laquelle la cellulose et l'hémicellulose

s'insèrent (Figure 8). La lignine est un polymère tridimensionnel dont la structure varie selon le type de biomasse, c'est elle qui donne au bois sa rigidité.

### *1.1.2.2 Composition*

Les bois dont il sera question dans cette étude sont des bois de hêtre et de résineux (pin, épicéa). Le bois présente l'avantage d'être une biomasse lignocellulosique relativement propre contenant peu de cendres sèches (0,5 % en masse). De plus, il s'avère que le bois de hêtre est un bois très étudié pour la compréhension des mécanismes de dégradation thermique de la biomasse (Chen, 2009; L. Chen et al., 2010; Dupont, 2006; G. Gauthier et al., 2013; Guillaume Gauthier et al., 2013; Septien Stringel, 2011). La composition typique d'une biomasse sèche composée de sciure de pin et d'épicéa (écorce incluse) est donnée dans le Tableau 1.

Cette composition est tout à fait représentative d'une biomasse de type bois bien que la composition diffère légèrement selon les espèces. A cela s'ajoute une quantité importante d'eau qui peut représenter jusqu'à 50% de la masse au moment de l'abattage. Une partie de cette eau, dite libre, est présente à l'état liquide ou gazeux au sein des porosités du bois. L'autre partie, l'eau liée, entre dans la composition des fibres du bois mais peut être évacuée complètement par séchage du bois à des températures supérieures à 100°C.

Les trois éléments principaux (C, H et O) représentent 99,74 % de la masse de biomasse et sont donc les seuls pris en compte pour les calculs réactionnels liés à la biomasse dans le cadre de cette étude. Afin de simplifier la représentation du bois dans les formules de réaction chimique, la formule suivante sera utilisée pour désigner une mole de bois :  $C_6H_9O_4$ .

Tableau 1 : Composition élémentaire d'une biomasse bois sèche composée de pin et d'épicéa (écorce incluse). D'après (Froment et al., 2013)

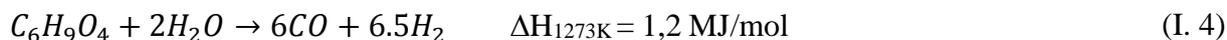
Élément	Concentration massique	Quantité (mole) pour 1 kg de matière sèche
C	50.7%	42.25
H	6.47%	64.7
O	42.57%	26.61
Ag	5 ppm	$4.6 \times 10^{-5}$
Al	26.6 ppm	$9.86 \times 10^{-4}$
As	1 ppm	$1.33 \times 10^{-5}$
B	2.6 ppm	$2.4 \times 10^{-4}$
Ba	14 ppm	$1.02 \times 10^{-4}$
Ca	570 ppm	0.0142
Cd	0.1 ppm	$1 \times 10^{-6}$
Cl	73.7 ppm	0.00208
Cr	0.5 ppm	$9 \times 10^{-6}$
Cu	1.3 ppm	$2 \times 10^{-5}$
F	3 ppm	$1.58 \times 10^{-4}$
Fe	36.6 ppm	$6.55 \times 10^{-4}$
Hg	0.01 ppm	$5 \times 10^{-8}$
K	560 ppm	0.0143
Mg	120 ppm	0.00494
Mn	88.3 ppm	0.00163
N	900 ppm	0.064
Na	42.3 ppm	0.0018
P	50 ppm	0.00161
Pb	1 ppm	$4.83 \times 10^{-6}$
S	200 ppm	0.00625
Sb	26 ppm	$2.14 \times 10^{-4}$
Se	1 ppm	$1.27 \times 10^{-5}$
Si	170 ppm	0.00605
Ti	25.3 ppm	$5.28 \times 10^{-4}$
Zn	8.1 ppm	$1.24 \times 10^{-4}$

## I.2 Conversion thermochimique de la biomasse

Le terme de gazéification peut être employé de deux façons différentes. Il peut désigner le processus thermochimique en différentes étapes (voire I.2.1) visant à produire du gaz de synthèse à partir de biomasse mais aussi une étape de ce processus (voire I.2.3). Dans le cadre de cette étude, les différentes étapes de la conversion thermochimique étant réalisées simultanément et en continu, on parlera de gazéification pour désigner le processus dans sa globalité, sauf exception explicite.

La gazéification consiste en la dégradation thermique à haute température (>600°C) d'une matière carbonée pour la convertir en un gaz de synthèse principalement composé de dihydrogène et de monoxyde de carbone. Pour convertir la totalité du carbone, il est nécessaire d'apporter de l'oxygène à la réaction au travers d'un agent oxydant, le plus souvent H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>.

La réaction de gazéification est un processus complexe faisant intervenir près de 200 espèces et plusieurs milliers de réactions chimiques. Un modèle développé par (Ranzi et al., 2005) prend en compte 176 espèces et 5988 réactions. Il s'agit d'une réaction à haute température très endothermique (1,2 MJ/mole de biomasse sèche C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub> à 1000°C, ou 0.8 MJ/mole en conditions standards), dont l'expression peut s'écrire dans le cas de la gazéification à l'eau:



Et dans le cas de la gazéification au CO<sub>2</sub> :



A plus basse température (<900°C), du méthane se forme également en quantité significative ainsi que du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, et cette formation est exploitée pour les applications de gaz naturel de synthèse (SNG).

Quelle que soit l'application choisie, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour que cette réaction puisse avoir lieu. En fonction de la façon dont la chaleur nécessaire est amenée, deux grands groupes technologiques se distinguent : les procédés autothermiques et les procédés allothermiques. Dans le premier cas, qui est le plus courant au niveau industriel, de l'oxygène est introduit en quantité maîtrisée dans la chambre de réaction pour provoquer une combustion partielle de la biomasse. La chaleur qui se dégage de la réaction de combustion exothermique est utilisée pour fournir l'énergie nécessaire à la gazéification du reste de la biomasse. Pour ce type de procédé, environ 30% de la biomasse est consommé pour la combustion. Dans le cas des procédés allothermiques, l'énergie est fournie par une source extérieure (électricité, énergie solaire...). Ce mode de chauffage est souvent celui adopté en

laboratoire car plus simple à mettre en place et permettant de ne pas polluer les produits gazeux de la réaction de gazéification.

Froment et al., (2013) ont déterminé les quantités de gaz réactifs nécessaires pour la gazéification d'une biomasse sèche (humidité 0%) à 900°C dans un réacteur à lit fluidisé (voir I.3.1.2) et à 1300°C dans un réacteur à flux entraîné (voir I.3.1.4) pour des fonctionnements auto- et allothermiques. Ces résultats sont donnés dans le Tableau 2.

A haute température ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ), il est considéré que la cinétique est très rapide et que la situation d'équilibre thermodynamique est atteinte. Plus la température est faible, plus les écarts avec l'équilibre seront importants du fait des limitations cinétiques rencontrées à basse température (Dupont et al., 2007; Kersten et al., 2003). Une étude détaillée des équilibres de gazéification avec différents oxydants est présentée dans le Chapitre 2.

Tableau 2 : Caractéristiques de fonctionnement auto- et allothermique de réacteurs à lit fluidisé et flux entraîné. D'après(Froment et al., 2013)

	Lit fluidisé		Flux entraîné	
	Allotherme	Autotherme	Allotherme	Autotherme
Température de fonctionnement (°C)	900	900	1300	1300
Pression de fonctionnement (bar)	1-10	1-10	1-80	1-80
Vapeur/Biomasse sèche (mol/mol)	5,86 (soit 0.75 g/g)	5,86 (soit 0.75 g/g)	2 (soit 0.28 g/g)	0
O <sub>2</sub> / Biomasse sèche (mol/mol)	0	2.65	0	2.6
Réaction mise en jeu	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 5,86 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 5,86 \text{H}_2\text{O} + 2,65 \text{O}_2$ ( $\Delta\text{H} = 0 \text{ kJ/mol to } 900^\circ\text{C}$ )	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 2,6 \text{O}_2$ ( $\Delta\text{H} = 0 \text{ kJ/mol to } 900^\circ\text{C}$ )
Gaz ajouté pour 1 kg de biomasse sèche (mol)	41 H <sub>2</sub> O	41 H <sub>2</sub> O + 18,6 O <sub>2</sub>	16 H <sub>2</sub> O	18,5 O <sub>2</sub>

## I.2.1 Les différentes étapes de la conversion

La conversion thermochimique de particules de biomasse peut, de manière générale et simplifiée, être représentée par le schéma de la Figure 9 :

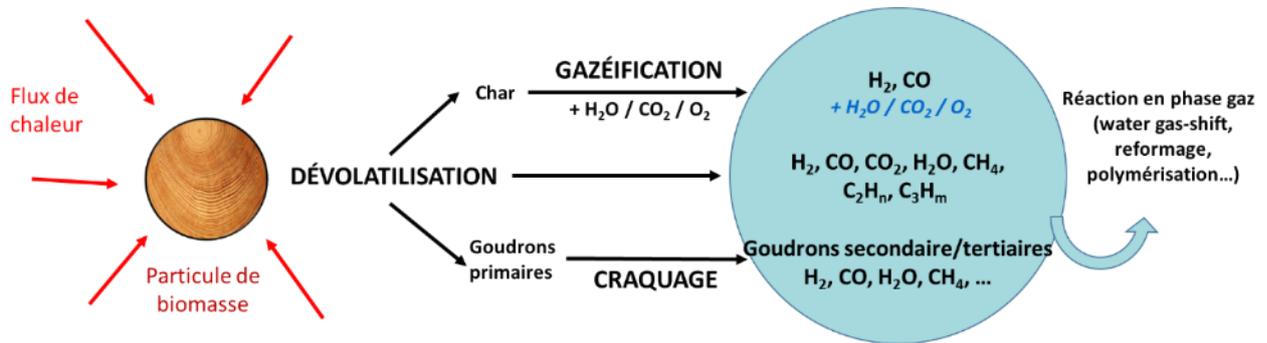


Figure 9: Processus de conversion thermochimique de la biomasse

Des processus thermiques et chimiques sont impliqués de manière simultanée. Parmi les réactions chimiques, la dévolatilisation est la première étape du processus et produit des goudrons primaires, des gaz incondensables, de l'eau et un résidu carboné (char). Cette étape

est appelée pyrolyse, et est décrite plus en détail au paragraphe I.2.2. Les goudrons primaires subissent ensuite des réactions secondaires (à l'intérieur ou à l'extérieur de la particule), donnant des goudrons secondaires ou tertiaires, ainsi qu'un char secondaire dans quelques cas. Ce résidu carboné est gazéifié, et des réactions en phase gazeuse se produisent, en particulier celle du gaz à l'eau (ou water gas shift, WGS), ainsi que le craquage des goudrons et des réactions de polymérisation des goudrons. Ces réactions seront décrites plus en détails dans la suite de ce chapitre (I.2.4). Les cendres de biomasse subissent également des transformations, et se retrouvent soit en phase condensée sous forme liquide, soit en phase gazeuse, selon le niveau de température et l'atmosphère. Dans ce dernier cas, lors du refroidissement du gaz de synthèse, des espèces telles que chlorures alcalins ou alcalino-terreux, et carbonates, peuvent se condenser aux parois.

Selon le niveau de température atteint, les temps de séjour, l'atmosphère, les espèces majoritaires formées sont  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  ou  $H_2O$ . A haute température, le gaz produit comporte essentiellement  $CO$  et  $H_2$ , ainsi que les espèces inorganiques volatiles.

Il est à bien prendre en compte que dans un procédé continu, toutes les étapes décrites plus haut sont simultanées. Ainsi les produits gazeux d'une de ces étapes peuvent toujours réagir avec des particules à un stade de dégradation plus ou moins avancé.

### **I.2.2 La pyrolyse de la biomasse**

La première étape du procédé de gazéification consiste en une dévolatilisation de la biomasse en atmosphère neutre (milieu anaérobie), à des températures allant de l'ambiante à  $900^\circ C$ . Cette étape est souvent appelée, selon le niveau de température, torréfaction (quand  $T < 300^\circ C$ ), puis carbonisation entre  $400$  et  $500^\circ C$ . Le mot pyrolyse est employé de manière plus générique, dans le domaine de température entre  $300$  et  $900^\circ C$ . La terminologie utilisée dépend souvent du domaine d'application, et de l'intérêt porté aux produits formés : solides, liquides ou gazeux. Cette réaction de pyrolyse, dans le domaine de température autour de  $500^\circ C$ , représente également une transformation à part entière mise en œuvre pour la production d'huile de pyrolyse, ou de slurry (mélange huile de pyrolyse – solide carboné résiduel broyé).

Le phénomène de pyrolyse est en réalité le résultat de plusieurs phénomènes physico-chimiques (transferts et réactions) et structuraux (rétrécissement et fissuration) (Gauthier, 2013) qui sont schématisés à l'échelle d'une particule sur la Figure 10.

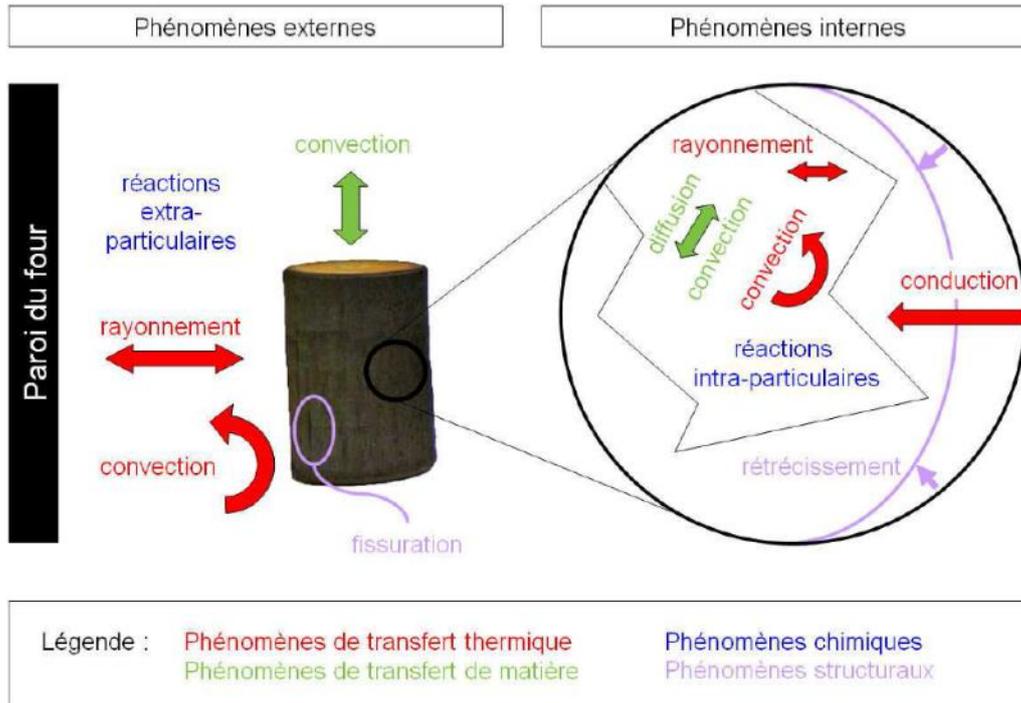


Figure 10 : Description phénoménologique et schématique de la pyrolyse (Gauthier, 2013)

Sous l'effet de la chaleur élevée et sous atmosphère inerte, un transfert thermique conductif se fait de la surface de la particule vers l'intérieur. Tandis qu'une partie de la particule est transformée en composés volatils au fur et à mesure de la chauffe, une couche de char se forme en surface. La dégradation thermique de la particule se poursuit au fur et à mesure de l'avancement du transfert conductif vers l'intérieur de la particule. Les produits volatils ainsi formés s'échappent de la particule en traversant la couche de char inerte. Des réactions secondaires affectant les produits volatils peuvent cependant avoir lieu dans la couche de char qui sert alors de catalyseur (Morf et al., 2002). Ces volatils sont composés de gaz incondensables mais aussi de condensables qui peuvent être captés par refroidissement.

Sous l'effet des transferts de chaleur et de matière, les propriétés physiques de la particule se voient modifiées. La porosité de la particule augmente, des fentes apparaissent dans la zone de pyrolyse et la particule rétrécit (Di Blasi, 2008).

Le phénomène de pyrolyse résulte en la production de trois types de produits que sont les résidus solides (ou char), les gaz incondensables et les espèces condensables (dont goudrons). La température à laquelle se produit la pyrolyse ainsi que la vitesse de chauffe ont une influence très forte sur les rendements de ces trois produits (Septien et al., 2014) ainsi que la composition du mélange gazeux (Dufour et al., 2009). La vitesse de chauffe en particulier détermine le régime de pyrolyse (lente, intermédiaire, rapide ou flash) et peut être fortement influencée par la taille des particules (Septien et al., 2012). (Gauthier, 2013) a regroupé les données de (Deglise and Donnot, 2004) complétées par (Dufour, 2013) relatives aux rendements massiques en fonction des conditions de pyrolyse sur la Figure 11.

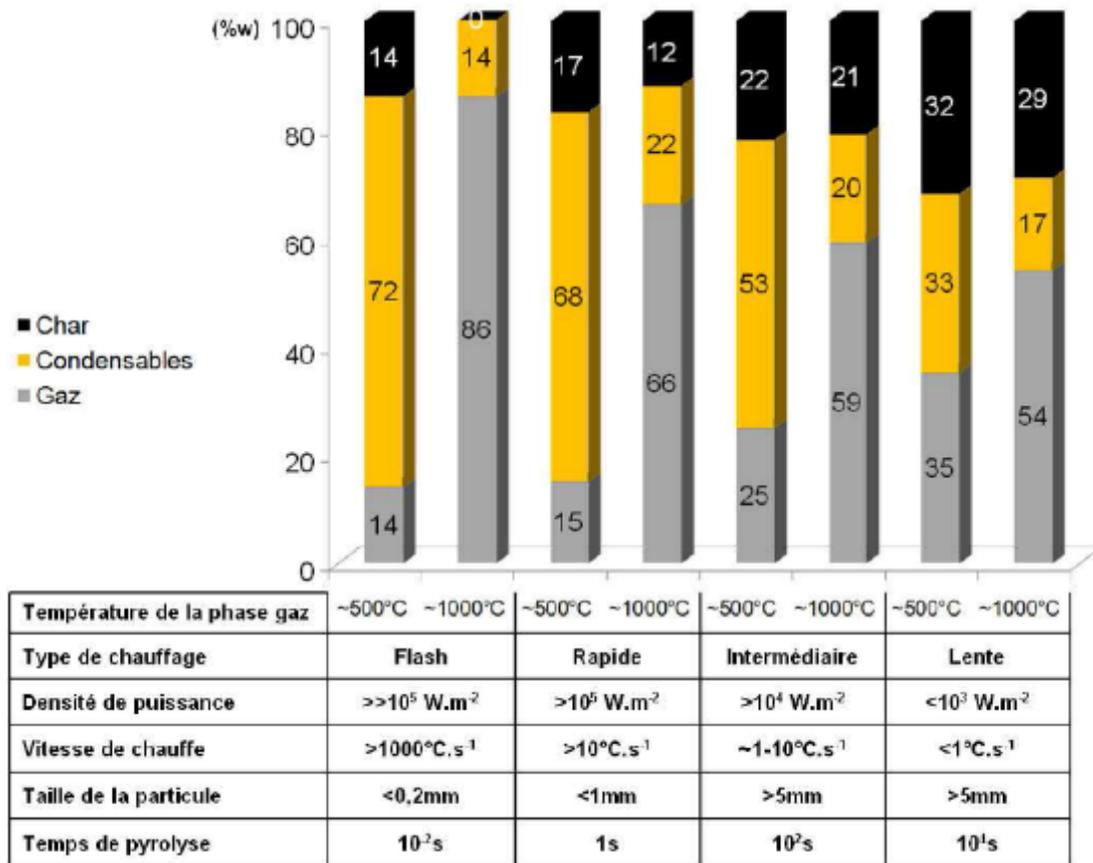


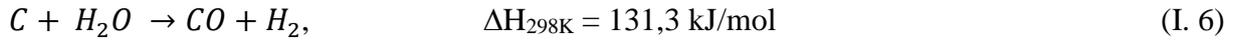
Figure 11: Répartition des produits de pyrolyse sous différentes conditions (Gauthier, 2013). D'après (Deglise and Donnot, 2004; Dufour, 2013).

En résumé, il est à retenir que des températures hautes et des vitesses de chauffe rapides associées à des petites tailles de particule favorisent la formation de gaz incondensables et minimisent la formation de char et de condensables.

### I.2.3 La gazéification du char

La gazéification du char consiste en un ensemble de réactions consommant le carbone restant après la pyrolyse. Pour cela, l'injection d'un agent oxydant est nécessaire et le CO<sub>2</sub> et l'eau (vapeur) sont les deux oxydants les plus couramment utilisés et traités dans la littérature (Billaud et al., 2016; Bouraoui et al., 2016; J. Chen et al., 2010; Guizani et al., 2015; Kramb et al., 2017; Li et al., 2017; Reschmeier and Karl, 2016; Septien et al., 2013). La réaction de gazéification à l'eau a cependant une cinétique plus rapide. Une fois la réaction complète, seules les cendres initialement contenues dans la biomasse subsistent à l'état solide ou liquide selon la température. Selon l'oxydant utilisé, la réaction principale est l'une des deux suivantes :

Gazéification du carbone à l'eau :



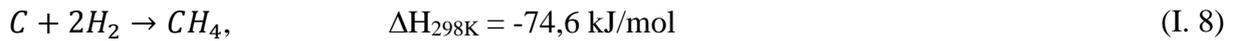
Équilibre de Boudouard :



L'équilibre de Boudouard nécessite des températures supérieures à 1000°C pour que la gazéification du carbone en CO soit complète.

Des études réalisées en utilisant ces deux agents oxydants à la fois ont démontré que l'utilisation conjuguée de ces deux oxydants augmente le taux de réaction globale de la gazéification (Butterman and Castaldi, 2008; Minkova et al., 2000).

La présence d'hydrogène issu des gaz de pyrolyse ou de la gazéification à l'eau rend aussi possible la réaction de méthanation :



Les conditions de pyrolyse influencent la réactivité des chars. En effet, selon les changements de structures subis durant la pyrolyse, la surface de char peut s'en trouver modifiée. Or une plus grande surface permet une réactivité accrue. Une étude récente suggère que la taille des particules importe peu mais que la densité du bois d'origine a une influence sur le taux de réaction (Reschmeier and Karl, 2016). Un bois de plus forte densité produisant un volume de gaz plus important à faire sortir de la particule de char, les changements dans la structure de la particule sont d'autant plus importants et les chars résultants offrent une surface plus importante.

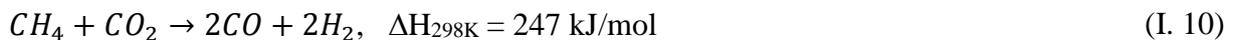
## I.2.4 Les réactions en phase gaz

Les réactions en phase gazeuse sont un aspect important pour la fabrication d'un gaz de synthèse de qualité (CO et H<sub>2</sub> uniquement). Cette étape de la réaction permet en effet le reformage du méthane au travers de deux réactions principales :

Vaporeformage :



Reformage à sec :



Il est à noter que la présence de CO<sub>2</sub> améliore la cinétique de la réaction de vaporeformage tandis que la présence de H<sub>2</sub> la freine (Hiblot et al., 2016). De plus, du fait de son endothermicité, le reformage est favorisé par l'augmentation de la température (Serrano-Lotina and Daza, 2014).

D'autres réactions importantes ont lieu dans cette phase gazeuse, telles que la réaction de water-gas shift (Éq. I. 8). Cette réaction peut aussi s'inverser en forte présence de CO<sub>2</sub> et ainsi former de l'eau susceptible de se condenser en sortie de zone chaude. Dans le cas d'une gazéification au CO<sub>2</sub>, cette formation d'eau représente une perte d'hydrogène par rapport à la quantité initiale contenue dans la biomasse.

Water-gas shift :



D'une manière générale et pour se rapprocher de l'équilibre thermodynamique, les températures élevées sont à favoriser et le temps de séjour des gaz doit être le plus long possible. La Figure 12 montre l'évolution des fractions molaires des principaux gaz composant le gaz de synthèse à l'équilibre thermodynamique lors d'une gazéification à l'eau (Éq (I. 4)). Cette figure est obtenue par minimisation de l'enthalpie libre (énergie de Gibbs).

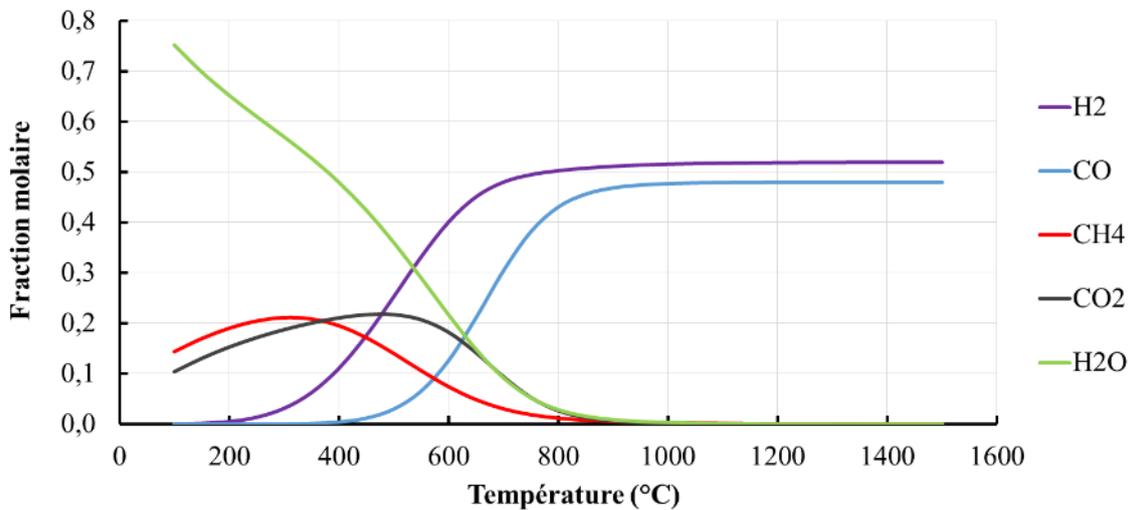


Figure 12 : Évolution de la composition à l'équilibre thermodynamique du gaz de synthèse lors de la gazéification de bois à l'eau en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 2H_2O$ )

## I.3 État de l'art de la gazéification de biomasse

### I.3.1 Technologies conventionnelles de conversion de la biomasse

Cette partie de l'état de l'art s'attache à décrire les principes de fonctionnement des différentes technologies de gazéification de biomasse. Le but n'est pas ici de dresser un état de l'art exhaustif des différents réacteurs de gazéification de biomasse existants car leur nombre est bien trop important. Il s'agit avant tout de montrer sur quels principes technologiques ces différents réacteurs s'appuient et de mettre en avant les défauts et qualités de chacune de ces technologies. Il y a encore quelques années, les seules technologies existantes pour la gazéification de biomasse étaient les réacteurs à lits fixes et les lits fluidisés (McKendry, 2002), mais récemment de nouvelles technologies de réacteurs ont émergé.

#### I.3.1.1 Lits fixes

Les réacteurs à lits fixes, comme leur nom l'indique, permettent la gazéification d'une charge immobile ou du moins n'ayant pas besoin d'être entraînée. Cela en fait des réacteurs simples de construction et relativement économiques mais qui sont limités dans leur mise à grande échelle (<1 MWth). Il existe plusieurs types de réacteurs à lit fixe qui se différencient notamment par l'écoulement des gaz à l'intérieur. On dénombre 3 grands types de réacteurs : (i) les réacteurs à tirage ascendant, (ii) à tirage descendant, et (iii) à tirage croisé. Les deux premiers sont représentés sur la Figure 13.

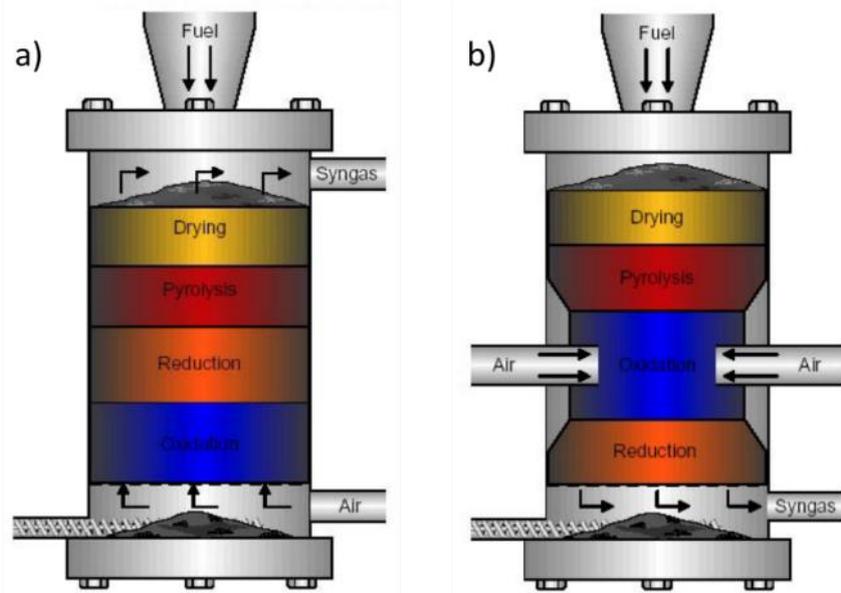


Figure 13 : Schéma de principe des réacteurs à lit fixe à tirage ascendant a) et tirage descendant b).  
 (Tagutchou, 2008)

Dans un réacteur à tirage ascendant, la biomasse est injectée par le haut du réacteur tandis que le gaz réactif et les produits gazeux circulent du bas vers le haut. Ce procédé permet d'utiliser la chaleur des gaz sortants pour sécher la biomasse entrante. Ce type de réacteur peut donc accueillir des biomasses très humides et les gaz de sortie sont ainsi refroidis rapidement. Le problème de cette technologie vient du fait que les goudrons étant produits lors de la phase de pyrolyse, et donc en haut du réacteur, ceux-ci sont emportés par les gaz de sortie et se retrouvent dans le gaz final.

Dans un réacteur à tirage descendant, le gaz réactif n'est pas injecté directement en haut du réacteur comme peut l'être la biomasse, mais à un niveau intermédiaire après que la phase de pyrolyse ait eu lieu. Les goudrons peuvent alors être craqués thermiquement sans être emportés par le gaz injecté. Les chars sont ensuite gazéifiés et les gaz produits sortent du réacteur par le bas. Ce type de réacteur nécessite des charges à faible taux d'humidité (< 20%) mais permet d'obtenir un gaz de synthèse beaucoup plus propre, à faible teneur en goudron. Sur ce même principe, certains réacteurs dits « étagés » séparent l'étape de pyrolyse et celle de gazéification des chars dans deux réacteurs. Après la phase de pyrolyse, les chars et les gaz produits sont amenés dans un second réacteur. Grâce à un apport d'oxygène dans ce second réacteur, les gaz de pyrolyse et autres matières volatiles subissent une combustion et les produits de cette combustion (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) servent à la gazéification des chars. Ce type de procédé permet de réduire la quantité de goudron finale en contrôlant séparément leur phase de production (1<sup>er</sup> réacteur) et de craquage thermique (2<sup>nd</sup> réacteur).

Pour les réacteurs à tirage transversal, l'injection des gaz se fait au même niveau que pour un tirage descendant mais la sortie des gaz aussi. La pyrolyse a ainsi lieu au-dessus de la zone d'injection des gaz mais les goudrons n'ont pas le temps d'être craqués. De plus les gaz sortant à haute température, le rendement thermique de ce type d'installation est faible (McKendry, 2002).

A plus grande échelle, la société URBAS<sup>1</sup> développe des unités de cogénération reposant sur des gazéificateurs à lit fixe pour des puissances développées autour de 150 kWe et 300 kWth.

### ***1.3.1.2 Lits fluidisés***

Les lits fluidisés sont la technologie la plus couramment utilisée pour la gazéification de biomasse (Matas Güell et al., 2012; Ravelli et al., 2008; Siedlecki et al., 2011). Lorsque la biomasse est constituée de bois, elle est généralement introduite sous forme de copeaux d'une taille de l'ordre du centimètre. A l'intérieur de ces réacteurs, la température se situe généralement entre 800°C et 900°C pour maximiser la production de gaz. Il existe plusieurs types de réacteurs à lit fluidisé comme le montre la Figure 14. Pour aider à la fluidisation du lit

---

<sup>1</sup> <http://www.urbas.at/>

de biomasse et dans certains cas servir de catalyseur à la réaction, un matériau de lit est mélangé à la biomasse. Les matériaux de lit usuellement utilisés sont le sable, l'olivine calcinée ou la dolomite.

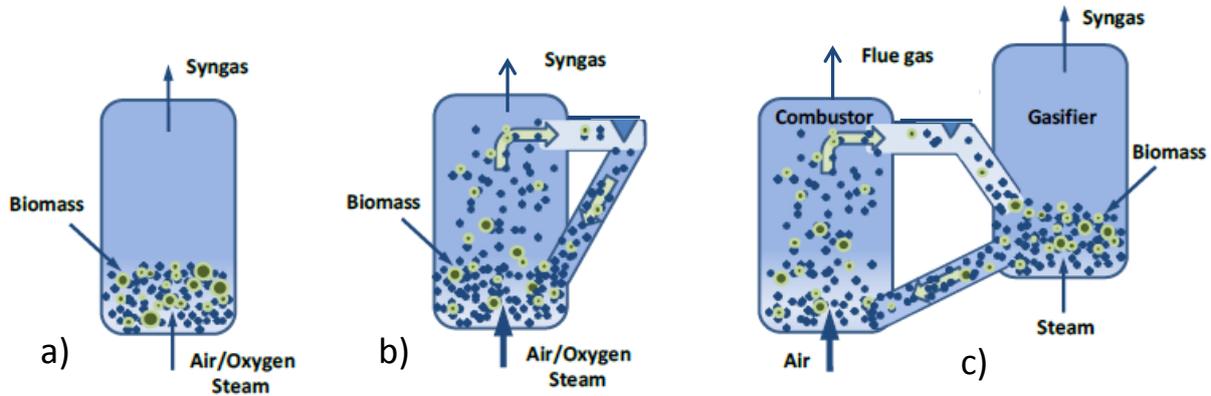


Figure 14: Schéma de principe des différents types de réacteur à lit fluidisé (NNFCC project 09/008, n.d.). a) lit fluidisé bouillonnant ; b) Lit fluidisé à recirculation ; c) Lit fluidisé double

Les goudrons produits en lit fluidisé, ainsi que les cendres, font partie des difficultés technologiques à gérer :

- Les goudrons sont gazeux aux températures de fonctionnement des lits fluidisés : ils peuvent être partiellement convertis par l'utilisation de catalyseurs in-situ (type olivine calcinée), mais subsistent néanmoins dans le gaz en quantité non négligeable et doivent être abattus à un niveau qui dépend de l'utilisation ultérieure du syngaz (condensation, lavage,...).
- Les espèces inorganiques contenues dans la biomasse peuvent former des phases liquides dans le lit, et ainsi former des agglomérats de tailles variables avec les matériaux du lit. Il en résulte une diminution du rendement de la conversion, voire un arrêt de l'installation quand la défluidisation se produit. Il existe des additifs qui permettent de retarder ces processus d'agglomération. Des solutions technologiques de soutirage des agglomérats en pied de lit fluidisé, associées à un renouvellement du lit, sont aussi mises en œuvre à l'échelle industrielle.

L'hydrodynamique du réacteur joue un rôle déterminant dans le bon fonctionnement d'un réacteur à lit fluidisé, et la vitesse minimale de fluidisation du lit est un facteur clé. Le fonctionnement plus détaillé, et le principe de la mesure de la vitesse minimale de fluidisation sont décrits dans (Kunii and Levenspiel, 1991).

Les lits fluidisés sont les technologies les plus utilisées à grande échelle dans le cadre de centrales de cogénération pour la génération d'électricité et de chaleur pour des réseaux de

chaleur. La première de ces centrales, développée par Repotec<sup>2</sup> et se trouvant à Güssing (Autriche), utilise un lit fluidisé à recirculation pour des puissances développées de 2 MWe et 4,5 MWth. La technologie à lit fluidisé double est aussi utilisée en Autriche pour la cogénération par la société ORTNER<sup>3</sup> au travers d'installations à grande échelle situées à Oberwart (2,4 MWe, 4,1 MWth) et Villach (3,9 MWe, 6,7 MWth).

### *1.3.1.3 Vis sans fin chauffée*

Cette technologie brevetée (Spirajoule®)<sup>4</sup> utilise l'effet Joule pour chauffer une vis sans fin à l'aide d'un courant électrique (Figure 15). La charge est donc convoyée le long de la vis et est chauffée par cette dernière dans un même temps. Cette technologie est avant tout utilisée pour la pyrolyse.

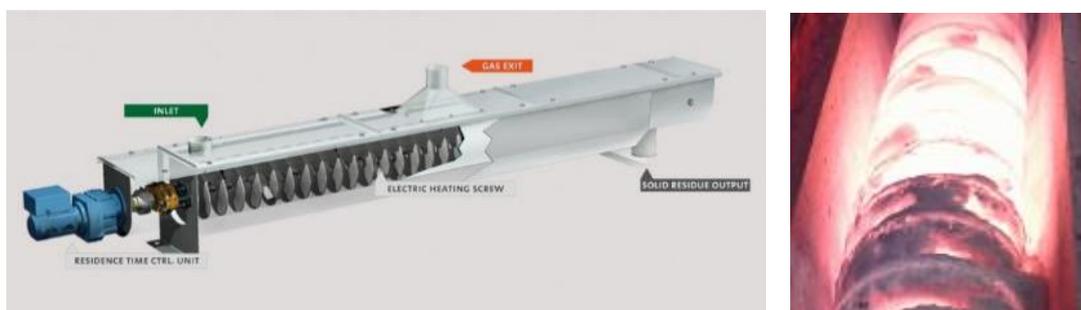


Figure 15: Vue du système de vis de pyrolyse de la société ETIA

La vis est d'abord chauffée à la température nominale de fonctionnement pour la torréfaction ou la pyrolyse alors qu'un régulateur surveille la montée en température. Une fois la température nominale atteinte, la charge est introduite.

Grâce à cette phase de chauffe, la charge atteint très rapidement la température nécessaire à la réaction de pyrolyse. Selon la température à laquelle celle-ci a lieu, elle peut être exothermique et il n'est pas nécessaire de maintenir la vis en température. L'alimentation électrique s'arrête alors mais peut être relancée en cas de changement dans les conditions d'alimentation (augmentation du taux d'humidité ou du débit) ou de baisse de température. Les gaz produits sont récupérés soit en cours de transport, soit en sortie de vis.

En ajoutant une injection de gaz oxydant, il est facile d'imaginer que ce type de système puisse être utilisé pour la gazéification de biomasse à condition d'atteindre des températures suffisamment hautes.

---

<sup>2</sup> <http://repotec.at/>

<sup>3</sup> <http://www.ortner-anlagen.at/>

<sup>4</sup> <http://www.biogreen-energy.com/biogreen/spirajoule/>

### 1.3.1.4 Réacteurs à flux entraîné

Les réacteurs à flux entraîné sont une technologie de référence dans le domaine de la production de carburant liquide. Ces réacteurs sont caractérisés par une température de fonctionnement élevée (supérieure à 1300°C) et par l'introduction de la biomasse par pulvérisation. Une partie de cette biomasse pulvérisée est brûlée grâce à un débit d'oxygène maîtrisé permettant ainsi la chauffe du réacteur. Le reste des particules de biomasse pulvérisées étant soumises à un très fort flux de chaleur, est très rapidement converti en un syngaz de qualité contenant peu de goudrons et d'hydrocarbures. La Figure 16 résume le principe de fonctionnement de ce type de réacteur.

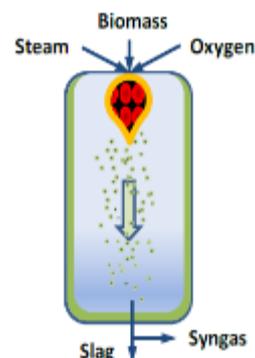


Figure 16: Schéma de principe d'un réacteur à flux entraîné (NNFCC project 09/008, n.d.)

La température à l'intérieur du réacteur étant élevée, un soin particulier doit être apporté à la conception et l'entretien des parois. Dans le cas d'un réacteur de petite taille (< 1 t/h), une technique adaptée consiste à isoler le réacteur avec un matériau réfractaire et à le remplacer régulièrement à cause de sa dégradation progressive. Au-delà de cette valeur de débit, le ratio pertes thermiques/puissance globale devient suffisamment faible pour utiliser un système de refroidissement. Un matériau conducteur de chaleur est alors utilisé comme paroi (du carbure de silicium dans la plupart des cas) sur lequel viennent se fixer les cendres issues de la réaction qui forment alors un écran protecteur.

Les résidus condensables sont extraits du gaz grâce à un refroidissement à l'eau. Une grande partie des cendres est récupérée de cette manière. Les espèces gazeuses ainsi que les aérosols peuvent être séparés et acheminés plus loin dans l'installation. Cependant il est possible qu'une partie de ces cendres s'accumule le long des parois ou des échangeurs de chaleur pouvant ainsi les boucher. De plus la présence possible de chlorure alcalin présente un risque de corrosion pour les canalisations.

La gestion de ces impuretés est un enjeu particulièrement important pour les installations industrielles, même si la ressource telle que le bois contient peu de cendres. En effet, l'accumulation de celles-ci au cours du temps (7500h de fonctionnement par an) peut conduire à des phénomènes de bouchage et de corrosion. A fortiori, la tendance étant à l'utilisation de ressources moins nobles et donc plus chargées en cendres que le bois (résidus agricoles 10%, boues d'épuration 40% en masse d'espèces minérales), cette problématique reste donc d'actualité.

### 1.3.1.5 Réacteurs à jet

Ce type de réacteur fut développé pour la première fois par K. B. Mathur et P. E. Gishler (Mathur and Gishler, 1955) dans le but d'améliorer la surface de contact entre solide et gaz. Ces réacteurs se présentent sous la forme d'un cylindre ou d'un pavé vertical à fond plat ou incurvé. La hauteur du fond incurvé est très inférieure à celle du reste du réacteur. Le principe de fonctionnement de ce type de réacteur est décrit dans la Figure 17.

Tandis que les particules de solide sont introduites dans le lit de la même manière que pour un lit fluidisé, le comportement du gaz diffère. Celui-ci est introduit à une vitesse plus importante provoquant la création d'un tunnel au cœur du réacteur entraînant ainsi une partie des particules vers le haut du réacteur tandis que le reste du lit sur les bords du réacteur s'affaisse. Plus souvent utilisés pour le séchage de matériaux, les réacteurs à jet sont aussi utilisés pour la pyrolyse (Fernandez-Akarregi et al., 2013) et la gazéification de biomasse (Erkiaga et al., 2014, 2013). En effet ce type de réacteur est particulièrement adapté au brassage de particules de taille et de forme irrégulières comme c'est le cas pour la biomasse (Olazar et al., 2003).

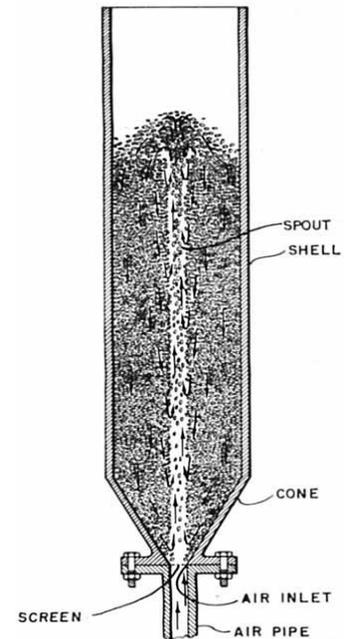


Figure 17: Schéma de principe d'un réacteur à jet (Mathur and Gishler, 1955)

Le bon fonctionnement de ce type de réacteur est très fortement influencé par un grand nombre de paramètres qu'ils soient physiques (vitesse du gaz, densité des particules...) ou géométriques (hauteur du lit, diamètre du fond du réacteur...). Il convient donc de porter une grande attention au dimensionnement de ces paramètres lors de la conception d'un réacteur de ce type, à plus forte raison dans le cadre de l'utilisation de biomasse comme particules solides. Une review regroupant les études existantes sur le comportement des particules de biomasse dans un lit à jet a déjà été publiée (Cui and Grace, 2008). Avant cela, un autre article a été publié, cette fois-ci non-spécifique à la biomasse mais spécifique au fonctionnement des réacteurs coniques (Olazar et al., 2003).

A grande échelle, les réacteurs de gazéification ont quasiment tous un fonctionnement autothermique, ce qui se traduit par une perte de 30% de la biomasse pour les besoins de la combustion. Cela représente un manque à gagner important en termes de production gazeuse. Pour pallier ce problème, les technologies de réacteurs solaires sont étudiées depuis la fin des années 70 (Lédé, 2016). En se passant d'une phase de combustion, la gazéification par voie solaire permet de gazéifier l'ensemble de la biomasse et d'éviter la pollution du gaz de synthèse par les produits de combustion, limitant ainsi les besoins de traitement du gaz produit. La gazéification par voie solaire est de plus un moyen de stocker chimiquement de l'énergie solaire

au travers du gaz de synthèse. L'inventaire des technologies solaires de gazéification existantes est réalisé dans la partie suivante.

### **I.3.2 Technologies solaires de conversion de la biomasse**

Plusieurs articles de review sur les réacteurs solaires pour la gazéification de biomasse ont été publiés à ce jour (Loutzenhiser and Muroyama, 2017; Nzihou et al., 2012; Piatkowski et al., 2010; Puig-Arnavat et al., 2013; Villafán-Vidales et al., 2017). Cette partie de l'état de l'art s'appuie principalement sur ces publications sans oublier de faire état des publications récentes sur le sujet. Il s'agit ici de mettre en avant les avantages offerts par la gazéification par voie solaire tout en soulignant les problèmes technologiques que cela pose et les solutions qui peuvent y être apportées. Cet inventaire technologique complet est à la base de la réflexion pour la conception d'une nouvelle technologie de réacteur solaire pour la gazéification de biomasse dont il sera question dans le Chapitre 4.

Pour la plupart des réacteurs présentés dans cette partie, le rendement énergétique global est calculé de la façon suivante :

$$\eta_g = \frac{PCI_{syngaz} * Q_{syngaz}}{P_{solaire} + PCI_{biomasse} * Q_{biomasse}} \quad (I. 12)$$

Cette formule exprime le rapport de l'énergie chimique sortant du réacteur sous la forme du gaz de synthèse sur l'énergie entrant dans le réacteur sous la forme du rayonnement solaire et de la biomasse. Certains auteurs n'ayant pas exprimé le rendement de leur réacteur de cette façon, la formule utilisée sera donnée en cas de besoin.

#### ***I.3.2.1 Ensoleillement direct et indirect***

Indépendamment du type de réacteur dont il est question, il faut distinguer deux grandes familles de réacteurs que sont (i) les réacteurs à chauffage par ensoleillement direct et (ii) les réacteurs à chauffage par ensoleillement indirect (Figure 18). La distinction se fait sur la façon dont les réactifs vont recevoir le flux solaire. Dans le cas d'un ensoleillement direct, les réactifs sont directement exposés au flux solaire concentré, ce qui permet d'atteindre de hauts niveaux de température (en fonction du facteur de concentration). Cependant, ce type de technologie nécessite l'utilisation d'une fenêtre ou d'un hublot séparant la chambre de réaction de l'air extérieur. La présence de cette surface transparente peut s'avérer handicapante si les flux de réactifs et de produits (gaz, char, goudrons) sont mal gérés. En effet, la salissure de cette surface peut entraîner son opacification et donc sa surchauffe sous l'effet du flux concentré. A l'inverse, dans le cas d'un ensoleillement indirect, c'est une paroi opaque qui reçoit le flux solaire concentré et le transmet par rayonnement infrarouge aux réactifs à l'intérieur du réacteur ce qui évite tout problème lié à la présence d'un hublot. En revanche, l'utilisation d'une paroi de

transfert induit de plus fortes pertes thermiques dans le réacteur du fait de la réémission d'une partie du rayonnement absorbé vers l'extérieur. Certaines technologies de réacteur solaire pour la gazéification de biomasse permettent la conception de réacteur fonctionnant en mode de chauffage direct ou indirect mais pour d'autres seul un type d'ensoleillement est possible.

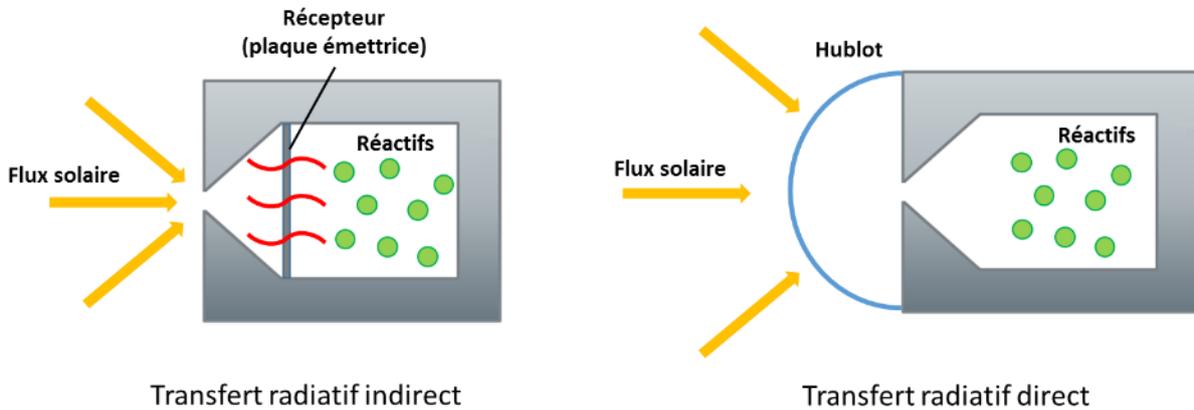


Figure 18: Schéma de principe des réacteurs à chauffage indirect et direct

Il est à noter que l'état de l'art présenté ici concerne des prototypes à l'échelle laboratoire et que beaucoup de ces prototypes ont été testés sous un flux solaire simulé à l'aide de lampes ou d'un four électrique. Ainsi, bien qu'ils aient été conçus pour fonctionner en ensoleillement direct ou indirect, certaines contraintes liées à l'utilisation du flux solaire réel (variations du flux, vitesse de chauffe du réacteur...) sont occultées.

### ***1.3.2.2 Réacteurs solaires à lit fixe***

Ce type de réacteur fut le premier à voir le jour (Gregg et al., 1980). Le premier concept établi est un réacteur à flux direct consistant en un tube en inox vertical de 30 cm de diamètre interne et de 1 m de hauteur (Figure 19). L'extrémité basse du tube se prolonge horizontalement jusqu'à un hublot de 20 cm de diamètre en verre de silice recevant le flux solaire concentré (jusqu'à 23 kW). La charge est introduite dans la partie verticale du réacteur. La partie inférieure du lit reçoit donc le rayonnement solaire concentré à travers le hublot et de la vapeur d'eau ou du CO<sub>2</sub> est injecté. La gravité assure le fonctionnement continu du réacteur au fur et à mesure que le bas du lit est gazéifié. Dans ce réacteur furent gazéifiés : charbon sub-bitumineux, charbon actif, coke et un mélange de biomasse et de charbon. La biomasse en question est un mélange assez divers dont la composition exacte n'est pas donnée. Parmi les autres composants non spécifiés se trouvent notamment des coquilles de noix et des déchets de fermes. Si les auteurs précisent que le hublot était protégé des goudrons et des cendres par les flux gazeux entrants, il n'est aucunement fait mention de leur gestion post-gazéification. Pour ce réacteur, les auteurs utilisent deux formules différentes pour le calcul du rendement énergétique du réacteur :

Gazéification à l'eau :

$$\eta = \frac{n_{CO} * \Delta H_1 + n_{CO_2} * \Delta H_2}{Q_{solar}} \quad (I. 13)$$

Gazéification au CO<sub>2</sub> :

$$\eta = \frac{n_{CO} * \Delta H_3}{Q_{solar}} \quad (I. 14)$$

Avec  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  respectivement les enthalpies de réactions du reformage à l'eau du carbone (I. 6), de la réaction  $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$  et de la réaction de Boudouard (I. 7). Ces formules sont utilisées pour définir le rendement énergétique des réacteurs les plus anciens.

D'un point de vue énergétique, des pertes importantes furent reportées du fait de la réflectivité du hublot et de sa taille trop petite par rapport à celle du foyer, ne permettant pas à la totalité du flux d'entrer dans le réacteur. Il fut également noté que la production de gaz se faisait d'autant plus importante que la puissance solaire augmentait. Cependant lorsque de la vapeur était utilisée pour la réaction de gazéification, l'impact de la puissance solaire devenait presque nul sur le taux de production du gaz et sur sa composition lorsque la température dépassait 1075 K. Pour les essais avec le mélange biomasse/charbon, la composition du gaz obtenu fut à peu près la suivante : 50 vol% H<sub>2</sub>, 25 vol% CO, 20 vol% CO<sub>2</sub>, 7 vol% CH<sub>4</sub> entre 975 K et 1075 K. La proportion de H<sub>2</sub> obtenue est légèrement inférieure à celles des autres charges, de l'ordre de 4%, et les proportions de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> légèrement supérieures, de l'ordre de 4% et 6% respectivement. Enfin un rendement énergétique maximum de 34% fut obtenu pour une puissance solaire de 17 kW avec une charge de charbon actif.

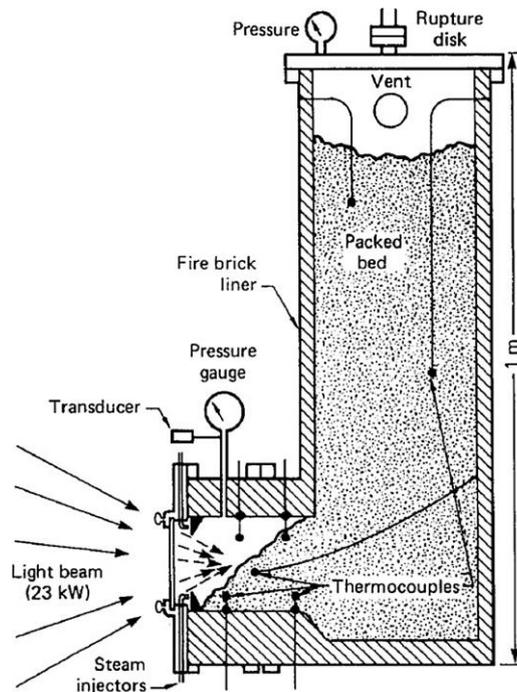


Figure 19: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux direct horizontal (Gregg et al., 1980)

D'autres réacteurs à lit fixe furent testés notamment par Taylor et al. (Taylor et al., 1983) sous flux solaire descendant (beam down). Le point focal étant situé en haut du réacteur, la charge est poussée vers le haut au fur et à mesure de l'avancée de la gazéification à l'aide d'un piston (Figure 18). De l'eau est injectée par le dessus du lit et se transforme en vapeur à son contact, fournissant ainsi l'oxygène nécessaire à la réaction. Les gaz formés traversent ensuite le reste du lit pour être évacués par le bas du réacteur. Furent gazéifiés dans ce réacteur sous un flux solaire de 2 kW : charcoal, bois de pin et papier magazine. Dans le cas du bois de pin, les échantillons utilisés consistaient en des cylindres solides de bois séché ou des copeaux de bois. Au début du processus, un flux de CO<sub>2</sub> devait être envoyé pour protéger le hublot des goudrons.

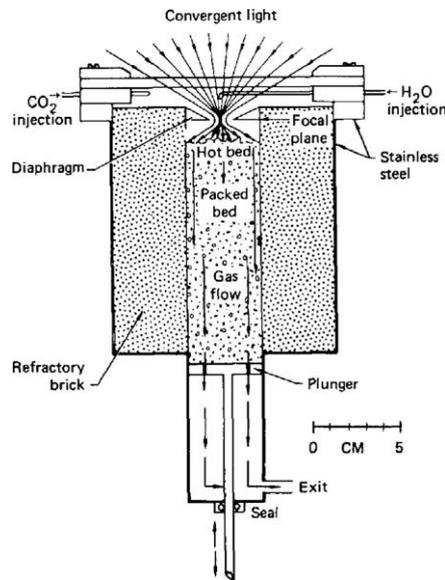


Figure 20: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux direct vertical (Taylor et al., 1983)

Le rendement énergétique (I. 13) de ce réacteur est de 40%. Pour la gazéification de bois de pin, la composition moyenne du gaz fut la suivante : 57 vol% H<sub>2</sub>, 29,1 vol% CO, 8,3 vol% CO<sub>2</sub>, 4,4 vol% CH<sub>4</sub>. Ce réacteur a aussi fait l'objet d'une étude théorique sur les transferts de chaleur et de masse au sein du réacteur (Belghit and Daguene, 1989). Enfin un autre réacteur avec un principe de fonctionnement similaire existe, qui sert à gazéifier du schiste bitumineux et du charbon (Flechsengar and Sasse, 1995).

Ce type de réacteur, simple et robuste, existe aussi en irradiation indirecte. Le flux solaire est concentré sur une plaque émettrice réémettant le flux de chaleur vers la chambre de réaction contenant la biomasse et une buse de vaporisation injecte de la vapeur sous le lit (Figure 21).

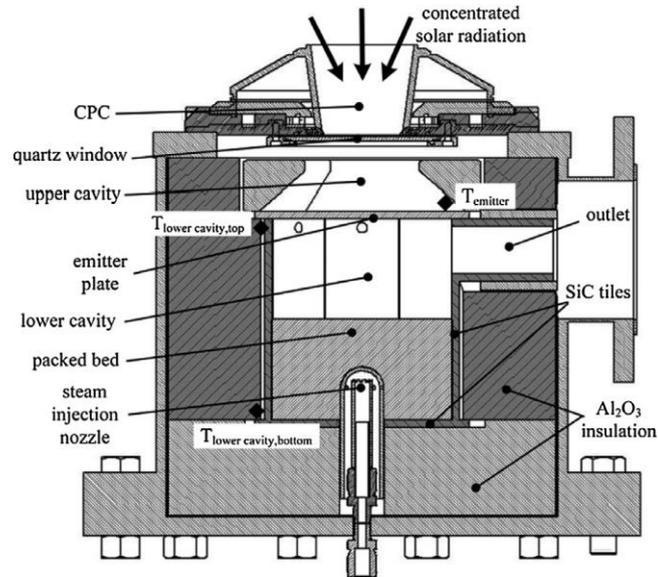


Figure 21: Vue en coupe du réacteur à lit fixe à flux indirect (Piatkowski and Steinfeld, 2008)

Un prototype de 5 kW fut construit et testé expérimentalement par Piatkowski et al. (Piatkowski and Steinfeld, 2008). Conçu à l'origine pour la gazéification du charbon de hêtre, plusieurs types de ressources furent ensuite testées à des températures atteignant jusqu'à 1217°C (Piatkowski et al., 2009) (Tableau 3).

Tableau 3 : Récapitulatif des conditions initiales de gazéification pour les différentes matières carbonées utilisées (Piatkowski et al., 2009)

Feedstock	Industrial sludge	Sewage sludge	Scrap powder	tire	Fluff	South coal	African	Beech charcoal
Packed-bed initial height (cm)	11	9.2	5.0		13.9	6.8		8.2
Packed-bed initial mass (kg)	0.550	0.802	0.288		0.629	0.67		0.335
Maximum solar concentration at aperture (suns)	2531	2953	2530		2652	2352		1960
Water vapor concentration (%)	0–76	0–65	0–83		0–65	0–70		0–82

Plusieurs indicateurs de performances furent mesurés lors de ces essais dont notamment le rendement énergétique global ( $\eta_g$ ) ici noté  $\eta$ , la masse de matière carbonée gazéifiée et le cold gas efficiency (CGE) ici appelé U (Tableau 4).

Tableau 4 : Indicateurs de performances du réacteur à lit fixe pour les différentes charges de matière carbonée (Piatkowski et al., 2009).

Feedstock	Industrial sludge	Sewage sludge	Scrap powder	tire	Fluff	South coal	African	Beech charcoal
$U$ (-)	1.07	1.16	0.83		0.69	1.25		1.30
$\eta$ (%)	28	18	17.3		15.9	23.3		29

Feedstock	Industrial sludge	Sewage sludge	Scrap powder	tire	Fluff	South coal	African	Beech charcoal
Packed-bed mass reduction (kg)	0.423	0.488	0.263		0.629	0.378		0.291
Average bed shrink rate (cm/h)	4.1	2.6	2.2		4.1	1.5		2.8
Packed-bed top surface temperature (K)	1490	1423	1470		1423	1470		1490

Bien qu’il y ait effectivement eu gazéification dans chacun des cas, ce type de réacteur reste peu performant d’un point de vue énergétique et ce pour plusieurs raisons. Tout d’abord la surface émettrice, bien que permettant de protéger la vitre, réémet de chacun de ses deux côtés. Une grande partie du flux de chaleur est donc émis vers l’extérieur du réacteur et ne participe pas à la réaction de gazéification. De plus, malgré un temps de séjour très long, le lit de charbon de hêtre n’est pas totalement gazéifié. Ceci s’explique par le fait que le rayonnement n’est reçu qu’en surface. Un gradient de température important se forme donc au sein du lit de biomasse. L’apport de chaleur au fond du lit se fait donc très lentement par conduction, ce qui n’est pas bénéfique à la réaction de gazéification qui est favorisée par un flux de chaleur plus fort sur un temps plus court pour éviter la formation de char et de cendres (Deglise et Donnot, 2004). Enfin, ce réacteur de type batch nécessite des temps de chargement et de déchargement, ce qui est plus contraignant qu’un réacteur à flux continu. Cependant, il a tout de même l’avantage d’être très robuste, simple de conception et de pouvoir accepter n’importe quel type de charge.

Suite à ces essais, un modèle réactionnel fut développé par la même équipe (Piatkowski et al., 2010) pour déterminer les taux de gazéification de différents types de déchets (poudre de pneu, boue d’épuration...). Un second modèle fut ensuite développé pour la gazéification de matière carbonée à haute teneur en matières volatiles (Piatkowski and Steinfeld, 2011). Ce modèle fut validé à partir de résultats obtenus avec le réacteur précédent et utilisé pour simuler le fonctionnement d’un réacteur à plus grande échelle de 200 kW. Ce modèle indique que pour cette technologie de réacteur, un diamètre proportionnellement plus large que celui du prototype réalisé est à préconiser pour améliorer le taux de conversion.

Le type de réacteur montré ici met en avant le problème que pose un gradient de température important au sein du lit de biomasse.

### ***1.3.2.3 Réacteurs solaires à lits fluidisés***

Ce type de réacteur tente de pallier le problème du gradient de température posé par le lit fixe en faisant circuler un flux de gaz depuis le fond du lit pour le fluidiser. Le but est ici d’homogénéiser la température du lit, tout comme dans le cas des réacteurs à lit fluidisé conventionnels. Cette solution fut rapidement envisagée pour la gazéification de matière carbonée. Le premier d’entre eux conçu par Taylor et al. (Taylor et al., 1983) consiste en un

tube vertical de verre de silice irradié directement par un four solaire de 2 kW (Figure 22). Le lit de biomasse, ici du charbon de noix de coco, est fluidisé par injection de CO<sub>2</sub> à une vitesse allant de 2 à 15 m/min. Les performances de ce réacteur furent comparées au réacteur à lit fixe conçu par la même équipe (Taylor et al., 1983).

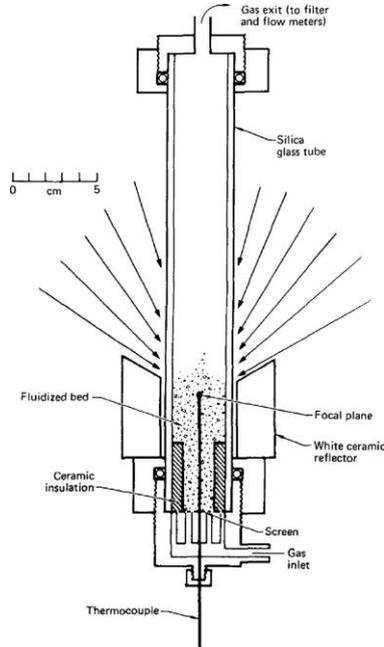


Figure 22: Réacteur à lit fluidisé à flux direct (Taylor et al., 1983)

Par rapport à son équivalent en lit fixe qui atteint un rendement énergétique (I. 13) de 40%, celui-ci n'atteint que 10% à 950°C. Les auteurs expliquent cette performance plus faible par les nombreuses pertes thermiques présentes sur ce réacteur : pertes par rayonnement sur la partie supérieure, pertes thermiques par les réflecteurs en céramique et pertes à travers l'échappement du gaz.

Malgré les pertes thermiques importantes de ce premier prototype, de nombreux autres réacteurs de ce type ont été réalisés en irradiation directe (Kodama et al., 2002; Müller et al., 2003; Murray and Fletcher, 1994) et un modèle diphasique fut développé (Gordillo and Belghit, 2011) à partir des données récoltées par Piatkowski et al. (Piatkowski and Steinfeld, 2008) sur un lit fixe. L'un de ces réacteurs développé par Kodama et al. (Kodama et al., 2010) présenté sur la Figure 23 fut conçu pour gazéifier du coke de houille à l'aide de dioxyde de carbone. Ce réacteur fut testé sous un flux solaire simulé de 6 kW généré par une lampe à arc au xénon permettant d'atteindre des températures supérieures à 1000°C. Les essais furent conduits avec différentes tailles de particules sous un même débit de CO<sub>2</sub> de 6.5 NL/min et une puissance entrante d'environ 1.1 kW.

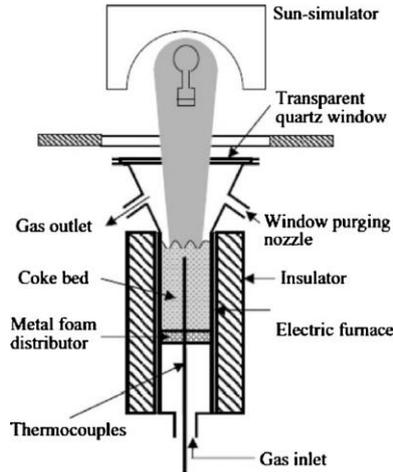


Figure 23: Schéma du réacteur à lit fluidisé pour la gazéification de coke de houille. (Kodama et al., 2010)

Trois tailles de particules furent testées et pour chacune le rendement énergétique global ( $\eta_g$ ) maximum fut différent : 8% pour les particules entre 300 et 500  $\mu\text{m}$ , 14% pour celles entre 500 et 710  $\mu\text{m}$  et enfin 12% pour celles entre 710 et 1000  $\mu\text{m}$ . Il fut constaté que le taux de conversion du coke diminuait grandement au fur et à mesure de la réaction du fait de l'affaissement du lit. De plus, après avoir mesuré la température au sein du lit, les auteurs ont conclu que le rayonnement ne chauffait que la partie supérieure du lit créant de nouveau un gradient de température au sein du lit comme dans le cas du lit fixe. Cette différence de température dans les lits fluidisés fut aussi constatée sur un autre réacteur (von Zedtwitz and Steinfeld, 2005) d'abord grâce à la simulation à partir de modèles, puis confirmée par des données expérimentales. La montée en température se fait alors très rapidement dans le quart supérieur du lit et de façon plus lente et homogène dans le reste du lit.

Afin d'éviter ce phénomène de stratification, des réacteurs à recirculation interne furent développés. Le plus récent fut conçu par Gokon et al. (Gokon et al., 2012) fonctionnant avec des lampes au xénon simulant le rayonnement solaire et atteignant des températures entre 1017 °C et 1517 °C. Dans ce type de réacteur, la biomasse circule du bas vers le haut dans une cavité cylindrique, puis redescend par une cavité annulaire tout autour de la première cavité (Figure 24). La biomasse est ainsi bien mieux mélangée que dans un lit fluidisé classique, ce qui permet d'atteindre une température homogène dans tout le réacteur.

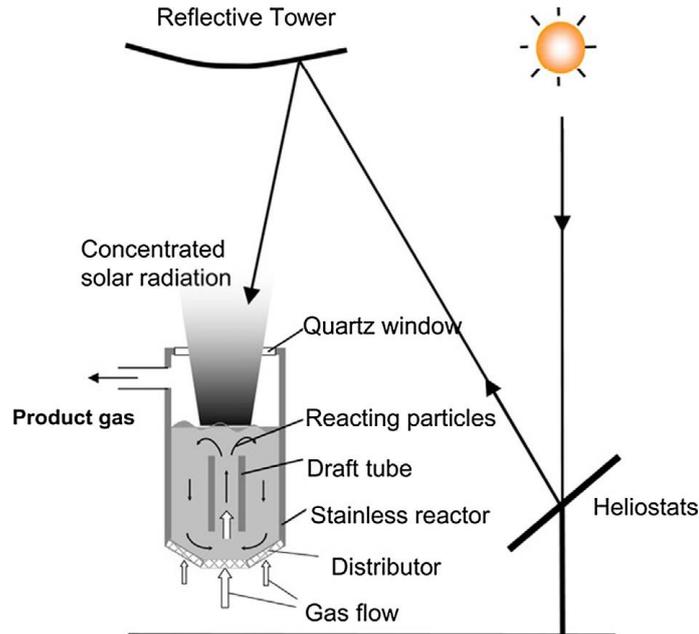


Figure 24 : Schéma du réacteur à lit fluidisé avec recirculation interne (Gokon et al., 2012).

Pour une puissance reçue de 3 kW et en injectant du  $\text{CO}_2$ , ce réacteur parvient à un rendement énergétique global ( $\eta_g$ ) de 12% et un taux de conversion de carbone ( $X_c$ ) de 73%. Un réacteur similaire développé par la même équipe (Kodama et al., 2008) parvenait à un taux de conversion énergétique similaire pour une puissance de seulement 0,9 kW. Les performances de ce réacteur (Gokon et al. 2012) furent comparées à celles du réacteur développé par Kodama et al. (2010). Le réacteur à circulation interne s'est avéré avoir un taux de gazéification (débit charge gazéifiée/débit charge injectée) plus important que le lit fluidisé classique dû au fait que les températures au fond et au milieu du réacteur étaient plus élevées. Plus récemment, ce réacteur fut de nouveau testé pour la gazéification de coke de houille à la vapeur avec un lit de particules de quartz (Gokon et al., 2014) et sans particules de quartz (Gokon et al., 2015). Dans ce dernier cas, le réacteur a atteint un rendement énergétique ( $\eta_g$ ) maximum de 9,7% et un taux de conversion du carbone ( $X_c$ ) maximum de 63%. Au bout des essais d'une durée de deux heures, le gaz obtenu ne contenait que 2% de  $\text{CO}_2$  et le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  fut d'environ 1,2 tout le long.

Un nouveau type de réacteur à lit fluidisé rotatif a récemment été proposé pour améliorer la maîtrise du temps de séjour et des flux de gaz (Lu et al., 2016). Ce réacteur n'est cependant encore qu'à l'état de concept (Figure 25) et la preuve de son fonctionnement en condition réelle n'a pas été apportée.

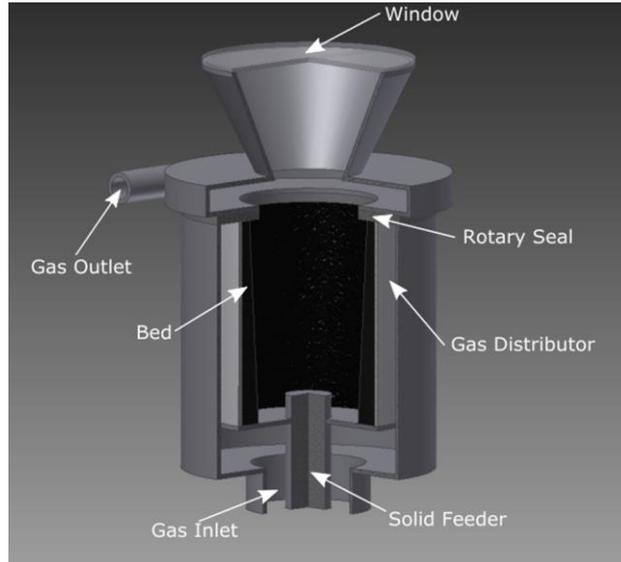


Figure 25 : Schéma du concept de réacteur solaire rotatif à lit fluidisé pour la gazéification de biomasse

Le cas des lits fluidisés met en avant l'importance de l'homogénéité en température du lit pour se placer dans des conditions de gazéification optimales.

### I.3.2.4 Réacteurs solaires à vortex

Dans les réacteurs solaires à vortex, la biomasse est injectée dans un tube conique et mise en mouvement grâce à plusieurs flux de gaz oxydants. Le transfert de chaleur peut se faire ici par rayonnement direct, puisque des flux de gaz inertes supplémentaires servent à protéger le hublot des produits de la gazéification.

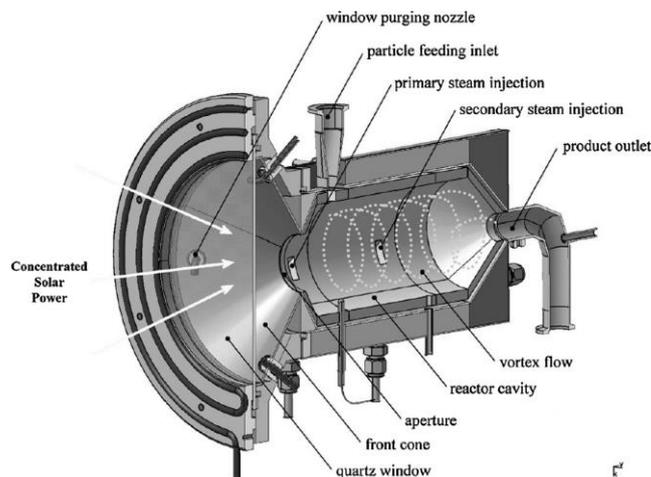


Figure 26 : Schéma du réacteur vortex 5 kW (Z'Graggen et al., 2006)

Le premier réacteur de ce type fut développé au Paul Scherrer Institute (Suisse) par Z'Graggen et al. (Z'Graggen et al., 2006) sous la forme d'un prototype de 5 kW (Figure 26) devant servir ensuite à la réalisation d'un réacteur de taille plus importante. Dans ce réacteur

furent gazéifiés du coke de pétrole ainsi qu'un mélange pâteux de coke de pétrole avec de la vapeur (Z'Graggen et al., 2007). En plus de l'injection de gaz servant à protéger le hublot, celui-ci est refroidi grâce à la circulation d'une huile de refroidissement sur sa périphérie. De l'huile est utilisée afin de refroidir à une température supérieure à la température de condensation de l'eau. Pour ce réacteur le rendement énergétique est calculé de la façon suivante :

$$\eta = \frac{X_{petcoke} * n_{petcoke} * \Delta H_{petcoke}^0}{Q_{solar}} \quad (I. 15)$$

Malgré un rendement énergétique plutôt faible, entre 4,8% et 8,6 %, ce réacteur atteint un taux de conversion de matière carbonée ( $X_c$ ) élevé allant jusqu'à 87% pour un débit de coke de 2,26 g.min<sup>-1</sup> et un débit de vapeur de 6,03 g.min<sup>-1</sup>. Ceci s'explique par un ratio molaire eau/coke élevé d'une valeur de 4,8 et ce malgré un temps de séjour très court dans le réacteur (0,98-2,53 s). La majorité de l'énergie est utilisée pour chauffer les réactifs, et notamment l'eau, à la température de réaction (1227°C). Ceci explique le taux de conversion énergétique relativement bas. La composition moyenne molaire des gaz produits est la suivante : 62% de H<sub>2</sub>, 25% de CO, 12% de CO<sub>2</sub>, et 1% de CH<sub>4</sub>.

Ce même réacteur fut aussi utilisé pour la gazéification de gaz résiduels de pétrole (Z'Graggen and Steinfeld, 2008). Les simulations réalisées pour un réacteur de ce type à l'échelle 1 MW prédisent un rendement énergétique de 63% pour un débit de matière à gazéifier de 76 kg/h. A partir de ce prototype, un passage à l'échelle 300 kW fut étudié (Z'Graggen et al., 2008). De plus, un réacteur de 500 kW basé sur ce même concept fut conçu par Vidal et al. (Vidal et al., 2010) et testé à la Plataforma Solar de Almeria.

Ce réacteur atteint un taux de conversion du carbone très élevé pour un temps de séjour extrêmement court comparé aux réacteurs fonctionnant en discontinu. Ce résultat est possible grâce au fait que le débit de coke est faible par rapport au débit de vapeur. De plus, le réacteur ne contient jamais beaucoup de coke à la fois, ce qui permet au peu de matière carbonée et de vapeur présente de recevoir très rapidement l'énergie nécessaire à la montée en température et à la gazéification. En contrepartie, le taux de conversion énergétique devient très faible en raison de la surabondance d'énergie reçue par le réacteur comparée à l'énergie nécessaire pour la réaction, ce qui implique d'importantes pertes thermiques. L'utilisation de débits gazeux importants (refroidissement de la fenêtre, entraînement de la charge carbonée) entraîne également une diminution des efficacités énergétiques et une dilution du gaz produit. Ce type de réacteur montre cependant qu'il est possible de réaliser un mode de fonctionnement en continu avec des performances plus intéressantes qu'un réacteur fonctionnant par batch discontinu.

Ce réacteur a récemment été adapté pour un fonctionnement en mode de chauffage indirect et sous pression (< 5,9 bar) grâce à l'ajout d'une cavité absorbante cylindrique en SiC (Müller et al., 2017). Cette configuration est présentée sur la Figure 27.

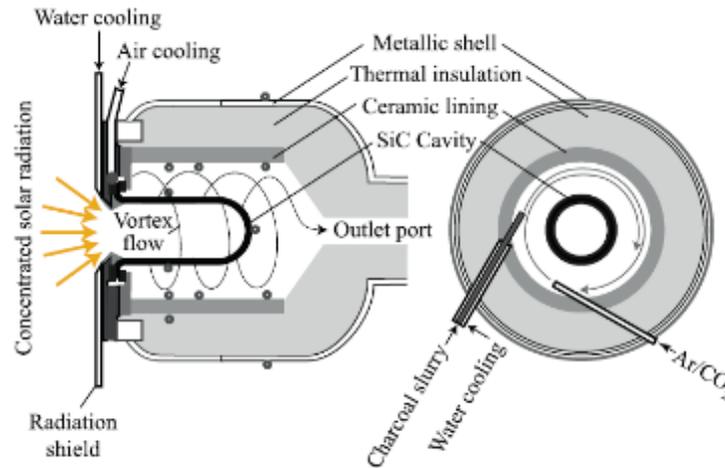


Figure 27 : Schéma du réacteur vortex 3 kW en fonctionnement indirect (Müller et al., 2017)

Le réacteur dans cette configuration fut testé pour la gazéification de charbon actif. Dans cette configuration, le réacteur obtient de meilleures performances avec un CGE allant de 16 à 35% selon les essais.

### 1.3.2.5 Réacteurs solaires à flux entraîné

Les réacteurs solaires à flux entraîné consistent en une cavité circulaire disposée verticalement ou horizontalement contenant une ou plusieurs zones tubulaires. Un concentrateur secondaire (CPC) est généralement ajouté en entrée du réacteur afin de minimiser les pertes par réémission et d'augmenter le flux solaire incident. La cavité sert de récepteur au flux incident et chauffe les tubes dans lesquels circule un flux de biomasse et de gaz oxydant. Récemment deux réacteurs de ce type aux caractéristiques très différentes ont été développés.

L'un de ces réacteurs fut développé par Lichty et al. (Lichty et al., 2010) et consiste en une cavité cylindrique de 18 cm de hauteur, recevant le flux solaire, et à l'intérieur de laquelle passent cinq tubes recevant le flux solaire à la fois directement et par réémission par les parois de la cavité. Ce type de réacteur est aussi appelé réacteur à chute (Figure 28). La biomasse est gazéifiée lors de sa chute dans les tubes. Ce réacteur fonctionne sous une puissance nominale de 7,5 kW.

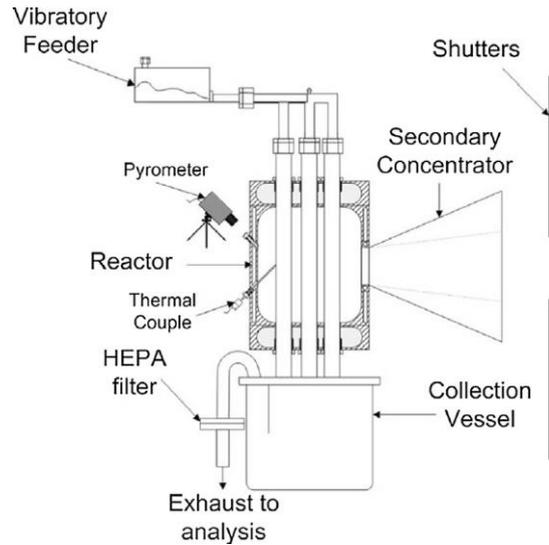


Figure 28: Représentation schématique du réacteur à flux entraîné multitubulaire vertical (Lichy et al., 2010)

Dans le meilleur des cas, en utilisant des tubes en matériau Haynes 214<sup>®</sup> et en gazéifiant des déchets de maïs, ce réacteur atteint un taux de conversion du carbone de 62,8%. La température dans le tube central est alors de 1390°C, tandis que les températures dans les tubes avant et arrière sont de 1190°C et 1240°C, respectivement.

Le second réacteur fut mis au point par Melchior et al. (Melchior et al., 2009). Il s'agit cette fois-ci d'une cavité annulaire de 5 cm de diamètre extérieur au centre de laquelle se trouve un absorbeur tubulaire concentrique en SiC de 2,5 cm de diamètre (Figure 29). La biomasse, ici du charbon de hêtre, est entraînée par un flux de vapeur et d'argon. Le débit de biomasse est compris entre 0,29 et 0,42 g.min<sup>-1</sup>, celui de vapeur est de 0,79 g.min<sup>-1</sup> et celui d'argon de 4,5 NL.min<sup>-1</sup>.

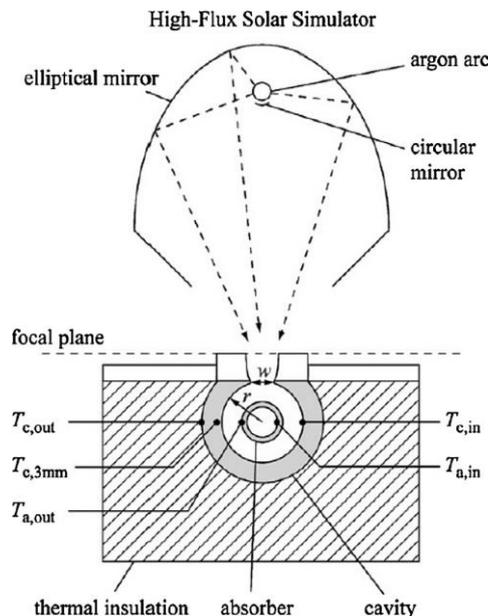


Figure 29: Schéma du dispositif à flux entraîné au simulateur solaire de l'ETH (Melchior et al., 2009)

Ce réacteur fut testé sous un flux lumineux concentré émis par une lampe à argon pour un flux émis de 3 kW. Le taux de conversion du carbone maximum atteint est de 26% pour un temps de séjour de 0,08 s et une température de 1152°C. De plus, le rendement énergétique maximum atteint, calculé grâce à la formule suivante, fut de seulement 1,53%.

$$\eta = \frac{X_c * \sum_x^{species} \int_{473K}^{T_{a,in}} n_x C_{p,x}(T) dT + X_c * n_c * \Delta H_R | T_{a,in}}{Q_{solar}} \quad (I. 16)$$

Cette méthode pour le calcul du taux de conversion énergétique inclut donc l'énergie nécessaire à la montée en température des réactifs. Cette énergie n'est pas prise en compte pour le calcul du rendement des autres réacteurs de la littérature. Ce faisant, le taux calculé ici est à revoir à la baisse pour pouvoir le comparer à celui des autres réacteurs.

Les mêmes auteurs ont réalisé une simulation avec un modèle 2D de ce réacteur, et ont conclu que pour obtenir une conversion complète du carbone, sous les mêmes conditions de flux radiatif, cela nécessiterait un réacteur d'une longueur de 1,43m au sein duquel la biomasse aurait un temps de séjour de 0,62 s sous une température de 1327°C. Le gaz obtenu serait alors principalement composé de H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> avec un ratio H<sub>2</sub>/CO de 3 et un ratio CO/CO<sub>2</sub> de 1. D'autres modèles numériques furent développés à partir de cette configuration de réacteur (Maag et al., 2010; Maag and Steinfeld, 2010). L'un de ces modèles fut utilisé pour estimer les performances de ce design après une mise à l'échelle 10 MW. Le taux de conversion énergétique passerait alors à 32% pour une concentration de 1500 soleils et une température interne de 1227°C.

Comme le montrent ces deux exemples, les performances de ce type de réacteur sont assez faibles. Cela s'explique par le fait que les particules de biomasse ne sont pas soumises suffisamment longtemps au flux de chaleur ou que ce flux est trop faible. Il est donc important de maximiser le temps de séjour des particules dans la zone chaude afin de maximiser le taux de conversion de la biomasse et le rendement gazeux.

### ***1.3.2.6 Réacteur à chute retardée***

Ce type de réacteur est basé sur le même principe que celui d'un réacteur à chute (voir I.3.2.5) à la différence qu'un matériau poreux présent au niveau de la zone chaude retient les particules dans cette dernière tout en laissant passer les gaz produits. Un réacteur de ce type offre ainsi des temps de séjour des particules long comme ceux d'un lit fixe tout en permettant de traiter un débit de biomasse continu comme c'est le cas pour les réacteurs à flux entraînés. Un réacteur de ce type de 1,5 kW a été développé pour la vapogazéification de bagasse de canne à sucre (Kruesi et al., 2014, 2013) et est présenté sur la Figure 28.

Des tests du réacteur furent réalisés entre 800°C et 1300°C sous un flux solaire simulé grâce à l'utilisation de lampes. Il fut aussi testé pour la gazéification de biochar en utilisant un four censé simuler les conditions de température d'un récepteur solaire (Kruesi et al., 2015). Le

PCI du gaz obtenu fut de 15,9 MJ/kg, démontrant ainsi une amélioration du potentiel énergétique de la biomasse de 5% grâce au calcul du CGE. Les essais n'ont cependant été réalisés que sur une courte durée (20 min) et les effets de l'accumulation des cendres dans la structure poreuse n'ont pas pu être étudiés. Enfin, la zone de rétention de la biomasse pouvant s'apparenter à un lit fixe, ce concept de réacteur dans sa configuration actuelle risque d'être limité par sa taille pour le passage à une échelle supérieure.

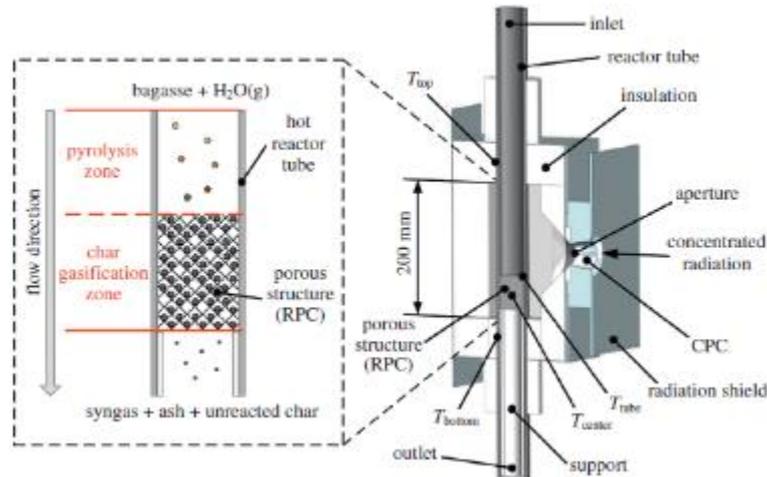


Figure 28 : Schéma du dispositif expérimental du réacteur à chute retardée (Kruesi et al., 2014).

### 1.3.2.7 Réacteurs solaires à sels fondus

Une piste étudiée pour homogénéiser les transferts thermiques au sein d'un réacteur et augmenter le taux de conversion du carbone est l'utilisation d'un lit de sels fondus. Les particules de biomasses sont alors mélangées aux sels fondus servant de matériaux caloporteurs. Les effets des sels fondus ont d'abord été étudié sur la réaction de pyrolyse dans un four chauffé électriquement en comparant plusieurs lits de cellulose mélangés ou non à des sels de carbonate de silicium et de potassium (Adinberg et al., 2004). Dans le cas du mélange, 1 g de cellulose était introduit dans 50 g de sels. Ces essais ont été réalisés entre 800°C et 915°C et ont montré un taux de conversion de la biomasse en gaz de 94% à 850°C avec les sels fondus, ce qui représente 22% d'amélioration par rapport à un lit de cellulose seule. Cette augmentation du taux de conversion se traduit par un volume de gaz final supérieur de 37%. De plus, le mélange de sels fondus permet à la cellulose d'atteindre une vitesse de chauffe de 100°C/s. Les produits gazeux de ces essais furent composés dans le cas du mélange biomasse-cellulose d'un mélange dans les proportions suivantes : 26% H<sub>2</sub>, 32% CO, 25% CO<sub>2</sub>, 12% CH<sub>4</sub> et 4% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Dans le cas de la cellulose seule le mélange devient : 21% H<sub>2</sub>, 46% CO, 13% CO<sub>2</sub>, 14% CH<sub>4</sub> et 5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

En se basant sur ces résultats, un concept de réacteur fut développé (Figure 29). Le réacteur consiste en un réservoir central contenant les sels fondus et une multitude de tubes reliant le haut et le bas du réservoir servant à capter l'énergie solaire. Les tubes étant remplis

de sels fondus, ils servent à la fois de chambre de réaction et au stockage thermique. Ce réacteur est prévu pour mettre en œuvre la réaction de pyrolyse à 850°C.

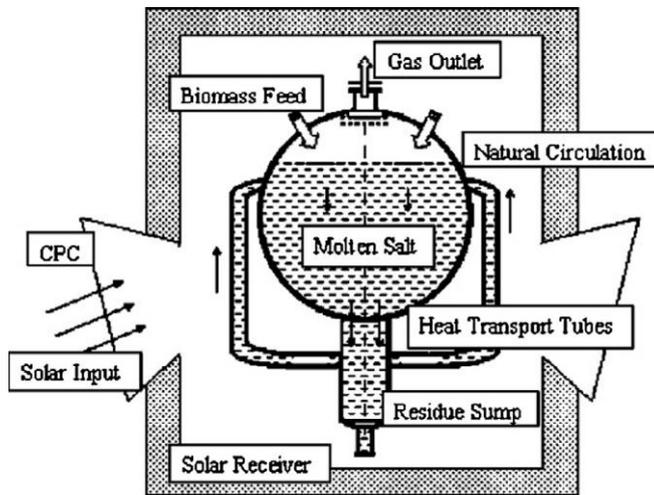


Figure 29: Représentation schématique du réacteur de pyrolyse à sels fondus (Adinberg et al., 2004)

L'utilisation de sels fondus a ensuite été étudiée dans l'objectif d'améliorer la cinétique de la réaction de gazéification mais aussi d'améliorer les transferts thermiques vers la biomasse (Hathaway et al., 2013). Des essais ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe chauffé dans un four à creuset en comparant des mélanges biomasse et sels fondus avec de la biomasse seule. Les résultats de ces premiers essais ont montré qu'un mélange biomasse et sels fondus produisait un volume de gaz plus important de 25%, et diminuait de 77% la production de goudron.

Afin de transposer ce principe à une application solaire, un réacteur unique en son genre a été développé par Hathaway et al. (Hathaway et al., 2014). Ce réacteur est composé de deux cylindres concentriques. Le cylindre intérieur reçoit le flux de chaleur par une de ses extrémités, flux de chaleur qui est ensuite dissipé via ses parois vers le cylindre extérieur (Figure 30). Le mélange de sels et de biomasse est introduit entre les deux cylindres, et en procédant de la sorte, ils reçoivent un flux de chaleur homogène en provenance du cylindre intérieur.

Des premiers essais sur ce premier prototype réalisé à l'université du Minnesota et dont les résultats sont publiés dans le manuscrit de thèse de Hathaway (Hathaway, 2013) font état de bouchage du réacteur par une quantité importante de réactif non gazéifié, limitant le temps de fonctionnement à 3,5 min et la température de fonctionnement à 877°C.

Les résultats d'une campagne d'essais réalisée sur ce réacteur ont récemment été publiés (Hathaway and Davidson, 2017) et des taux de conversion du carbone ( $X_c$ ) de 47% ont été atteints à 945°C. Il semblerait que ce faible taux de conversion est dû au fait que des particules de char très fines (37  $\mu\text{m}$ ) furent emportées à l'extérieur du réacteur par les gaz de sortie. En revanche, le réacteur atteint un bon rendement énergétique global ( $\eta_g$ ) de 30% grâce aux transferts thermiques rapides que permettent les sels fondus.

Ce réacteur et les essais sont cependant limités dans leurs performances par les températures acceptables par les sels. En effet, les sels ne supportent pas les températures nécessaires pour obtenir un gaz de qualité optimale selon l'équilibre thermodynamique. Les essais furent réalisés à 945°C, tandis que les calculs d'équilibre thermodynamique montrent que des températures supérieures à 1000°C sont nécessaires pour maximiser la production de CO et de H<sub>2</sub> (voir Figure 12).

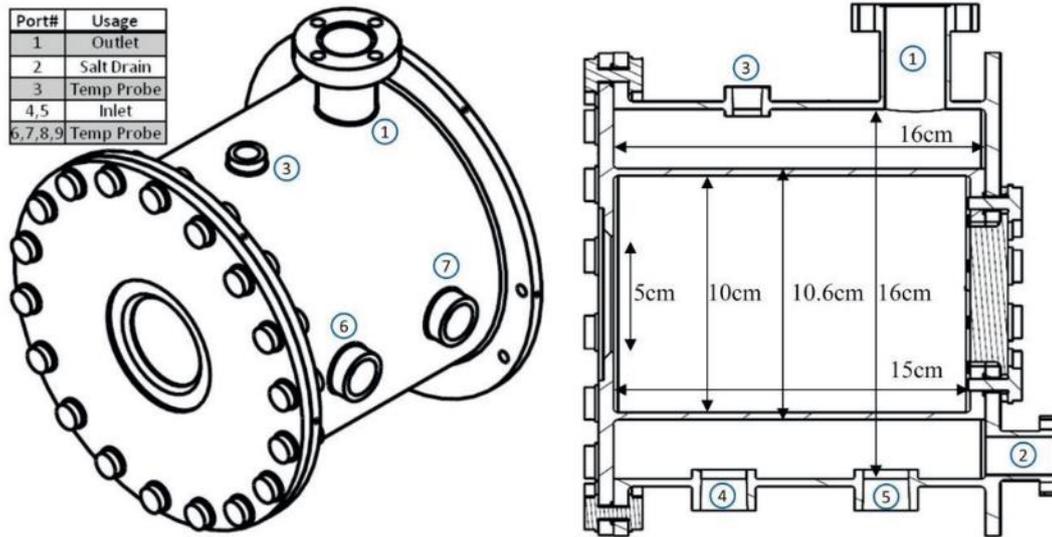


Figure 30: Vue isométrique et en coupe du réacteur à sels fondus. (Hathaway et al., 2014)

S'il est encore difficile d'énoncer des conclusions sur les performances à venir de ce type de réacteur, le problème de stabilité des sels met en avant le problème générique du comportement des matériaux à très haute température. Ce problème se pose en particulier pour les matériaux composant le réacteur qui doivent être à la fois résistants mécaniquement et chimiquement aux très hautes températures mais aussi aux chocs thermiques pour éviter toute dégradation lors du fonctionnement et notamment lors de la phase de chauffe.

Tous les réacteurs et technologies présentés précédemment ont été conçus pour fonctionner avec de l'eau ou du CO<sub>2</sub> comme agent oxydant mais il existe d'autres solutions pour apporter l'oxygène nécessaire à la réaction et notamment l'utilisation d'oxydes métalliques. L'utilisation d'oxydes métalliques pour la gazéification de biomasse permet de s'affranchir des agents oxydant gazeux et ainsi de limiter le coût économique que représentent les unités de traitement de l'air dans le cas de procédés autothermiques. Dans le cadre d'une utilisation solaire, il est possible que ces oxydes sous forme de particules solides aient un effet absorbeur permettant un meilleur transfert thermique dans le lit de réactif. Cependant, pour pouvoir utiliser des oxydes métalliques comme agent oxydant, il est nécessaire de mettre en place un système de régénération de ces oxydes, et on parle alors de gazéification en boucle chimique (CLG, Chemical Looping Gasification).

### I.3.3 Gazéification en boucle chimique

La boucle chimique dont il est ici question consiste en un cycle d'oxydo-réduction d'un couple métal-oxyde. Ce type de bouclage est déjà étudié pour la combustion de solides (Lyngfelt and Linderholm, 2014) ou la production d'hydrogène (Yang et al., 2008).

Les mécanismes de fonctionnement de ces cycles pendant la gazéification, ainsi que les cinétiques associées, ont fait l'objet de plusieurs études récentes (H. B. Huang et al., 2013; Huang et al., 2014; Z. Huang et al., 2013; Riley et al., 2017). Différents oxydes métalliques ont été considérés comme l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Guo et al., 2014; Huang et al., 2014; Z. Huang et al., 2013), le couple fer-nickel (Wei et al., 2015), le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) (Guo et al., 2015) ou encore des ferrites de calcium ou de baryum (Siriwardane et al., 2016). Le mécanisme global peut s'expliquer selon le schéma de principe décrit sur la Figure 31 avec des oxydes de fer.

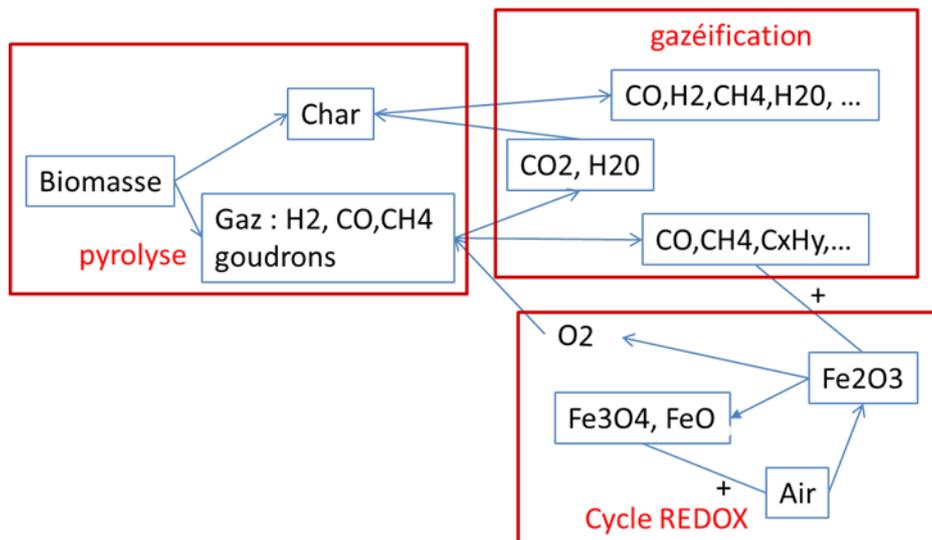


Figure 31: Principe de gazéification avec utilisation d'un système Redox en boucle (CLG) avec oxyde de fer

La biomasse est d'abord pyrolysée de manière classique, avec un chauffage externe. L'apport d'oxygène intervient après la phase de pyrolyse : le  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$  produits pendant la pyrolyse réagissent avec l'oxyde métallique pour le réduire, en donnant :

- de l'oxygène d'une part, qui peut réagir à nouveau avec les gaz de pyrolyse mais aussi avec le char pour faire une combustion partielle,
- du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{H}_2\text{O}$  pouvant alors à leur tour servir d'agent de gazéification du char,
- des espèces plus légères issues du craquage des goudrons, pour lesquelles la présence de métal a un effet catalyseur.

Le mécanisme peut également ne pas former d'oxygène moléculaire et réduire l'oxyde métallique directement si la biomasse est mélangée aux oxydes métalliques dès ou avant son

entrée dans le réacteur. L'oxyde de fer réduit est ensuite ré-oxydé à l'air pour être régénéré. Ces phases de régénération de l'oxyde n'ont pas été testées dans un système continu, mais uniquement en batch dans les travaux cités précédemment. Des études à plus grande échelle (10 MW et 12 MW) ont également été réalisées (Thunman et al., 2013; Wei et al., 2015).

Enfin, il est possible d'imaginer un cycle combinant la gazéification de biomasse au travers de la réduction des oxydes et la production d'hydrogène lors de la régénération des oxydes à l'eau. Ce type de système est une piste intéressante dans le cadre de l'utilisation de l'énergie solaire pour la gazéification de biomasse. Un cycle jour/nuit peut être envisagé avec gazéification de la biomasse grâce à l'énergie solaire le jour (et stockage de l'énergie solaire sous forme de matériaux solides réduits) et régénération des oxydes la nuit, produisant ainsi un supplément d'hydrogène (Figure 32).

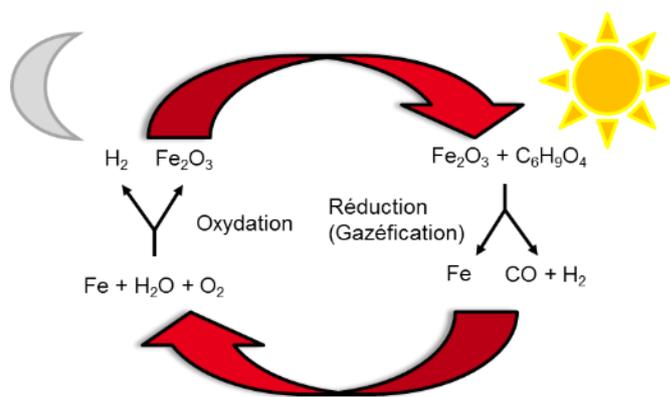


Figure 32 : Cycle oxydation/réduction d'oxydes de fer avec gazéification par voie solaire le jour et régénération des oxydes la nuit.

Ce cycle semble intéressant pour la production d'un gaz de synthèse propre et riche en  $\text{H}_2$  mais sa faisabilité reste encore à démontrer. Des premiers tests de gazéification aux oxydes de fer par contact direct solide/solide ont été réalisés à une température de  $840^\circ\text{C}$  (Z. Huang et al., 2013), ce qui est relativement faible par rapport à celles qu'il est possible d'obtenir sous un flux solaire concentré. De plus il est difficile, en se basant sur la littérature, de comparer les performances de cet oxydant avec celles des oxydants classiques. Ces pistes de travail sont donc des perspectives intéressantes dans le cadre de cette étude.

## Conclusion et méthodologie

Comme le montre cet état de l'art, chaque technologie de réacteur solaire développée jusqu'ici possède ses avantages et inconvénients. Partant de ce constat, il convient de trouver des solutions à ces problématiques et tenter de lever les verrous scientifiques et technologiques associés. L'objectif principal de ce travail de thèse sera donc de concevoir une nouvelle technologie de réacteur solaire pour la gazéification de la biomasse bois, de fabriquer un prototype et d'en faire la validation expérimentale sous condition réelle d'un flux solaire concentré.

Ce premier chapitre fournit les informations nécessaires à la compréhension globale des mécanismes physiques et réactionnels mis en jeu dans le cadre de cette étude. L'état de l'art des technologies de gazéification existantes permet d'avoir une vision d'ensemble des différentes technologies de gazéification, de leurs avantages et défauts respectifs. A partir de toutes ces informations, il est possible de faire ressortir un certain nombre d'informations générales utiles pour la suite de cette étude et de paramètres clés pour la conception d'une nouvelle technologie de réacteur solaire pour la gazéification :

- Les hautes températures ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ) ainsi que les vitesses de chauffe rapides ( $> 500^{\circ}\text{C/s}$ ) favorisent la formation de gaz incondensables lors de la phase de pyrolyse et le craquage des goudrons. Des températures élevées lors de la gazéification permettent aussi de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'une valorisation du gaz de synthèse sous la forme de bio-carburant.
- Le mouvement des particules et le temps de séjour de ces dernières jouent un rôle majeur dans l'achèvement de la réaction. La taille des particules est un facteur important pour leur mise en mouvement et leur écoulement. Le temps de séjour des gaz joue aussi un rôle important pour atteindre l'équilibre thermodynamique.
- La quantité de gaz oxydant injectée doit être suffisamment élevée pour permettre une gazéification rapide et complète des chars sans pour autant diluer le gaz de synthèse obtenu. L'eau présente l'avantage à ce niveau de permettre une cinétique de réaction plus rapide et d'être condensable en sortie du réacteur. L'injection d'oxydant en excès implique des réactions supplémentaires et affecte la composition du gaz de synthèse produit.
- L'utilisation d'oxydes métalliques comme agent oxydant est une nouvelle voie possible pour la gazéification de biomasse. Cependant la littérature à ce sujet est encore mince et manque encore d'une comparaison avec les oxydants classiques ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ).
- La question du choix entre un mode de chauffage par ensoleillement direct ou indirect n'est pas tranchée, chacun des systèmes ayant ses avantages et inconvénients.

- Peu de prototypes ont été testés sous un flux solaire réel. L'utilisation de simulateurs solaires permet de toujours travailler dans des conditions idéales pour le réacteur étudié. Cela ne permet cependant pas d'étudier le comportement de ces prototypes dans des situations courantes liées à l'utilisation de l'énergie solaire telles que les variations de flux incident (DNI) ou bien l'obstruction soudaine du flux par un nuage.

Bien que le travail de thèse soit construit autour de la conception d'une nouvelle technologie, l'état de l'art permet de mettre en évidence certaines questions qui restent en suspens à l'heure actuelle. Tout d'abord, la mise en place d'une boucle chimique avec des oxydes métalliques pour la gazéification de biomasse par voie solaire et la production d'hydrogène semblent intéressantes mais aucune étude n'a encore été réalisée à ce sujet. De plus, bien que la faisabilité de la gazéification avec un oxyde métallique ait été démontrée, le contactage solide/solide que cela implique est très différent d'un contactage solide/gaz avec des oxydants classiques ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ). Enfin, l'influence des oxydants métalliques sur le procédé par rapport aux oxydants classiques (vitesse de réaction, rendement gazeux, taux de conversion...) mérite d'être étudié. Ces problématiques seront donc aussi abordées pour tenter d'y apporter des conclusions. Concernant l'utilisation de l'énergie solaire, la gestion d'un transfert radiatif direct ou indirect n'étant pas tranchée, le prototype développé devra permettre la comparaison entre ces deux modes d'irradiation.

Pour mener à bien le développement de cette nouvelle technologie de réacteur et tenter de répondre aux questions en suspens, la méthodologie suivante est proposée :

- Une étude exploratoire sur la gazéification de petits échantillons de biomasse avec l'oxyde de fer à  $1100^\circ C$  (mode batch) grâce à un banc expérimental existant (PYRATES) avec un chauffage par induction et des vitesses de chauffe rapides ( $500^\circ C/s$ ) sera l'occasion de comparer les productions de gaz obtenues à haute température à l'aide de différents oxydants ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ). Cette étude exploratoire sera couplée à une étude théorique des équilibres thermodynamiques pour évaluer les rendements attendus. L'étude expérimentale permettra aussi de définir les besoins matériels pour la captation des condensables et l'analyse des gaz sur le banc expérimental lié au nouveau prototype. (Chapitre 2)
- Une première campagne expérimentale sous ensoleillement réel à l'aide d'un réacteur solaire tubulaire pour la gazéification de biomasse en continu permettra d'étudier l'influence d'un certain nombre de conditions expérimentales (température, débit de biomasse et de gaz, pré-traitement de la biomasse...). Les performances de ce réacteur seront évaluées ainsi que la qualité du gaz de synthèse produit pour en déduire les conditions de fonctionnement optimales. Cette campagne expérimentale permettra de plus de prendre en main les systèmes de concentration solaire et de gestion du flux en vue des tests à réaliser sur le réacteur développé en parallèle. (Chapitre 3)

- La conception d'un nouveau réacteur solaire pour la gazéification de biomasse sera l'occasion de se pencher sur les questions de la géométrie du réacteur, des matériaux utilisés ou encore de la gestion des écoulements des gaz et des particules pour un procédé continu. Une nouvelle campagne expérimentale permettra la validation du prototype de réacteur solaire à jet développé. Lors de cette campagne expérimentale, une large gamme de conditions opératoires sera étudiée afin d'optimiser le fonctionnement de ce prototype et d'identifier les pistes d'amélioration futures. (Chapitre 4).
- Une modélisation thermique du nouveau réacteur sera proposée. Elle permettra de déterminer la distribution de température à l'intérieur du réacteur. Cette modélisation s'appuiera sur les résultats expérimentaux obtenus afin d'obtenir un modèle réaliste permettant de travailler sur une extrapolation future du réacteur. (Chapitre 5)

## **II Chapitre 2**

### **Équilibres thermodynamiques et expériences en réacteur batch**

## Introduction

Ce chapitre propose tout d'abord une approche théorique de la gazéification de biomasse au travers de calculs d'équilibres thermodynamiques, puis une approche pratique comparative avec la gazéification d'échantillons de bois à l'aide d'une plateforme expérimentale dédiée. Ces études, en plus de fournir des informations importantes pour anticiper les résultats à venir en gazéification solaire, sont surtout l'occasion d'étudier la mise en œuvre de la gazéification de biomasse grâce à des oxydants solides (oxyde de fer dans cette étude). L'idée est ici d'étudier la faisabilité de la gazéification grâce à des oxydes métalliques dans l'optique de la mise en place d'un procédé solaire de gazéification en boucle chimique. Durant la journée, la gazéification serait réalisée par voie solaire grâce à un apport d'oxygène venant des oxydes, la nuit la régénération des oxydes réduits (exothermique) serait réalisée grâce à un apport d'eau par hydrolyse produisant ainsi de l'hydrogène supplémentaire (Huebler et al. 1969). Les oxydes de fer ont été retenus pour cette étude pour leur faible coût et leur haute résistance à la température. L'étude de la gazéification avec oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) s'articulera autour de trois axes différents : (i) calculs de la composition du système à l'équilibre thermodynamique, (ii) mise en œuvre d'un banc expérimental de gazéification pour étudier l'influence du taux d'oxyde de fer sur le processus, et (iii) comparaison de la gazéification avec l'oxyde de fer et avec d'autres oxydants comme  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

Le dispositif expérimental PYRATES (PYrolyse RAPide à TEMps de Séjour lent) utilisé pour réaliser les essais de gazéification n'a pas été conçu pour reproduire fidèlement les conditions de gazéification d'une particule de biomasse à l'intérieur d'un réacteur conventionnel (Gauthier 2013). En effet il est avéré que les conditions de gazéification et l'environnement d'une particule sont variables au sein d'un même gazéifieur et d'un gazéifieur à l'autre (Kersten et al. 2005). Ainsi le dispositif limite l'étude des réactions en phase gaz (zone de chauffe restreinte et temps de séjour des gaz court), mais permet en revanche une analyse complète des gaz produits, des chars restant ainsi que des condensables piégés. Le réacteur fonctionne en mode batch avec un chargement préalable du réactif et un chauffage par induction permettant une vitesse de chauffe très élevée ( $500^\circ\text{C}/\text{s}$ ) pour atteindre la température de réaction. Ces vitesses de chauffe sont comparables à celles obtenues en réacteur solaire. Les expériences sont réalisées aux températures maximales permises par le banc expérimental, c'est-à-dire entre  $1050^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , pour se rapprocher au maximum des conditions de gazéification évoquées précédemment. Les essais réalisés permettent notamment de comparer les cinétiques de réaction et d'étudier l'impact de la quantité d'oxyde de fer dans le mélange. Le dispositif expérimental sera décrit en détail ainsi que les méthodes expérimentales et d'analyse, puis les résultats seront présentés.

## II.1 Étude théorique des équilibres thermodynamiques

### II.1.1 Principe de minimisation de l'enthalpie libre

Les calculs d'équilibres thermodynamiques furent réalisés à l'aide du logiciel GEMINI2 (Gibbs Energy MINImizer). Ce logiciel fut développé par Thermodata de l'INPG (Institut National de Physique de Grenoble) et le CNRS (Cheynet, Chevalier, and Fischer 2002). Il s'agit d'un solveur qui, à partir d'un mélange donné, minimise l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) dans un système fermé pour donner la composition des produits à l'équilibre à une pression et une température donnée. Il s'appuie sur des bases de données contenant les valeurs des énergies de Gibbs standards des différents composants. La plupart des gaz sont référencés dans ces bases de données ainsi que les différents oxydes de fer mais il n'existe pas de données pour quelque type de biomasse que ce soit. La biomasse fut donc intégrée au mélange initial sous la forme de carbone solide, d'oxygène et de dihydrogène. Ce modèle présente plusieurs avantages puisqu'il ne nécessite pas de connaître les mécanismes réactionnels mis en jeu et n'est pas lié à une géométrie de réacteur. De plus, il est possible de faire varier les conditions de température et de pression afin d'étudier leur impact sur la composition à l'équilibre. Les résultats de ce modèle sont des prévisions thermodynamiques et les aspects cinétiques ne sont pas pris en compte, en particulier le temps de séjour des réactifs. Ainsi, à haute température uniquement, les résultats ont tendance à surestimer les quantités de H<sub>2</sub> et de CO produites et minimiser celles de CH<sub>4</sub> et de résidus solides (Dupont et al. 2007).

Si dans le cas d'un calcul d'équilibre thermodynamique les réactifs sont souvent introduits en quantités stœchiométriques, ce n'est pas le cas lors d'un processus de gazéification réel. En effet, pour assurer un taux de réaction optimal avec la biomasse, l'agent oxydant est toujours présent en excès. Des équilibres thermodynamiques ont donc été calculés avec des réactifs présents en quantités stœchiométriques, mais aussi avec des quantités d'agents oxydants en excès pour étudier l'influence sur la distribution des produits.

### II.1.2 Gazéification à l'eau

#### II.1.2.1 Influence de la température

La réaction idéale de la gazéification à l'eau (vapeur) s'écrit de la manière suivante :



Des calculs d'équilibre thermodynamique ont été réalisés tous les 50°C entre 100°C et 1500°C à pression atmosphérique avec des réactifs introduits en quantité stœchiométrique tel que décrit par l'équation (I.1). La Figure 33 présente les résultats de ces calculs en donnant la quantité de gaz produite par gramme de biomasse sèche gazéifiée pour chacun des principaux gaz. Ces principaux gaz sont H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. D'autres espèces gazeuses apparaissent dans les résultats des calculs tels que certains hydrocarbures (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) mais en quantités trop faibles pour être pris en compte (< 10<sup>-5</sup> mmole/g<sub>biomasse</sub>). Le PCI du mélange obtenu (MJ/kg) en fonction de la température et rapporté à la masse de biomasse gazéifiée est aussi représenté sur cette figure.

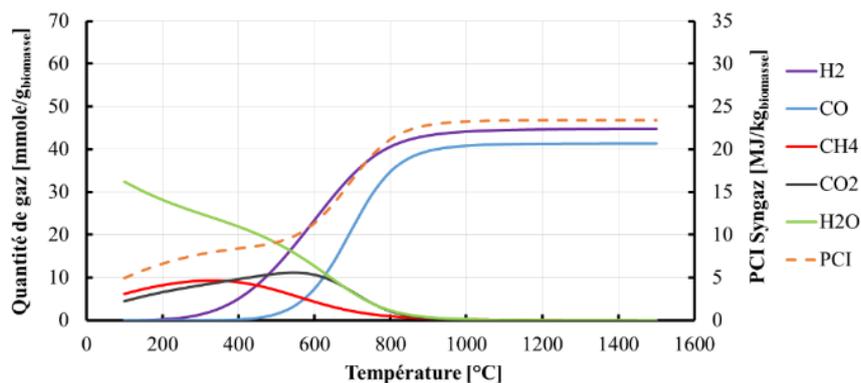


Figure 33: Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 2H_2O$ )

Les productions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  restent majoritaires face à celles de  $CO$  et de  $H_2$  jusqu'à  $450^\circ C$ , après quoi la quantité de  $H_2$  produite devient plus importante que celle des autres gaz. Cette augmentation de la quantité de  $H_2$  à partir de  $250^\circ C$  s'accompagne d'une baisse de la quantité de  $CH_4$  et d'une diminution de la quantité d'eau restante à l'équilibre. La quantité de  $CO_2$  continue d'augmenter jusqu'à un maximum de  $11 \text{ mmole/g}_{\text{biomasse}}$  autour de  $600^\circ C$  puis diminue jusqu'à être quasi-nulle à partir de  $900^\circ C$ , tout le carbone se retrouvant alors dans le  $CO$ . L'équilibre de l'équation (I.1) est donc atteint à partir de  $900^\circ C$  et reste stable à plus haute température. Le PCI du gaz produit atteint alors sa valeur maximale de  $23.39 \text{ MJ/kg}_{\text{biomasse}}$ . En comparaison le PCI d'une biomasse bois sèche typique a une valeur autour de  $18 \text{ MJ/kg}$ .

Ces résultats sont proches de ceux obtenus dans la littérature pour d'autres charges que le bois, telles que la cellulose (Hathaway, Kittelson, and Davidson 2014) ou le carbone (Gokon, Izawa, and Kodama 2015). Par rapport à ces autres études, la seule différence tient au fait que la production de  $H_2$  est ici légèrement plus importante que la production de  $CO$ , et ce pour la simple raison que la composition initiale du bois induit une quantité d'hydrogène supérieure dans le mélange.

### II.1.2.2 Influence de l'excès d'eau

La Figure 34 présente les résultats obtenus pour des calculs d'équilibre thermodynamique avec une quantité d'eau deux fois supérieure à la quantité stœchiométrique, ainsi que le PCI du mélange en fonction de la température de réaction.

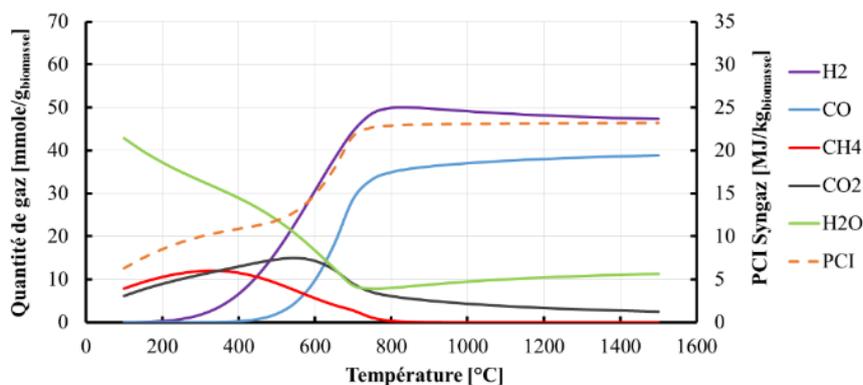


Figure 34 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 4H_2O$ )

L'apport d'eau supplémentaire a pour conséquence la formation d'une quantité de CO<sub>2</sub> plus importante et donc une diminution de la quantité de CO. Au-dessus de 800°C, la quantité de CO<sub>2</sub> devient de plus en plus faible à mesure que la température augmente à l'inverse de la quantité de CO. Cependant, même à 1500°C le CO<sub>2</sub> reste présent. Concernant le H<sub>2</sub>, la production est plus importante quelle que soit la température par rapport à un mélange stœchiométrique. On observe cependant un optimum de production de 50 mmol/g<sub>biomasse</sub> à 800°C puis une légère diminution avec l'augmentation de la température. Contrairement au calcul effectué en quantité stœchiométrique, la composition du mélange ne se stabilise pas à partir d'une certaine température. Il en va de même pour les résultats des calculs effectués avec une quantité d'eau trois fois supérieure à la stœchiométrie et présentés sur la Figure 35.

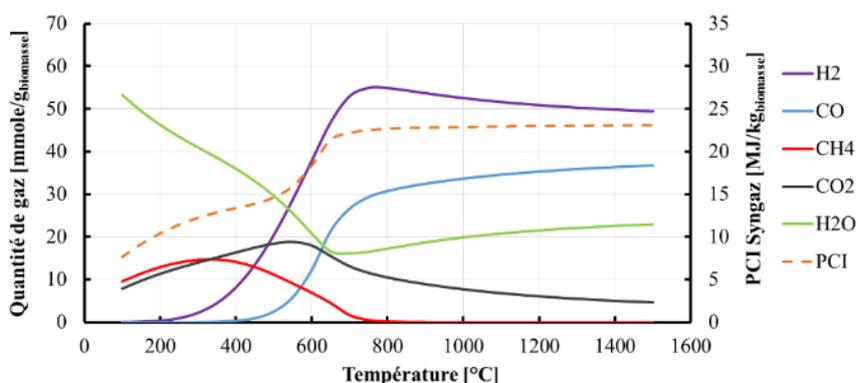


Figure 35 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois à l'eau (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 6H_2O$ )

Les tendances observées sont les mêmes que pour les calculs précédents mais elles sont ici plus prononcées. La quantité de CO<sub>2</sub> produite devient plus importante tout comme la quantité

de H<sub>2</sub> qui après avoir atteint son optimum à 55 mmol/g<sub>biomasse</sub> ne descend plus en dessous de 50 mmol/g<sub>biomasse</sub>. Il est cependant à noter que cet optimum est atteint à plus basse température à mesure que la quantité d'eau initiale augmente. Concernant le PCI, celui-ci reste presque stable une fois l'optimum de production de H<sub>2</sub> atteint, mais il continue toutefois d'augmenter très légèrement avec la température. En revanche, le PCI diminue très légèrement avec l'augmentation de la quantité d'eau initiale. Il est de 23.39 MJ/kg<sub>biomasse</sub> lorsque l'eau est en quantité stœchiométrique, de 23.23 MJ/kg<sub>biomasse</sub> à son maximum lorsque l'eau est au double de la stœchiométrie et à un maximum de 23.09 MJ/kg<sub>biomasse</sub> au triple de la stœchiométrie.

## II.1.3 Gazéification au dioxyde de carbone

### II.1.3.1 Influence de la température

La réaction idéale de gazéification au CO<sub>2</sub> se définit comme ci-dessous :



De la même manière que pour la gazéification à l'eau, des calculs d'équilibres thermodynamiques ont été réalisés tous les 50°C entre 100°C et 1500°C. La composition du mélange à l'équilibre en fonction de la température est présentée sur la Figure 36, ainsi que le PCI du mélange obtenu rapporté à la masse de biomasse initiale.

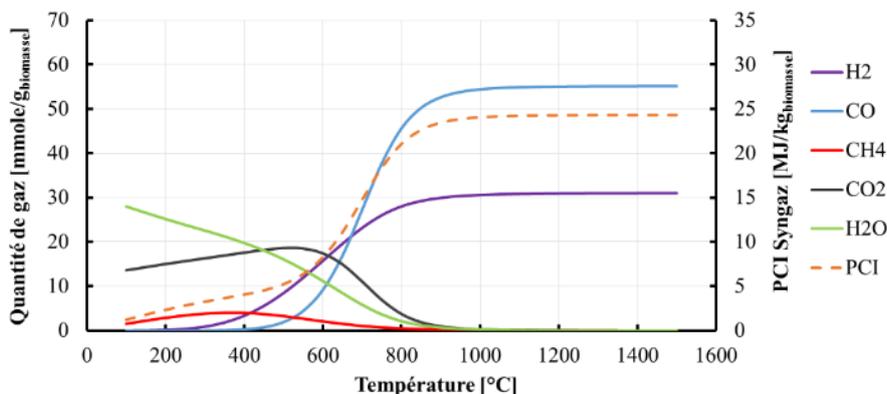


Figure 36: Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 2CO_2$ )

L'injection de CO<sub>2</sub> à la place de l'eau a pour conséquence évidente une production de CO plus importante et une diminution de la quantité de H<sub>2</sub> à l'équilibre. Celui-ci n'est d'ailleurs atteint qu'à partir de 1000°C dans le cas présent, du fait que l'équilibre de Boudouard (Eq. I.7) nécessite ce niveau de température pour une gazéification complète (voir I.2.3). Comme pour le cas de la gazéification à l'eau, CO et H<sub>2</sub> sont minoritaires aux températures les plus faibles. La production de CH<sub>4</sub> est beaucoup plus faible dans le cas présent et il est à noter que de l'eau est produite en dessous de 900°C. Le PCI atteint une valeur maximum de 24.29 MJ/kg<sub>biomasse</sub> ce qui est légèrement supérieur à la valeur atteinte à l'équilibre avec de l'eau comme agent oxydant.

### II.1.3.2 Influence de l'excès de dioxyde de carbone

La Figure 37 présente les résultats des calculs effectués avec une quantité de CO<sub>2</sub> deux fois supérieure à la quantité stœchiométrique nécessaire et le PCI du mélange gazeux obtenu.

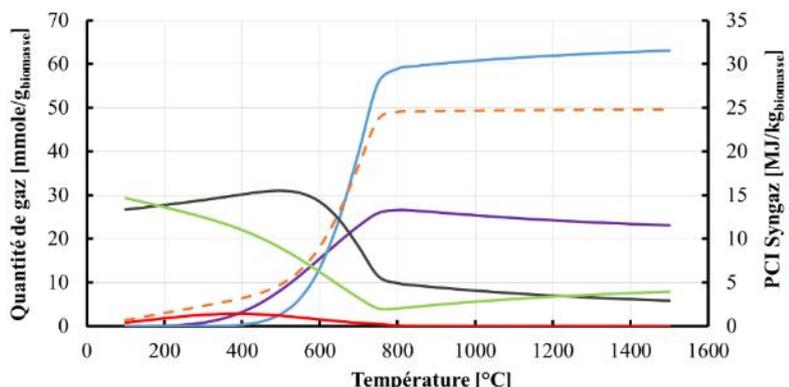


Figure 37 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 4CO_2$ )

Comme dans le cas des calculs effectués avec une quantité d'eau en excès, les résultats des calculs avec un excédent de CO<sub>2</sub> ne se stabilisent pas dans le domaine de température considéré. Il apparaît de plus qu'après avoir atteint un minimum à 750°C, la quantité d'eau produite augmente avec la température. C'est aussi à partir de cette température que la quantité de CO produite dépasse celle atteinte à l'équilibre théorique sur la Figure 36 (55.1 mmol/g<sub>biomasse</sub>) et que celle de H<sub>2</sub> décroît. Cette évolution de la composition à l'équilibre est due à l'inversion de la réaction de water-gas shift ( $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ ). Ces observations sont tout autant valables lorsque la quantité de CO<sub>2</sub> introduite dans le mélange est trois fois supérieure à la stœchiométrie. Les résultats des calculs effectués dans ces proportions sont présentés sur la Figure 38.

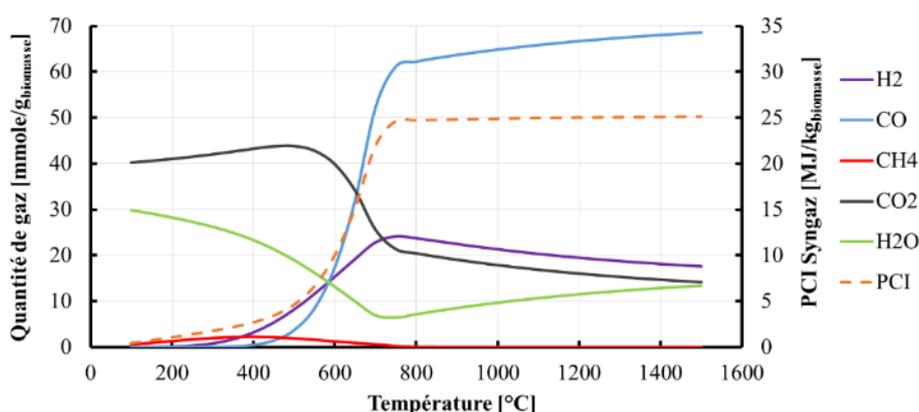


Figure 38 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois au CO<sub>2</sub> (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 6CO_2$ )

Les phénomènes observés sont donc bien les mêmes que précédemment mais sont de plus grande ampleur du fait de la quantité de CO<sub>2</sub> supplémentaire. Ainsi les quantités de CO et de H<sub>2</sub>O produites sont plus importantes surtout à partir de 800°C, au détriment de la production de H<sub>2</sub>. Pour ce qui est du PCI cependant, la différence reste très faible mais il augmente

légèrement avec la quantité de CO<sub>2</sub> dans le mélange initial. Quelle que soit cette quantité, le maximum de PCI est obtenu à 1500°C et l'on peut supposer qu'il continuerait d'augmenter légèrement à plus haute température. Il est de 24.29 MJ/kg<sub>biomasse</sub> lorsque le CO<sub>2</sub> est introduit en quantité stœchiométrique et de 24.81 MJ/kg<sub>biomasse</sub> et 25.16 MJ/kg<sub>biomasse</sub> lorsque le CO<sub>2</sub> est au double et au triple de la stœchiométrie.

## II.1.4 Gazéification avec oxyde de fer

### II.1.4.1 Choix de l'oxyde de fer

Plusieurs oxydes métalliques furent initialement considérés pour cette étude : le cobalt, le manganèse, le nickel, le fer, le tungstène et le zinc. Cette étude étant une première étude exploratoire visant à permettre l'utilisation d'oxyde métallique pour la gazéification de biomasse par voie solaire, il a tout d'abord fallu considérer la température de réaction. La température maximale de fonctionnement envisagée pour un réacteur de ce type est de 1400°C. Le manganèse et le zinc ayant respectivement des points de fusion à 1246°C et 419,5°C, ils ne peuvent convenir. Le cobalt et le nickel étant des produits toxiques, ils n'ont pas été retenus non plus.

Concernant le tungstène, celui-ci peut réagir avec du carbone à partir de 1400°C pour former du carbure de tungstène (WC) (Pierson 1992). Il a de plus été prouvé que le carbure de tungstène est aussi obtenu à partir de CO ou de CO<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub> à des températures supérieures à 900°C (Lackner and Filzwieser 2002). Ces gaz étant présents en fortes quantités lors de la gazéification de biomasse, le tungstène ne sera pas retenu pour cette application car la formation de carbure de tungstène compromet le cyclage du procédé.

Le fer ne présente aucun problème de toxicité, à un point de fusion à 1538°C et son utilisation dans des boucles chimiques et notamment pour la production d'hydrogène a déjà été prouvée (Huebler et al. 1969). De plus le fer a l'avantage d'être un matériau très peu cher avec un prix autour de 100 \$/tonne. Le fer apparaît donc comme le seul choix possible pour la mise en place d'une boucle chimique pour la gazéification de biomasse par voie solaire.

### II.1.4.2 Carboréduction

Avant de traiter la question de la gazéification avec oxyde de fer, il est intéressant de se pencher sur le phénomène de carboréduction des oxydes de fer. Ce processus peut être défini par la réaction suivante :



La pyrolyse de la biomasse faisant se dévolatiliser tout l'hydrogène et l'oxygène, il est attendu que le fer réagisse de cette façon avec le carbone restant. Les calculs d'équilibres thermodynamiques pour cette réaction sont réalisés dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus dans le cas de la gazéification de biomasse. Le but étant de vérifier si la présence de la biomasse à la place du carbone (et donc de O et de H supplémentaire) influence ou non la

réaction de gazéification et le taux de réduction des oxydes. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure 39.

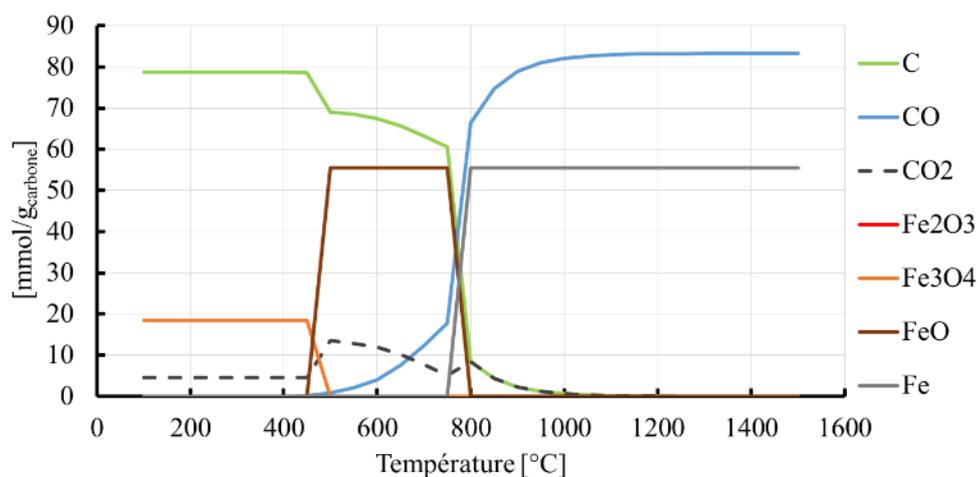


Figure 39 : Équilibre thermodynamique de la réaction de carboréduction ( $3C + Fe_2O_3 \rightarrow 3CO + 2Fe$ ) calculé à différentes températures

Il apparaît que les oxydes de fer passent par les différents stades de réduction au fur et à mesure de la montée en température et sont complètement réduits au-dessus de 800°C. Les calculs étant réalisés avec un pas de température de 50°C, la température à laquelle est atteint cet équilibre ne peut pas être définie plus précisément. Concernant le carbone, celui-ci est complètement gazéifié en CO à partir de 1000°C et la production de CO<sub>2</sub> devient nulle à partir de cette température comme le laissait présager l'équilibre de Boudouard (Éq I.7).

### II.1.4.3 Influence de la température

La gazéification avec oxyde de fer (oxydant solide) se faisant sans apport de gaz supplémentaire contrairement aux cas de la gazéification à l'eau ou au CO<sub>2</sub>, il est évident que le rendement gazeux sera plus faible que pour les cas précédents. La réaction de gazéification devenant alors :



Les résultats des calculs d'équilibres réalisés entre 100°C et 1500°C ainsi que l'évolution du PCI à ces températures sont présentés sur la Figure 40 et la Figure 41.

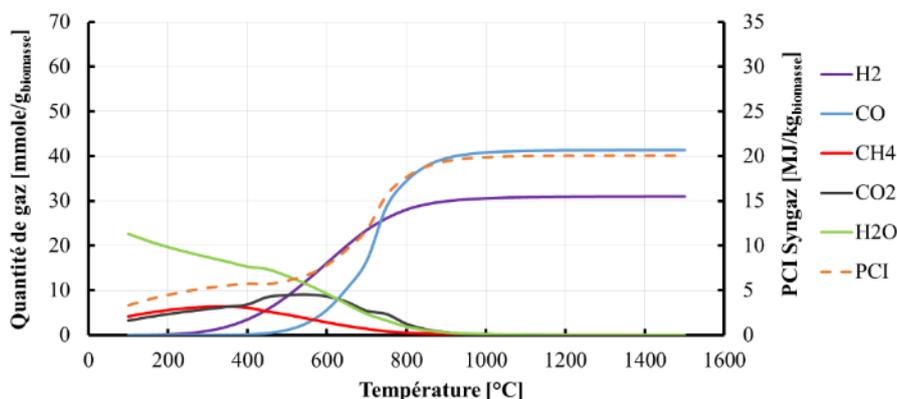


Figure 40 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + \frac{2}{3}Fe_2O_3$ )

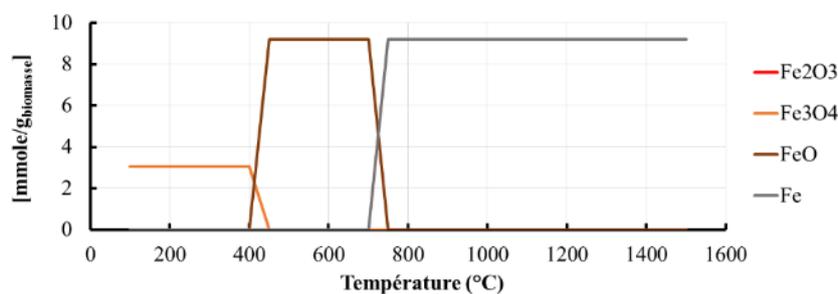
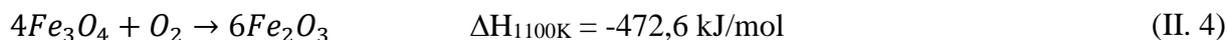
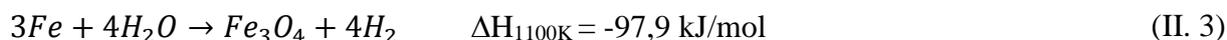


Figure 41 : Quantités d'oxyde de fer et de fer obtenues à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + \frac{2}{3}Fe_2O_3$ )

L'équilibre théorique est ici atteint à partir de 1000°C et le gaz de synthèse a alors un PCI de 20 MJ/kg<sub>biomasse</sub>.. Il est à noter que le profil de la courbe de CO est le même que l'on retrouve pour la gazéification à l'eau, de même que pour le profil de la courbe de H<sub>2</sub> que l'on retrouve pour la gazéification au CO<sub>2</sub>.

A la différence des calculs réalisés pour la carboréduction des oxydes de fer, il apparaît dans le cas présent que ces oxydes sont complètement réduits à partir de 750°C. Cette différence est aussi présente pour la transformation des oxydes magnétiques (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en oxyde ferreux (FeO). La composition de la biomasse et donc la présence d'hydrogène semblent donc avoir un impact sur la température et le taux de réduction des oxydes.

Il faut maintenant prendre en compte que ce type de gazéification est envisagé dans le cadre d'un cycle avec régénération d'oxyde à l'eau, produisant un supplément de H<sub>2</sub>. Cependant les oxydes de fer (III) ne peuvent être régénérés complètement avec de l'eau et un apport d'oxygène est nécessaire (Yang, Cai, and Li 2008). La régénération des oxydes de fer peut être résumée par les réactions suivantes :



Cette régénération des oxydes à l'eau (hydrolyse) permet d'augmenter la production de H<sub>2</sub> par rapport à une régénération classique à l'air. En utilisant les quantités stœchiométriques

de biomasse, d'oxyde de fer, d'eau et d'oxygène et en supposant que les équilibres thermodynamiques soient atteints à 1200°C, on obtient une production de H<sub>2</sub> sur la totalité du cycle de 43.2 mmol/g<sub>biomasse</sub>. Cette quantité reste cependant légèrement inférieure à celle obtenue pour une gazéification à l'eau (44.7 mmol/g<sub>biomasse</sub>). Cette augmentation de la quantité de H<sub>2</sub> produite par la réaction d'hydrolyse permet de calculer le PCI du gaz sur l'ensemble du cycle qui est alors de 23.01 MJ/kg<sub>biomasse</sub>. Il serait aussi possible d'arrêter l'oxydation au stade d'oxyde magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) à condition d'utiliser une quantité plus importante de fer.

#### II.1.4.4 Influence de l'excès d'oxyde de fer

A la différence des deux cas précédents, la gazéification à l'oxyde de fer implique la présence d'un solide supplémentaire dans le réacteur. Se pose alors la question de l'injection de l'oxyde dans le réacteur ainsi que sa gestion une fois réduit. En effet, il est possible d'imaginer que l'oxyde sous forme de poudre soit mélangé à la biomasse au préalable puis que le mélange soit gazéifié par batch ou injecté en continu, ou bien encore que l'oxyde soit déjà présent dans le réacteur au moment de l'injection de biomasse. Dans tous les cas, si le mélange des solides n'est pas homogène lors de la réaction, l'oxyde de fer peut se retrouver en excès et il est donc intéressant d'étudier l'impact que pourrait avoir cet excédent d'oxyde sur le mélange gazeux. Des calculs d'équilibres thermodynamiques ont donc été réalisés avec des quantités d'oxyde de fer deux et trois fois supérieures à la quantité stœchiométrique nécessaire à la gazéification (II. 2). Les résultats de ces calculs effectués entre 100°C et 1500°C, ainsi que le PCI du mélange gazeux obtenu à ces températures sont présentés sur la Figure 42 (quantité d'oxyde au double de la quantité stœchiométrique) et la Figure 43 (quantité d'oxyde au triple de la stœchiométrie).

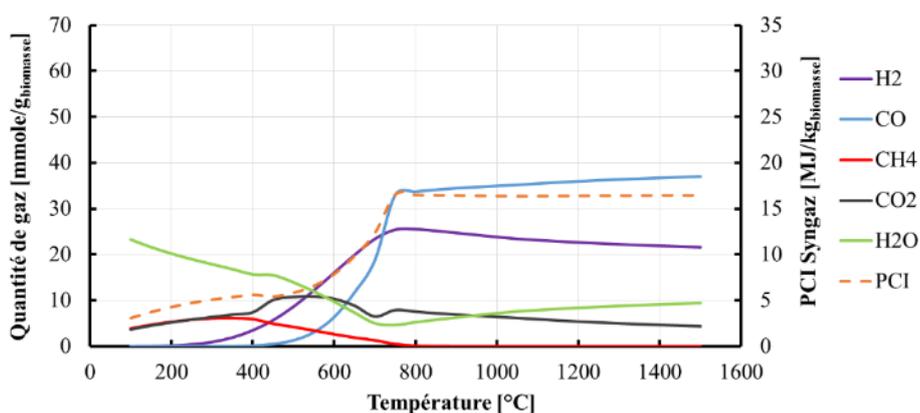


Figure 42 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + \frac{4}{3}Fe_2O_3$ )

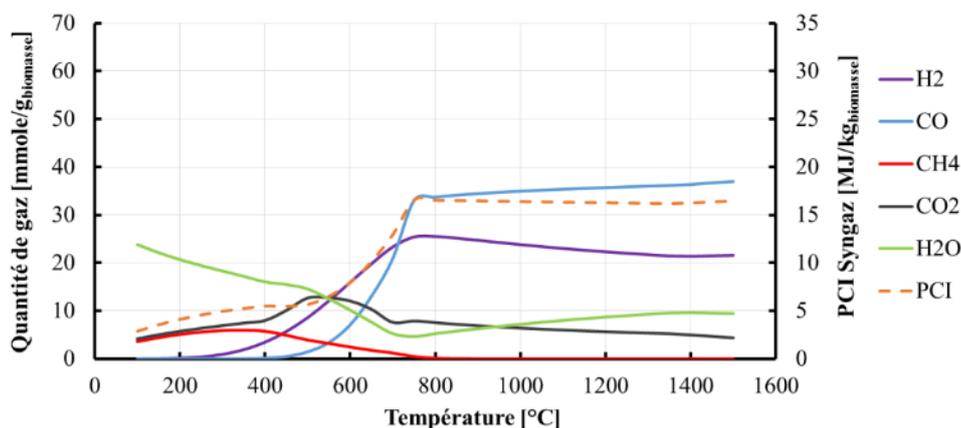


Figure 43 : Quantités de gaz produites à l'équilibre thermodynamique par gramme de biomasse sèche initiale lors de la gazéification de bois avec oxyde de fer (en excès) en fonction de la température ( $C_6H_9O_4 + 2Fe_2O_3$ )

Les différences entre les deux séries de calcul sont très faibles et bien que l'excès d'oxydant ait un impact non négligeable sur le rendu gazeux, il semble y avoir une limite à cet impact. L'excès d'oxyde de fer et donc l'apport d'oxygène supplémentaire au mélange induit une production de CO<sub>2</sub> qui, bien que diminuant avec la température au-delà de 700°C, n'est jamais nulle dans le domaine de température considéré, contrairement aux calculs réalisés dans les conditions stœchiométriques. La production de CO s'en ressent et ne parvient jamais à atteindre les 40 mmol/g<sub>biomasse</sub> observés sur la Figure 40. Cette surproduction de CO<sub>2</sub> impacte aussi la production de H<sub>2</sub> avec lequel le CO<sub>2</sub> réagit pour former H<sub>2</sub>O et CO (water-gas shift inversé). Cette réaction semble favorisée par les hautes températures puisque les quantités de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> dans le mélange final diminuent avec la température, tandis que celles de H<sub>2</sub>O et de CO augmentent. Le PCI quant à lui se maintient à un niveau stable autour de 16.4 MJ/kg<sub>biomasse</sub> à partir de 750°C et au-dessus. Cette valeur reste cependant bien en-dessous de celle obtenue lors des calculs effectués avec des quantités stœchiométriques de réactif.

Si l'excès d'oxydant avait une influence faible sur le PCI lorsqu'il s'agissait d'eau ou de CO<sub>2</sub>, le cas de l'oxyde de fer est différent. L'excès d'oxyde diminuant le PCI du gaz obtenu de presque 20%, il conviendra de trouver une solution pour que le mélange de la biomasse et de l'oxyde de fer se fasse dans des proportions stœchiométriques. Un mélange préalable des poudres de biomasse et d'oxyde de fer apparaî t comme une solution adéquate et sera testé dans la partie II.2.

Ces calculs d'équilibres thermodynamiques, bien que donnant des résultats idéaux, permettent de faire ressortir certaines tendances à prendre en compte pour des essais expérimentaux. Tout d'abord, s'il était connu qu'une température de gazéification proche ou supérieure à 900°C était nécessaire pour espérer obtenir un gaz de synthèse composé uniquement de CO et de H<sub>2</sub>, il s'avère que c'est aussi le cas pour la gazéification avec l'oxyde de fer. Les essais expérimentaux qui suivront se feront donc à des températures supérieures à 900°C. Lorsque les oxydants sont utilisés en quantité stœchiométrique, les PCI des gaz obtenus à plus de 900°C sont relativement proches. Le gaz obtenu dans le cas des oxydes de fer a le PCI le plus faible (20.08 MJ/kg<sub>biomasse</sub>) et celui obtenu dans le cas du CO<sub>2</sub> a le PCI le plus élevé (24.29 MJ/kg<sub>biomasse</sub>). Le PCI du gaz obtenu dans le cas de la gazéification à l'eau est plus proche de celui obtenu avec du CO<sub>2</sub> (23.39 MJ/kg<sub>biomasse</sub>). Ces différences sont exacerbées lorsque

l'oxydant est présent en excès. La valeur du PCI du gaz de synthèse obtenu avec l'oxyde de fer devient de plus en plus faible, celle du gaz obtenu avec de l'eau baisse aussi mais de façon presque imperceptible, tandis que dans le cas du CO<sub>2</sub> la valeur augmente légèrement. Dans le cas d'une gazéification réelle où la présence d'oxydant en sur-stœchiométrie est souvent nécessaire, il paraît plus avantageux de travailler avec de l'eau ou du CO<sub>2</sub>. Ces calculs ne donnent cependant aucune information concernant la vitesse à laquelle ont lieu les réactions entrant en jeu. La prochaine partie de chapitre est donc consacrée à des essais expérimentaux de gazéification avec ces différents oxydants dans des conditions contrôlées permettant de comparer les cinétiques de réaction, et d'étudier notamment plus en détail l'impact de la quantité d'oxyde de fer utilisée pour la gazéification de la biomasse.

## II.2 Dispositif expérimental PYRATES

### II.2.1 Fonctionnement général

Le dispositif expérimental PYRATES permet la pyrolyse et la gazéification de petits échantillons grâce à un four à induction permettant une vitesse de chauffe rapide (500°C/s) se rapprochant ainsi des conditions qu'offre la gazéification par voie solaire. Le banc expérimental est représenté dans son ensemble sur la Figure 44 (Gauthier et al. 2013).

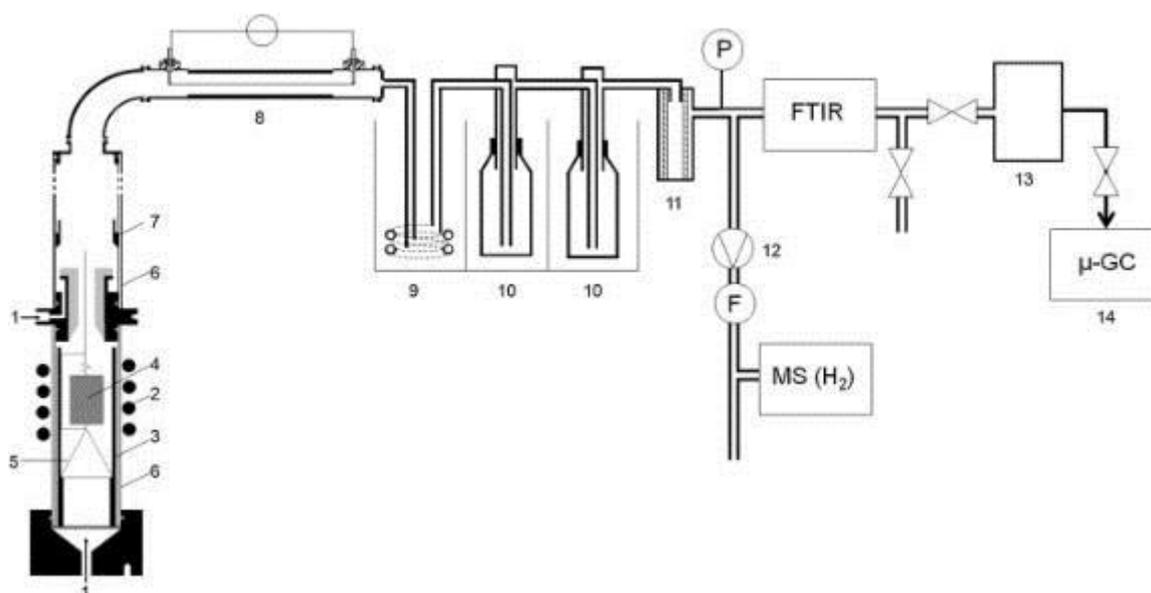


Figure 44 : Banc expérimental PYRATES : 1 : Arrivées de gaz (N<sub>2</sub> en haut, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en bas) ; 2 : Inducteur ; 3 : Tube Inconel ; 4 : Échantillon ; 5 : Porte échantillon ; 6 : Tubes de quartz ; 7 : Collecteur ; 8 : Électrofiltre ; 9 : Piège à froid (0°C) ; 10 : Pièges à froid (-70°C) ; 11 : Filtre à cartouche ; 12 : Pompe ; 13 : Sac de prélèvement ; 14 : Chromatographe gaz ; FTIR : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier ; MS : Spectromètre de masse. (Gauthier et al. 2013)

### II.2.1.1 Zone chaude

L'échantillon est disposé dans un porte-échantillon métallique poreux permettant le passage du gaz (Figure 44 ; 4). Ce porte-échantillon est inséré à l'intérieur d'un tube en Inconel 600 (diamètre 33,5 mm) chauffé grâce à un four à induction. En attendant la phase de chauffe, un flux d'azote, généralement 2 NL/min, est envoyé dans le tube Inconel afin que l'échantillon ne s'humidifie pas avec l'air ambiant. Un solénoïde de 4 spires pour une hauteur totale de 6 cm (Figure 44 ; 2) est placé autour du tube Inconel et sert d'inducteur pour le four à induction d'une puissance de 12 kW (HFP 12, EFRD induction GmbH). La température au niveau du tube est mesurée à l'aide d'un pyromètre bi-chromatique infrarouge (IMPAC infratherm, gamme 350-1300°C,  $\lambda_1=1.52 \mu\text{m}$   $\lambda_2=1.64 \mu\text{m}$ , temps de réponse 2 ms). Aucune mesure de température n'est réalisée au niveau de l'échantillon, mais une étude réalisée dans le cadre d'une autre thèse (Gauthier 2013) fait état d'une différence de 50°C environ entre la température de paroi (température de consigne) et celle de l'échantillon à l'intérieur. La Figure 45 montre l'évolution temporelle de la température relevée par plusieurs thermocouples à l'intérieur d'un échantillon de céramique (monalite M1, diamètre 20 mm, hauteur 30 mm) lors de la mise en chauffe du banc expérimental PYRATES. Par soucis de simplicité, c'est la température de l'échantillon ( $T_{\text{consigne}} - 50^\circ\text{C}$ ) qui sera donnée lors de la description des conditions expérimentales.

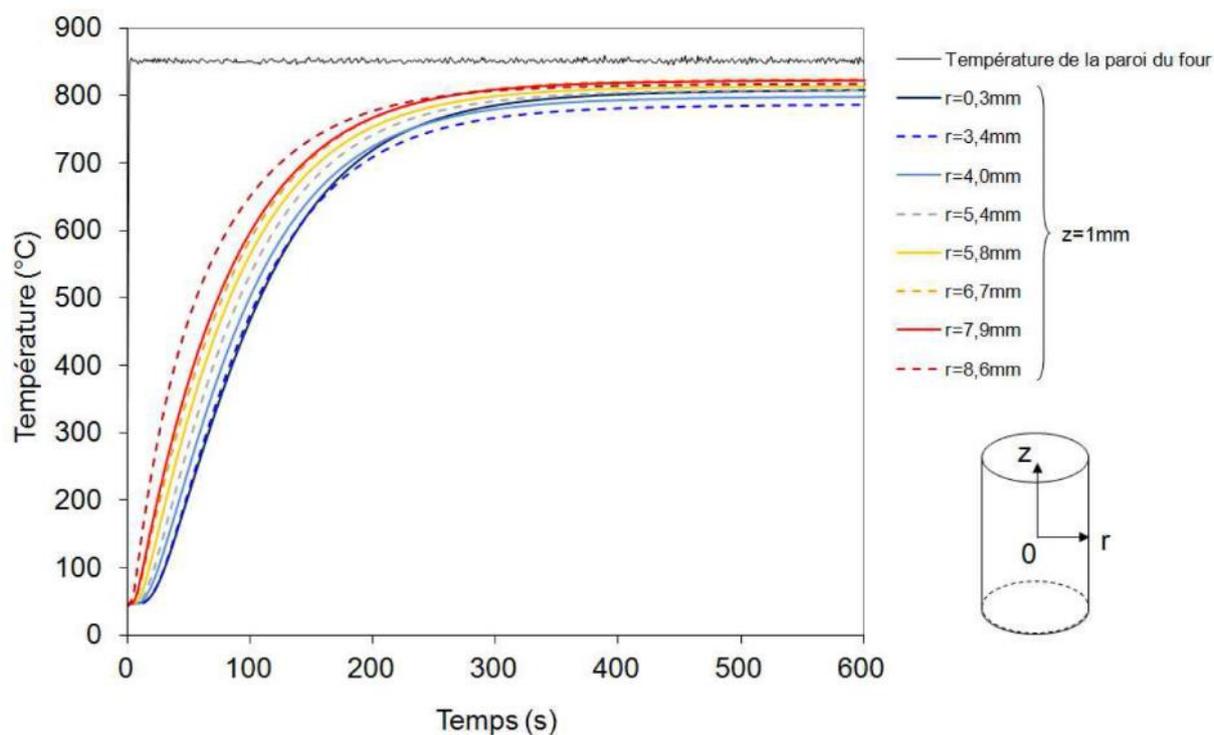


Figure 45 : Évolution temporelle de la température dans un échantillon de céramique à différents points de mesures lors de la mise en chauffe du banc expérimental PYRATES (Gauthier 2013)

L'étanchéité est assurée grâce à un tube en quartz séparant le tube en inconel du solénoïde. Lorsque la phase de chauffe est amorcée, le flux d'azote parcourant le tube Inconel est conservé dans le cas d'une gazéification avec oxyde de fer ou d'une pyrolyse afin d'évacuer les gaz produits et éviter les dépôts sur le tube Inconel. Dans le cas d'une gazéification au  $\text{CO}_2$ , le flux de  $\text{N}_2$  est partiellement ou complètement remplacé par un flux de  $\text{CO}_2$ . Dans le cas d'une

gazéification avec H<sub>2</sub>O, un générateur de vapeur est utilisé et il est nécessaire de conserver un débit de N<sub>2</sub> avec l'injection de vapeur pour guider cette dernière.

### ***II.2.1.2 Piégeage des condensables***

Aux gaz résultants de la pyrolyse et de la gazéification est ajouté un flux de N<sub>2</sub> supplémentaire dès leur sortie de la zone chaude. Cet apport de gaz supplémentaire a deux objectifs : (i) la condensation des espèces condensables en formant un aérosol et (ii) la délimitation de la zone chaude afin de limiter les réactions en phase gaz. Le mélange gazeux est donc refroidi par l'apport de N<sub>2</sub> supplémentaire et une partie des condensables se dépose sur la paroi du tube de quartz (Figure 44 ; 6), tandis qu'un collecteur (Figure 44 ; 7) permet de récolter les condensables si ceux-ci sont en quantité importante. Les gaz passent ensuite à travers un électrofiltre utilisé pour piéger les particules condensables restantes. Il se compose d'un tube métallique relié à la masse à l'intérieur duquel un fil de décharge relié à un générateur haute tension est placé sur son axe. Cette configuration permet la création d'un effet corona, c'est-à-dire une décharge électrique partielle induite par l'ionisation des gaz avoisinant, elle-même provoquée par le champ électrique généré. Cet effet corona permet le piégeage des gouttelettes qui viennent se fixer sur la paroi de l'électrofiltre dans la limite d'une épaisseur critique (Villot 2010). Les quelques particules condensables restantes sont ensuite captées à l'aide de trois pièges à froid. Le premier d'entre eux est un serpentin métallique plongé dans un bain de glace fondante (0°C) et les deux suivants sont des flacons laveurs baignant dans un mélange de carboglace et d'isopropanol (-70°C). Les gaz passent ensuite à travers un filtre à cartouche où les derniers condensables sont piégés afin de protéger les analyseurs de gaz.

### ***II.2.1.3 Analyse des gaz***

L'analyse des gaz est réalisée en continu par un spectromètre de masse et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Un débit de gaz de 1 NL/min est prélevé en sortie du filtre à cartouche pour être analysé par le spectromètre de masse (Adixen ASM102S) mesurant uniquement le taux de H<sub>2</sub> avec un intervalle de mesure de 1 s. Le reste du débit de gaz est dirigé vers le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet IR 550). L'IRTF permet la mesure en continu des concentrations de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, et H<sub>2</sub>O. Le flux de gaz sortant de l'IRTF est ensuite stocké dans un sac d'échantillonnage (Figure 44 ; 13) pour être analysé après la fin de chaque essai par un micro-chromatographe en phase gaz (Agilent 3000A) à quatre colonnes. Les colonnes A et B (tamis moléculaire 5Å, 10m) ont une température d'entrée de 90°C et utilisent respectivement de l'argon et de l'hélium comme gaz porteur. La colonne C (PPU, 8m) et la colonne D (CP wax 52, 10m) ont des températures d'entrée de 80°C et 40°C respectivement et utilisent de l'hélium comme gaz porteur. Le micro-chromatographe permet la mesure des concentrations de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, et C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

### II.2.1.4 Matériaux et préparation

La biomasse utilisée fut la même pour toutes les expériences décrites dans ce chapitre. Il s'agit d'une poudre de bois de hêtre des Alpes dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 5. Cette poudre est séchée à 105°C pendant une nuit afin de réduire le taux d'humidité au maximum, puis est conservée sous vide en attendant d'être utilisée.

Tableau 5: Caractéristiques de la biomasse utilisée lors des expériences PYRATES

Composition						PCI (MJ/kg)	Taille moyenne particule (mm)
C (w%)	H (w%)	O (w%)	N (w%)	S (w%)	Cendres (w%)		
52.8	7.1	40.7	0.14	<0.1	0.29	18.3	0.3

Concernant l'oxyde métallique utilisé, il s'agit d'oxyde ferrique (oxyde de fer(III), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pureté >99.5%, taille < 5µm) sous forme de poudre, permettant ainsi un mélange facile avec les particules de biomasse. Lors de la préparation des échantillons, les particules de biomasse et la poudre d'oxyde ferrique sont mélangées dans les proportions voulues puis un échantillon de 3g environ de ce mélange est introduit dans le porte échantillon. Il a été observé que la poudre d'oxyde ferrique adhère très facilement aux particules de biomasse, enrobant ainsi la surface de ces dernières et assurant un bon contactage solide/solide. Le porte-échantillon est ensuite introduit dans le tube Inconel du banc expérimental et un flux d'azote est injecté en continu de façon à empêcher l'échantillon de s'humidifier.

## II.2.2 Gazéification avec oxyde de fer

Une première étude réalisée sur la plateforme PYRATES porte sur la faisabilité de la gazéification de biomasse en utilisant l'oxyde de fer pour la gazéification des chars. L'influence de la proportion d'oxyde dans le mélange initial est aussi étudiée.

### II.2.2.1 Variation de la proportion d'oxyde de fer

Plusieurs essais de gazéification ont été réalisés avec oxyde de fer dans la plateforme PYRATES avec des mélanges de poudre d'oxyde ferrique et de particules de biomasse dans des proportions différentes. Pour rappel, la réaction idéale de gazéification avec oxyde de fer s'écrit de la façon suivante :



Pour une biomasse sèche, une proportion stœchiométrique correspond donc à une fraction massique d'oxyde ferrique de 0,42. Cependant la composition de la biomasse utilisée dans le cadre de ces expériences est légèrement différente de la composition type utilisée pour

les calculs. Une formule plus représentative de la composition de la biomasse utilisée serait la suivante :  $C_6H_{9,7}O_{3,45}$ . De ce fait, la réaction de gazéification idéale avec cette biomasse devient :



La proportion massique d'oxyde ferrique pour atteindre cet équilibre devient alors 0,5. Des essais ont été réalisés avec une fraction massique d'oxyde ferrique inférieure (0,25), égale (0,5) et supérieure (0,66) à cette valeur. Un autre essai comparatif a été réalisé sans oxyde fer (pyrolyse).

Tous les essais furent réalisés en chauffant les échantillons à une température de 1050°C avec une vitesse de chauffe de 500°C/s. Le temps de chauffe total fut de 10 min pour réaliser la totalité de l'expérience et tous les gaz produits durant cet intervalle de temps furent stockés dans le sac d'échantillonnage afin d'être analysés ensuite. La liste des essais réalisés ainsi que la quantité de gaz produite par gramme de biomasse lors de chacun de ces essais sont présentées dans le Tableau 6. Il indique aussi la masse initiale et finale de chaque échantillon, char et oxyde de fer inclus, le PCI du gaz obtenu rapporté à la masse de biomasse gazéifiée ainsi que le taux de conversion du carbone contenu dans l'échantillon. Le taux de conversion du carbone ( $X_C$ ) est défini de la manière suivante :

$$X_C = \frac{m_{C_{syngaz}}}{m_{C_{biomasse}}} \quad (\text{II. 6})$$

Le Tableau 6 contient la liste des gaz intervenant dans le calcul de la masse de carbone contenue dans le gaz de synthèse produit.

Pour une meilleure lisibilité, la Figure 46 présente l'évolution de la production des principaux gaz en fonction de la proportion d'oxyde ferrique dans le mélange initial, ainsi que le PCI du gaz produit rapporté à la masse de biomasse gazéifiée.

Tableau 6 : Liste des essais de gazéification avec oxyde de fer et leur rendement gazeux à 1050°C.

Fraction massique Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,25	0,5	0,66	
Masse échantillon initiale (g)	3,184	2,658	3,04	3,168	
Masse échantillon finale (g)	0,504	1,173	0,913	1,823	
Masse goudrons (g/g <sub>biomasse</sub> )	0,211	0,14	0,233	0,176	
Rendement gaz (mmol/g <sub>biomasse</sub> )	H <sub>2</sub>	18,716	23,043	25,878	29,584
	CO	12,997	11,210	15,110	16,084
	CO <sub>2</sub>	3,639	5,813	8,163	10,180
	CH <sub>4</sub>	4,011	2,560	2,431	1,534
	H <sub>2</sub> O	0,362	0,082	0,310	0,048
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,111	0,743	0,558	0,379
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,061	0,022	0,009	0,005
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,312	0,282	0,188	0,169
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,055	0,020	0,000	0,000
	Toluène	0,000	0,088	0,077	0,084
	Méthanol	0,133	0,023	0,013	0,009
	Benzène	0,000	0,088	0,077	0,084
	PCI syngaz (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	13,82	13,04	14,30	14,55
Taux de conversion Carbone	55,08%	52,76%	65,03%	69,11%	

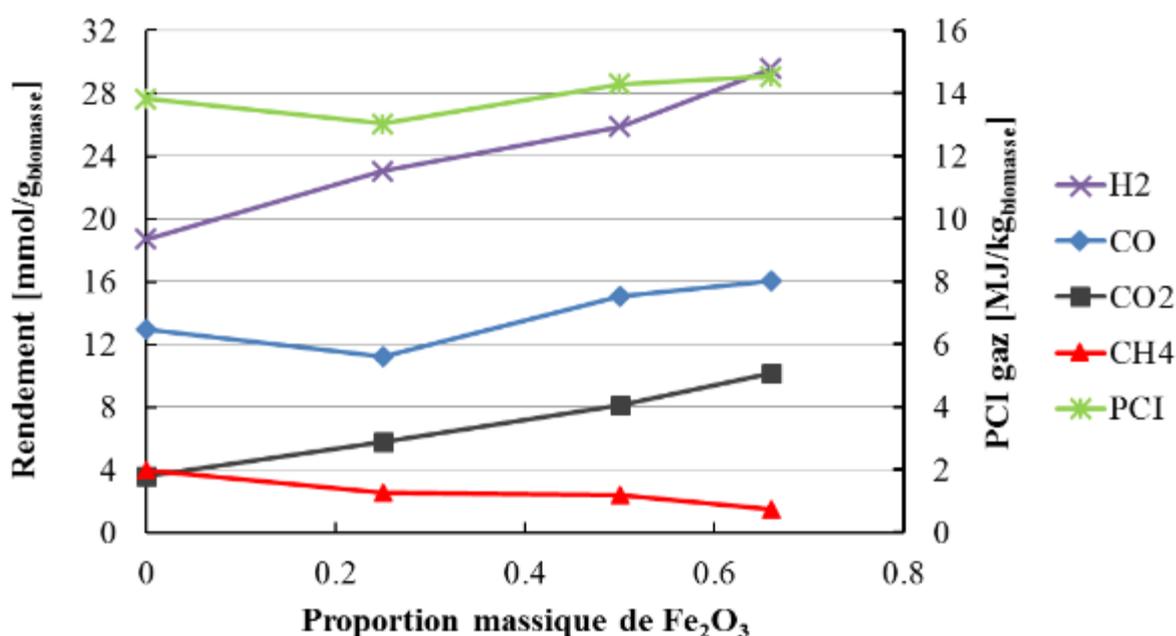


Figure 46 : Rendement gazeux et PCI en fonction de la fraction massique d'oxyde ferrique à 1050°C

Concernant les masses initiales et finales des échantillons, dans les cas où la proportion massique d'oxyde ferrique dans le mélange initial est de 0,5 et 0,66, la masse finale de l'échantillon est inférieure à la masse d'oxyde ferrique initiale. Cela atteste donc d'une gazéification quasi-complète de la biomasse et de la réduction de l'oxyde au contact de cette dernière. Cela confirme ainsi la disponibilité de l'oxygène contenu dans l'oxyde pour la réaction de gazéification (transfert d'oxygène). A l'inverse lorsque la proportion d'oxyde ferrique dans le mélange initial n'est que de 0,25, soit une valeur inférieure à la stœchiométrie, la masse finale est supérieure à la masse initiale d'oxyde ferrique. Cela indique donc un reste de char dans le porte-échantillon.

Pour ce qui est de la production de gaz, l'augmentation de la proportion d'oxyde ferrique dans le mélange initial a un impact significatif. Les quantités de H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> produites augmentent fortement avec la proportion d'oxyde ferrique, tandis que celle de CO est d'abord plus faible que lors d'une pyrolyse puis augmente légèrement avec la proportion d'oxyde ferrique. Les quantités produites atteignent un maximum lorsque la proportion d'oxyde ferrique est de 0,66. Cette évolution de la production gazeuse a cependant un impact relativement faible sur le PCI qui atteint un maximum de 14.55 MJ/kg<sub>biomasse</sub>. Il est à noter que contrairement à ce que les calculs d'équilibres thermodynamiques laissent présager, la présence d'oxyde de fer en quantité sur-stœchiométrique n'a pas un impact négatif sur la valeur du PCI du gaz. Cette valeur de PCI reste dans tous les cas inférieure à celle de la biomasse qui est de 18 MJ/kg. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que l'augmentation de la production de H<sub>2</sub> et CO se fait au détriment de la production de CH<sub>4</sub>. En effet, la quantité de CH<sub>4</sub> produite diminue avec l'augmentation de la proportion d'oxyde ferrique, passant de 4.01 mmol/g<sub>biomasse</sub> en pyrolyse à seulement 1.5 mmol/g<sub>biomasse</sub> lorsque la proportion d'oxyde est de 0,66. De plus, le taux de conversion carbone augmente certes avec l'augmentation de la proportion d'oxyde ferrique, mais reste toujours inférieur à 70% expliquant en bonne partie la faible production de CO. Le reste du carbone est retrouvé sous forme de char dans le porte-échantillon à la fin de l'essai ainsi que dans les goudrons. Il est à noter que la production de CO est plus faible lorsque la proportion d'oxyde ferrique est de 0,25 que lors de l'essai en pyrolyse. A l'inverse, aucune production de toluène ou de benzène n'est détectée lors de la pyrolyse, tandis qu'une petite production autour de 0.08 mmol/g<sub>biomasse</sub> est détectée pour chaque essai réalisé en présence d'oxyde ferrique.

Comparativement aux résultats attendus suite à l'étude théorique (II.1.4.4), la production de H<sub>2</sub> est très proche de l'équilibre, mais ce n'est pas le cas de celle de CO en raison de la forte production de CO<sub>2</sub>. Bien que la biomasse utilisée ait une composition légèrement différente de la composition modèle utilisée dans le cadre de l'étude thermodynamique, les ordres de grandeurs sont les mêmes. Or la production de CO ne dépasse pas 16 mmol/g<sub>biomasse</sub>, ce qui est très éloigné des 41,4 mmol/g<sub>biomasse</sub> prévus à l'équilibre thermodynamique. Le PCI reste de ce fait lui aussi bien plus faible et atteint un maximum de 14.55 MJ/kg<sub>biomasse</sub>, pour une valeur à l'équilibre thermodynamique de 20,1 MJ/kg<sub>biomasse</sub>. Cela s'explique par un taux de conversion carbone toujours inférieur à 70% et donc une quantité de gaz produite bien inférieure au maximum potentiel. Le banc expérimental PYRATES étant conçu pour minimiser les réactions en phase gaz, il est normal que le reformage à sec du méthane ( $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ ) n'ait pas le temps de se faire. Une zone chaude plus grande permettrait donc d'améliorer le procédé en augmentant la production de CO et H<sub>2</sub> et en réduisant celle de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub>.

Étant donné la faible variation de PCI induite par l'augmentation de la proportion d'oxyde ferrique, il semble plus intéressant de privilégier une faible proportion d'oxyde ferrique dans le mélange pour maximiser la quantité de biomasse gazéifiée. Cependant, ce procédé s'inscrivant dans la perspective d'un bouclage chimique visant à produire de l'hydrogène supplémentaire en ré-oxydant le fer produit sous forme réduite lors de la phase de gazéification, il est intéressant d'analyser les oxydes réduits afin de déterminer la quantité additionnelle d'hydrogène qu'il serait possible de produire. Les analyses structurales de ces oxydes réduits et leurs résultats sont donc développés dans la partie suivante.

### II.2.2.2 Analyse et caractérisation des oxydes réduits

Les résidus récupérés dans le porte-échantillon à la fin de chaque essai ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Ces analyses permettent de déterminer si l'oxyde de fer est complètement réduit après gazéification et de déterminer les différentes phases cristallines si la réduction est partielle. Une analyse qualitative a été réalisée permettant d'attester de la présence du fer sous forme métallique ou d'oxydes. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'PERT PRO (radiation Cu  $K\alpha$ ,  $\alpha_{Cu} = 0.15418$  nm, plage d'angle = 10-80°, 2theta). L'identification des phases cristallines a été réalisée par indexation des pics et comparaison avec des composés références présentant des pics standards de diffraction (powder diffraction file PDF-2, International Center for Diffraction Data, ICDD). Pour chacun des essais présentés en II.2.2.1, les résultats de l'analyse par DRX sont présentés ci-dessous et les pics de diffraction correspondants au fer (JCPDS n° 00-001-1262) ou à un oxyde de fer (FeO, JCPDS n° 00-002-1180 ; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, JCPDS n° 00-001-1111 ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> JCPDS n° 00-024-0072) ont été identifiés.

Sur la Figure 47 est présenté le diffractogramme obtenu après analyse des résidus de l'échantillon contenant une fraction massique d'oxyde ferrique de 0,25.

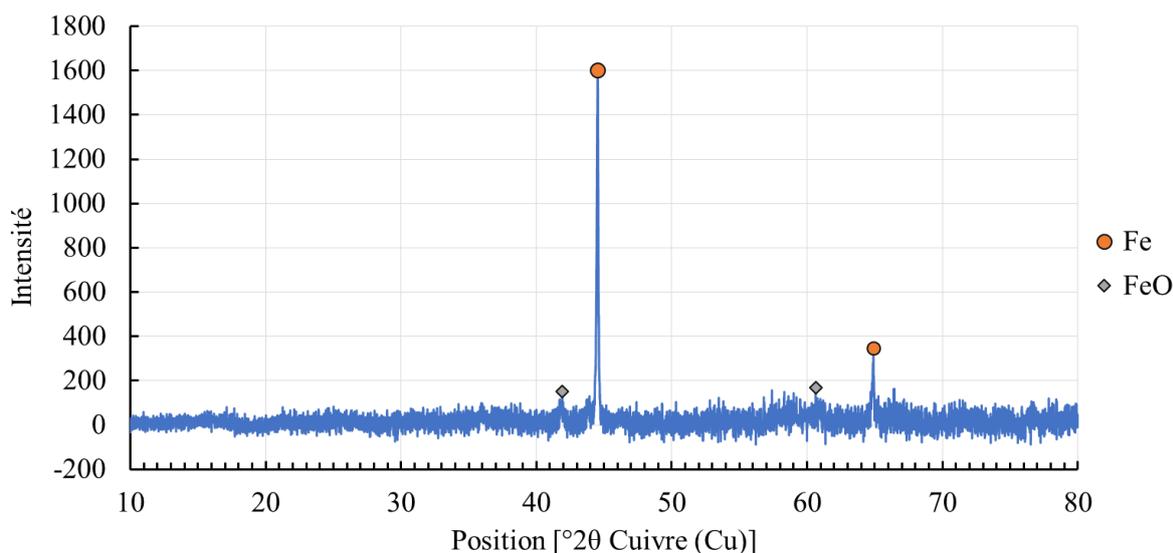


Figure 47 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (75w%) oxyde de fer (25w%)

Sur ce diffractogramme, seul le fer sous sa forme pure (Fe) et sous la forme (traces) d'oxyde ferreux (FeO) apparaissent. Bien qu'il ne soit pas possible de quantifier avec précision

la part de fer et d'oxyde ferreux, il apparaît clairement que les oxydes ferriques initialement contenus dans le mélange sont complètement réduits. La proportion d'oxyde ferrique dans le mélange étant plus faible que la proportion nécessaire à la gazéification complète, il semble logique que la réduction soit quasi-complète. De plus, cela indique que la préparation de l'échantillon et notamment le mélange de la biomasse avec la poudre d'oxyde permet un bon contactage entre les deux solides. La Figure 48 présente le diffractogramme obtenu lors de l'analyse des résidus de l'échantillon contenant une fraction massique d'oxyde ferrique de 0,5.

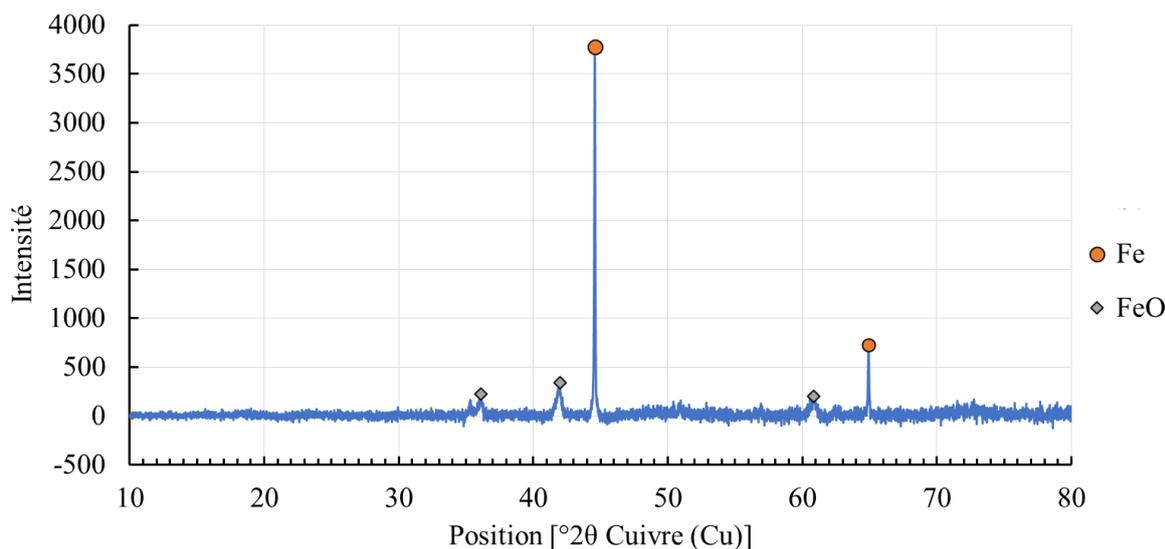


Figure 48 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (50w%) oxyde de fer (50w%)

L'oxyde ferrique était ici initialement présent en quantité égale à celle nécessaire pour obtenir l'équilibre réactionnel. Dans ces conditions, l'oxyde ferrique est censé, en théorie, se réduire complètement et il apparaît sur le diffractogramme que les résultats sont assez proches de l'équilibre attendu. En effet, comme pour le cas précédent, le fer est l'espèce prédominante et l'on retrouve quelques traces d'oxyde ferreux. Il apparaît donc que le taux de réduction de l'oxyde ferrique reste très important dans cette configuration, ce qui atteste de l'efficacité de la méthode de contactage concernant la réduction des oxydes.

Cependant étant donné les rendements gazeux obtenus (Figure 46, Tableau 6), il apparaît qu'une part importante de l'oxygène apporté par l'oxyde ferrique est transformée en  $\text{CO}_2$ , ce qui implique donc un reste de char dans l'échantillon. Le taux de conversion carbone pour cet essai est d'ailleurs de 65,03% seulement. Ainsi cette méthode de contactage semble favoriser la réduction des oxydes par la formation de  $\text{CO}_2$  au détriment de la gazéification du char. Enfin, la Figure 49 présente le diffractogramme obtenu après analyse de l'échantillon contenant deux tiers en masse d'oxyde ferrique.

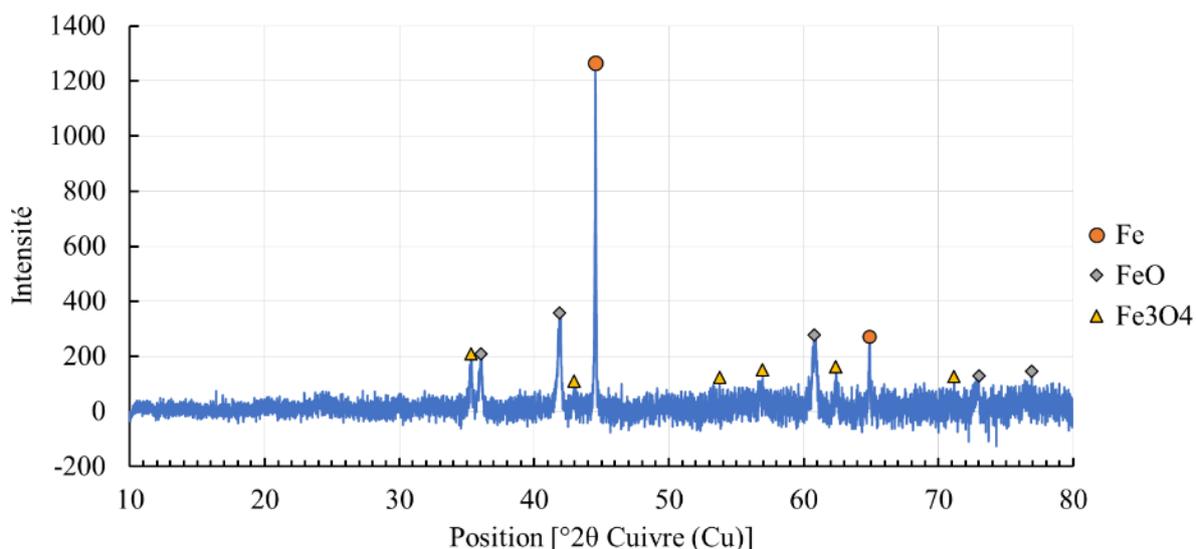


Figure 49 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (33w%) oxyde de fer (66w%)

Bien que la proportion massique d'oxyde ferrique soit initialement deux fois plus importante que celle de biomasse, plus aucune trace d'oxyde ferrique n'est détectée dans les résidus de la gazéification. A la place, on retrouve encore une fois principalement du fer à l'état pur mais aussi des oxydes ferreux (FeO) et magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en quantité plus importante que précédemment. Bien que l'ensemble des particules d'oxyde ferrique réagisse avec la biomasse, cela n'a finalement qu'un impact très faible sur le taux de conversion carbone qui atteint alors 69.11%. Il semblerait donc que malgré l'oxygène disponible (excès d'oxyde), le simple mélange des particules de biomasse avec la poudre d'oxyde ferrique ne permet pas un contactage optimal entre le char et les particules d'oxyde. Cela s'explique par le fait que les particules composant l'échantillon sont complètement statiques une fois celles-ci dans le mélange. En effet, même après la phase de gazéification, les particules de fer et d'oxyde restantes dans le porte-échantillon conservent la forme des particules de biomasse sur lesquelles elles étaient fixées avant la gazéification, comme en atteste la Figure 50(a), montrant les résidus contenus dans le porte-échantillon après un essai de gazéification avec une proportion massique d'oxyde ferrique de 0,25.

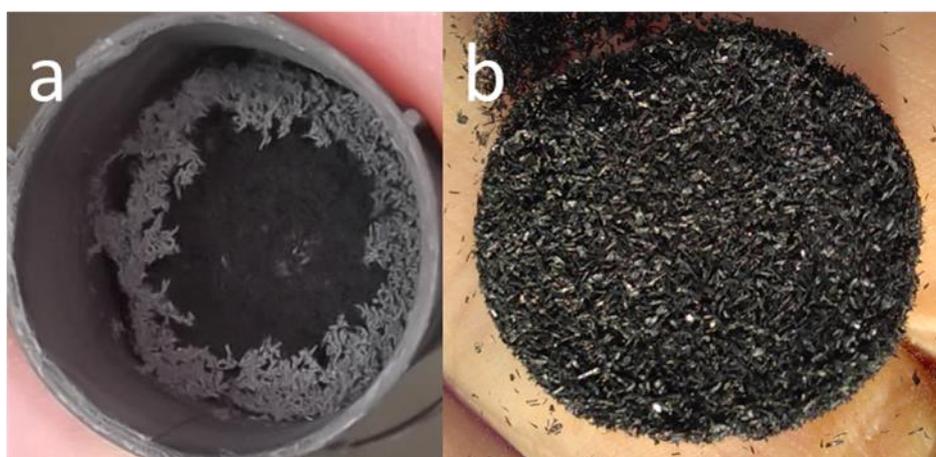


Figure 50 : Résidus de la gazéification de biomasse avec oxyde ferrique (25w%) : (a) : Porte échantillon contenant les résidus ; (b) : Pastille de char et d'oxyde réduit se trouvant au fond du porte échantillon

Bien qu'une grande partie de la biomasse ait été gazéifiée, les résidus présentés sur la Figure 50(a) présentent une structure similaire à celle du mélange initial. Il est en effet possible de distinguer des petits amas gris composés en grande partie de fer qui étaient initialement autant de particules de biomasse recouvertes d'oxyde ferrique. Cette structure est surtout présente sur le haut du porte-échantillon, à la même hauteur que le haut de l'échantillon initial. Le reste des résidus est concentré en une pastille noire composée de char et d'oxyde réduit et repose au fond du porte-échantillon. Bien que l'échantillon se soit affaissé au cours de la réaction du fait de la gazéification de biomasse, on distingue cependant là aussi la forme des particules de biomasse. Un brassage de l'échantillon lors de la gazéification semble donc être une piste intéressante pour améliorer le taux de conversion carbone de la réaction, ainsi que le PCI du syngaz obtenu.

### *II.2.2.3 Régénération des oxydes et production d'hydrogène*

L'analyse des oxydes réduits permet d'estimer la quantité d'hydrogène pouvant être produite par la régénération des oxydes. En effet, bien qu'il ne soit pas possible de déterminer la quantité d'oxyde restant dans les résidus, le fer (Fe) étant largement majoritaire lorsque la proportion massique d'oxyde ferrique est de 0,25 ou 0,5 dans le mélange initial, il sera posé comme hypothèse simplificatrice que les oxydes sont entièrement réduits dans ces deux cas. La quantité de chaque oxyde n'étant pas quantifiable avec précision dans le cas de l'essai avec une proportion d'oxyde ferrique de 0,66 la quantité d'hydrogène récupérable par régénération des oxydes ne sera pas calculée. Une seconde hypothèse est que les oxydes sont complètement régénérés selon le processus réactionnel décrit en II.1.4.1 par les équations (II. 3) et (II. 4). Afin de rester cohérent, la quantité de H<sub>2</sub> supplémentaire produite sera rapportée à la masse de biomasse initiale.

Pour le cas où la biomasse et les oxydes ferriques sont introduits à masses égales, la quantité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par gramme de biomasse est de 6,25 mmol/g<sub>biomasse</sub>. Selon l'équation (II. 3) cela correspond à une production de H<sub>2</sub> de 16,67 mmol/g<sub>biomasse</sub>. Le total de H<sub>2</sub> produit lors de ce cycle devient alors 42,54 mmol/g<sub>biomasse</sub> ce qui est très proche de la valeur calculée à l'équilibre thermodynamique (43,2 mmol/g<sub>biomasse</sub>). En appliquant le même calcul au cas où la proportion massique d'oxyde ferrique dans le mélange initial est de 0,25 cette production supplémentaire d'hydrogène est de 5,56 mmol/g<sub>biomass</sub> seulement pour une production totale sur le cycle de 28,6 mmol/g<sub>biomass</sub>.

En prenant en compte le PCI du syngaz obtenu lors des essais expérimentaux ainsi que le PCI additionnel de l'hydrogène obtenu lors de la régénération des oxydes et l'énergie dégagée lors de la régénération de ces oxydes (Éq. II.3 et II.4), il devient possible de calculer l'énergie totale récupérable lors de ce procédé rapportée à la masse de biomasse initiale. Le Tableau 7 présente les résultats des calculs de cette énergie totale pour les cas où la proportion massique d'oxyde est de 0,25 et de 0,5.

Tableau 7 : Énergie récupérable lors d'un cycle de gazéification de biomasse avec oxyde de fer avec régénération des oxydes.

Proportion Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,5
PCI syngaz (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	13,04	14,30
PCI H <sub>2</sub> régén. (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	1,34	4,03
PCI total gaz (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	14,38	18,33
Énergie oxydation (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	0,30	0,90
Total énergie récupérable (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )	14,68	19,23

Lorsque la proportion d'oxyde ferrique est de 0,5 (proportion stœchiométrique), le PCI total du gaz est équivalent à celui de la biomasse initiale (18,3 MJ/kg) et ce malgré un taux de conversion du carbone de 65% pour cet essai (Tableau 6). Améliorer le taux de conversion du carbone permettrait donc certainement d'améliorer le potentiel énergétique initial de la biomasse, le maximum potentiel étant de 20 MJ/kg<sub>biomasse</sub> (voir II.1.4.3). L'énergie récupérable lors de l'oxydation exothermique du fer est relativement faible comparé à celle contenue dans les gaz, mais permet de récupérer sur l'ensemble du cycle une quantité d'énergie supérieure à celle de la biomasse. Dans le cas de la proportion d'oxyde plus faible, la quantité totale d'énergie récupérable ne représente que 20% de la quantité d'énergie contenu dans la biomasse.

### II.2.3 Comparaison des différents oxydants

Le procédé de gazéification de biomasse avec oxyde de fer a été comparé avec des modes de gazéification plus classiques, utilisant CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, dans les mêmes conditions de gazéification. Les essais ont été réalisés avec des échantillons chauffés à 1100°C sur une durée de 20 min. Dans le cas de la gazéification à l'eau ou au CO<sub>2</sub>, l'injection d'oxydant se fait en continu sur cette durée. La quantité d'oxydant totale injectée est donc bien supérieure à la quantité stœchiométrique nécessaire pour atteindre l'équilibre réactionnel théorique. Dans le cas de la gazéification avec oxyde de fer, il n'est pas possible d'injecter de l'oxydant dans la zone chaude en cours de réaction. C'est pourquoi l'oxyde de fer a été introduit en excédant dans le mélange. La proportion massique d'oxyde ferrique est de 0,7, ce qui représente une quantité plus de deux fois supérieure à celle nécessaire en théorie pour gazéifier la totalité de la biomasse de l'échantillon. Étant donné les résultats obtenus en II.2.1.4, il n'est pas attendu que la gazéification soit complète, ce qui se traduit par une quantité de char restante en fin de réaction. Les débits d'oxydants sont respectivement 1 NL/min pour l'essai sous CO<sub>2</sub> et 0,2 NL/min pour l'essai sous H<sub>2</sub>O, ce qui correspond au maximum admissible par le banc expérimental. Dans le cas de la gazéification au CO<sub>2</sub>, l'atmosphère est composée à 100% de CO<sub>2</sub> lors de la réaction et dans le cas de la gazéification à l'eau, l'atmosphère est composée de 20% de H<sub>2</sub>O et 80% de N<sub>2</sub>. La quantité totale de CO<sub>2</sub> injectée sur la durée de l'essai représente plus de 20 fois la quantité

stœchiométrique nécessaire à la gazéification complète de l'échantillon de biomasse et celle de l'eau plus de 4 fois la quantité stœchiométrique nécessaire.

Chacun des trois oxydants utilisés ici présente des caractéristiques très différentes et est utilisé dans des conditions différentes de celles des autres oxydants du fait de ces caractéristiques ou bien de la configuration du banc expérimental. En effet, l'oxyde de fer étant un oxydant solide, il doit être introduit dans la zone chaude avec la biomasse lors de la préparation de l'expérience et il est impossible d'en introduire au cours de la réaction contrairement au CO<sub>2</sub> ou à l'eau. Concernant l'eau, la vapeur ne peut être introduite qu'à un débit maximum de 0,2 NL/min et diluée dans un débit de N<sub>2</sub> de 0,8 NL/min pour éviter qu'une condensation trop importante ne perturbe le bon fonctionnement du banc expérimental. Le CO<sub>2</sub> peut, au contraire, être injecté sans gaz porteur et à des débits plus importants (1 NL/min dans le cadre de cette étude). Du fait de ces différences, il n'est pas possible de parler de conditions similaires de gazéification entre les différents essais. Cependant, cette étude permet de comparer l'influence du type d'oxydant sur la production de gaz et notamment au niveau quantitatif.

### II.2.3.1 Production gazeuse

Les quantités totales de gaz produites rapportées à la masse initiale de biomasse sont données dans le Tableau 8 ainsi que le PCI du gaz produit. Les quantités produites des principaux gaz (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sont représentées graphiquement sur la Figure 51. La production des principaux gaz (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) en continu obtenue à partir de l'analyseur IRTF (H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>) et du spectromètre de masse (H<sub>2</sub>) est représentée sur la Figure 52. La production de chacun des quatre gaz est comparée en fonction de l'oxydant utilisé sur la totalité du temps de chauffe (20 min). La production de CO<sub>2</sub> n'est pas représentée pour l'essai utilisant du CO<sub>2</sub> comme oxydant car le débit mesuré est considéré comme étant issu de l'injection de CO<sub>2</sub> dans la zone chaude en plus de la gazéification de la biomasse.

Tableau 8 : Quantités totales de gaz produites lors des essais de gazéification et de pyrolyse (-) à T=1100°C

Oxydant	Production gaz [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]									PCI (MJ/kg <sub>biomasse</sub> )
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	Total	
CO2	9,93	51,58	-	3,33	0,26	0,08	0,04	0,28	65,50	21,27
H2O	26,64	26,26	4,76	4,24	0,65	0,09	0,02	-	62,66	18,8
Fe2O3	23,49	18,61	9,07	2,10	0,01	0,02	0,02	0,32	53,64	13,06
-	13,12	17,54	2,93	4,16	0,58	0,08	0,02	0,18	38,60	12,72

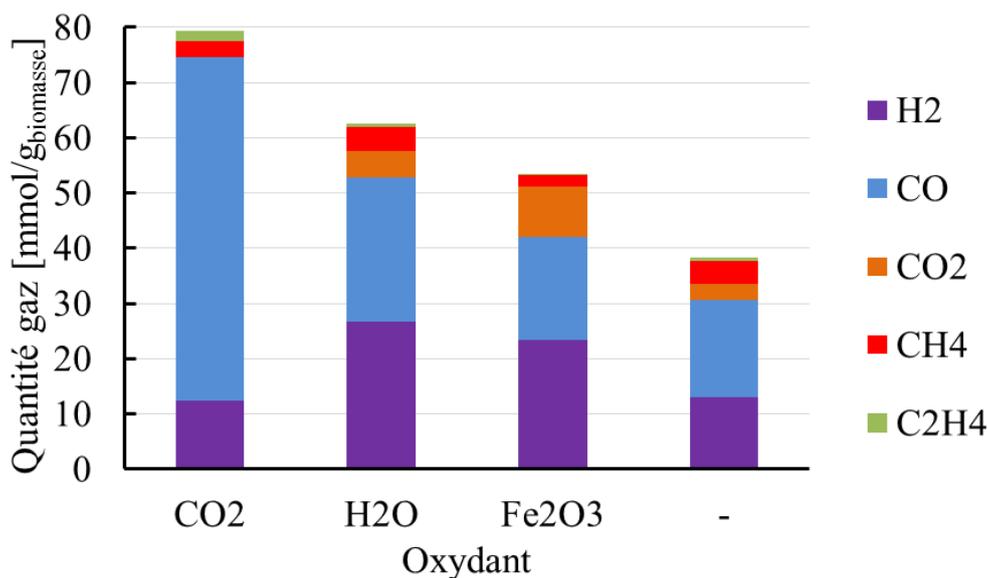


Figure 51 : Quantités de gaz produites lors d'essais de gazéification à 1100°C avec différents oxydants et sans oxydant (pyrolyse)

Dans l'ensemble, ces résultats sont relativement conformes à ceux obtenus dans l'étude des équilibres thermodynamiques dans la partie II.1 de ce chapitre. Bien que ces équilibres ne soient pas atteints, les tendances et différences observées en pratique sont les mêmes qu'en théorie. La production de H<sub>2</sub> est plus importante lors de la gazéification à l'eau et celle de CO est plus importante lors de la gazéification au CO<sub>2</sub>. La production de gaz est plus faible pour la gazéification avec oxyde de fer qu'avec les autres oxydants. Il est intéressant de constater que dans le cas de l'essai de pyrolyse, tous les gaz sont produits lors des 4 premières minutes. Ceci permet donc de dire que la production de gaz ayant lieu après 4 minutes lors des essais de gazéification est le résultat de la gazéification des chars et non de la pyrolyse de la biomasse.

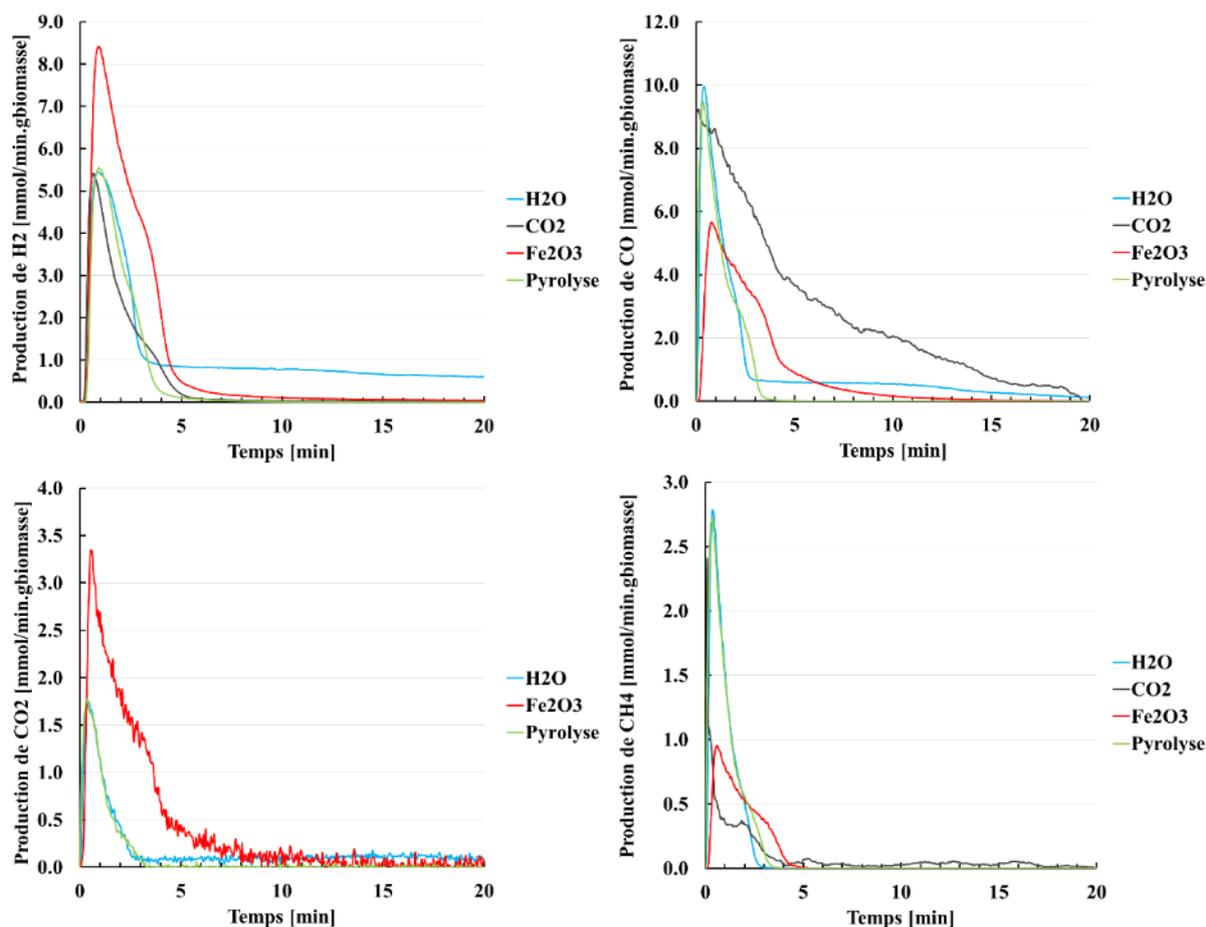


Figure 52 : Évolution des débits de gaz produits lors des essais de gazéification et de pyrolyse.

Concernant la production de  $H_2$ , le débit produit lors des 4 premières minutes est très similaire pour les essais au  $CO_2$ , à l'eau et de pyrolyse. La production de  $H_2$  s'arrête après 5 minutes pour les essais au  $CO_2$  et de pyrolyse, mais continue pour la durée complète de l'essai pour le cas de l'eau. Cette production de  $H_2$  supplémentaire vient de la gazéification des chars à l'eau qui se retrouvent alors sous la forme de  $CO$  et de  $CO_2$ . Pour la gazéification avec oxyde de fer, la production de  $H_2$  est bien plus importante que pour les autres essais les premières minutes, atteignant un pic de débit de  $8,35 \text{ mmol/min.g}_{\text{biomasse}}$ , mais la production est concentrée dans sa quasi-totalité sur les 5 premières minutes, ce qui est un avantage. La quantité globale de  $H_2$  produite reste cependant plus importante lors de l'essai à l'eau. De plus, il semblerait que la production de  $H_2$  lors de l'essai à l'eau pourrait continuer au-delà des 20 minutes que dure l'expérience, ce qui traduit une limitation diffusionnelle dans la couche de char.

La quantité de  $CO$  produite est bien sûr la plus importante pour l'essai au  $CO_2$  mais la quantité totale produite ( $51,58 \text{ mmol/g}_{\text{biomasse}}$ ) est encore relativement éloignée de celle attendue à l'équilibre ( $65,9 \text{ mmol/g}_{\text{biomasse}}$ ). De la même manière que pour la production de  $H_2$ , la production de  $CO$  pour les essais à l'eau et de pyrolyse est similaire les premières minutes. Cependant, tandis que le débit de  $CO$  pour l'essai de pyrolyse devient nul après 4 minutes, celui de l'essai à l'eau décroît très lentement à partir de 3 min mais ne devient jamais nul, indiquant ainsi que les chars ne sont pas complètement gazéifiés. Cette décroissance est due au fait que la quantité de char diminue avec le temps alors que le débit d'eau est constant, favorisant ainsi

la formation de CO<sub>2</sub> au détriment du CO. Pour l'essai avec oxyde de fer, le débit de production de CO est plus faible que pour les autres essais, mais est plus étalé que pour les essais à l'eau et de pyrolyse. La quantité totale produite de CO reste tout de même légèrement supérieure à l'essai de pyrolyse.

La faible quantité de CO produite pour l'essai avec oxyde de fer s'explique par la forte production de CO<sub>2</sub> avec cet oxydant ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ ). De plus, cette production de CO<sub>2</sub> est concentrée sur les premières minutes de l'essai, tandis que celle de l'essai à l'eau se calque d'abord sur celle de la pyrolyse puis se maintient à un débit plus bas. De plus, la production de CO<sub>2</sub> lors de l'essai à l'eau augmente légèrement à mesure que la réaction avance du fait que la quantité de char diminue tandis que le débit d'eau reste constant comme expliqué dans le paragraphe précédent.

Concernant le CH<sub>4</sub>, la production n'a lieu que lors des 4 premières minutes de chaque essai, ce qui signifie donc qu'il n'y a pas de production de CH<sub>4</sub> lors de la gazéification des chars, la totalité de l'hydrogène s'étant déjà volatilisée. La quantité de CH<sub>4</sub> produite n'est cependant pas la même pour tous les essais, et les essais à l'eau et de pyrolyse produisent plus de CH<sub>4</sub> que les autres. Dans le cas de la pyrolyse, la quantité importante de CH<sub>4</sub> peut s'expliquer par l'absence d'oxydant permettant le reformage du méthane. Dans le cas de l'essai à l'eau, la production de CH<sub>4</sub> n'est pas due à l'apport supplémentaire d'hydrogène car la production de CH<sub>4</sub> s'arrête après la fin de la pyrolyse. Il semblerait donc qu'elle soit due à une cinétique plus lente de la réaction de vaporeformage du méthane par rapport à la réaction de reformage à sec du méthane au CO<sub>2</sub>. De plus le banc expérimental étant conçu pour limiter les réactions en phase gaz et le temps de séjour des gaz dans la zone chaude étant très court, une réaction lente comme celle du vaporeformage du méthane n'a pas le temps d'être achevée. La quantité de CH<sub>4</sub> est la plus faible lors de l'essai avec oxyde de fer. La production de CO<sub>2</sub> étant importante lors de cet essai, le reformage à sec est favorisé. De plus, bien que ce soit généralement des métaux nobles qui soient utilisés comme catalyseur de la réaction de reformage à sec (Pakhare and Spivey 2014), il est possible que les oxydes de fer aient aussi un effet catalytique, cela expliquerait par la même occasion la forte production de H<sub>2</sub> lors de cet essai.

Comme pour le CH<sub>4</sub> c'est avec l'oxyde de fer que la production de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est minimale, et il en va de même pour celle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La production de méthanol reste très faible dans tous les cas de figure.

Concernant le PCI des gaz produits, la gazéification au CO<sub>2</sub> et à l'eau produisent un gaz de synthèse contenant plus d'énergie que la biomasse initiale (18.3 MJ/kg). Il y a donc eu amélioration du potentiel énergétique de la biomasse au travers de la gazéification. Pour calculer ce taux d'amélioration, un rendement appelé Cold Gas Efficiency (CGE) est calculé selon la formule suivante :

$$CGE = \frac{PCI_{gaz} * m_{gaz}}{PCI_{biomasse} * m_{biomasse}} \quad (\text{II. 7})$$

Un CGE supérieur à 1 indique donc une amélioration du potentiel énergétique de la biomasse. Pour l'essai avec CO<sub>2</sub>, le CGE calculé est de 1,16, celui de l'essai à l'eau est de 1,03 et 0,7 pour l'essai de pyrolyse. Concernant l'essai avec oxydes de fer, le calcul du CGE n'a de sens que sur l'ensemble d'un cycle avec production de H<sub>2</sub> supplémentaire lors de la régénération des oxydes. Cependant la réduction des oxydes n'étant pas totale sur cet essai, il n'est pas possible de déterminer avec précision la quantité de H<sub>2</sub> supplémentaire qu'il est possible

d'obtenir lors de la régénération des oxydes. Sans la prise en compte de cet hydrogène supplémentaire, le PCI du gaz obtenu lors de la gazéification de la biomasse avec des oxydes de fer est équivalent au PCI du gaz de pyrolyse malgré une production de H<sub>2</sub> bien plus importante. Ce résultat est dû au fait que l'essai de pyrolyse produit deux fois plus de CH<sub>4</sub> et que le PCI molaire du CH<sub>4</sub> (803,3 kJ/mol) est bien plus important que celui du H<sub>2</sub> (242,7 kJ/mol).

De manière générale, la gazéification avec oxyde de fer est le procédé le plus rapide parmi les trois étudiés ici avec plus de 89% du volume gazeux produit pendant les 5 premières minutes (réaction solide-solide). A l'inverse, la gazéification des chars au CO<sub>2</sub> est extrêmement lente comme l'indique la production de CO sur la Figure 52, mais le volume gazeux produit est le plus important sur la durée de l'expérience et le PCI du gaz de synthèse obtenu est donc le plus grand. Dans le cas de la gazéification à l'eau, les débits de gaz produits sont très similaires à ceux produits lors de l'essai de pyrolyse les trois premières minutes du processus. La production de CO et de H<sub>2</sub> se poursuit ensuite tant qu'il reste des chars à gazéifier.

### II.2.3.2 Analyse des chars

Une analyse élémentaire CHNS (Elementar Vario EL Cube) fut réalisée sur les chars obtenus après 20 minutes lors des différents essais. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 9 avec la masse de char obtenue en valeurs absolue et relative par rapport à la masse de biomasse initiale. La proportion d'oxygène et de cendres dans les chars est calculée en faisant la différence avec la proportion des éléments connus. Dans le cas des chars obtenus après gazéification avec oxydes de fer, les analyses furent réalisées sur le mélange oxyde + char, ce qui explique les très faibles proportions données. Une estimation de la masse totale des chars dans ce mélange a été réalisée à partir de la masse totale de résidu récupéré et en estimant la part d'oxygène et de cendres à 10% de la masse totale de char. Ce calcul n'est cependant présenté que pour donner un ordre d'idée de la masse de char obtenu. Les poudres métalliques récupérées dans le cas de la gazéification aux oxydes de fer ont aussi été analysées par DRX et le diffractogramme présentant les résultats de cette analyse est présenté sur la Figure 53.

Tableau 9 : Composition élémentaire des chars obtenus lors d'essais de gazéification et de pyrolyse (-)

Oxydant	Composition char (% w)					Masse initiale biomasse (g)	Masse char (g)	Masse char (% w)
	C	H	N	S	O + cendres (par différence)			
CO <sub>2</sub>	82.8%	1.9%	0.32%	0.075%	14.9%	3.005	0.63	20.58%
H <sub>2</sub> O	85.5%	1.4%	0.35%	0.030%	12.7%	3.36	0.098	2.92%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8%	0.108%	0.09%	0.349%	-	1.524	0.25 (estimation)	16.40%
-	93.4%	0.764%	0.71%	0.034%	5.1%	3.523	0.513	14.56%

La composition des chars reste relativement similaire peu importe l'oxydant utilisé. Les chars issus de la pyrolyse semblent cependant contenir une proportion légèrement plus importante de carbone que les autres. La proportion de soufre semble bien plus importante pour l'essai avec oxyde de fer mais cela est vraisemblablement dû à une erreur de mesure puisque la quantité initiale de soufre dans la biomasse initiale (voir Tableau 5) est bien trop faible pour obtenir un résultat de ce type. Des analyses effectuées sur des chars issus de différents essais

avec oxyde de fer donnent toujours une proportion de soufre plus importante que celle possible. La présence d'oxyde de fer semble donc avoir une influence sur la mesure du taux de soufre.

La quantité de char la plus faible après 20 minutes d'essai est obtenue après gazéification à l'eau, les chars représentent alors moins de 3% de la masse initiale de biomasse. Cela s'explique par le fait que la gazéification à l'eau des chars a une cinétique plus rapide que celle de la gazéification au CO<sub>2</sub>.

La quantité de char produite est plus importante pour la gazéification au CO<sub>2</sub> que pour l'essai de pyrolyse ce qui est contre-intuitif, l'apport de CO<sub>2</sub> étant sensé permettre la gazéification des chars. Ces tests ont été réalisés à plusieurs reprises pour s'assurer de la répétabilité du phénomène. Cette tendance avait déjà été observée dans une moindre mesure à 800°C par (Valin et al. 2015) lors d'un essai sous une même atmosphère composée à 100% de CO<sub>2</sub> en utilisant le même banc expérimental. Il semblerait donc que l'augmentation de la température amplifie ce phénomène. Il est donc peu probable que l'équilibre de Boudouard (Eq. I.7) soit en cause dans l'augmentation de la masse de char, l'augmentation de la température allant dans le sens de l'augmentation du taux de conversion du carbone en CO. Une hypothèse qui pourrait expliquer ce phénomène serait une éventuelle formation de suie suite à la polymérisation d'hydrocarbures ou de goudrons sous une atmosphère riche en CO<sub>2</sub>. Aucune preuve formelle de cette hypothèse ne peut cependant être apportée à l'heure actuelle.

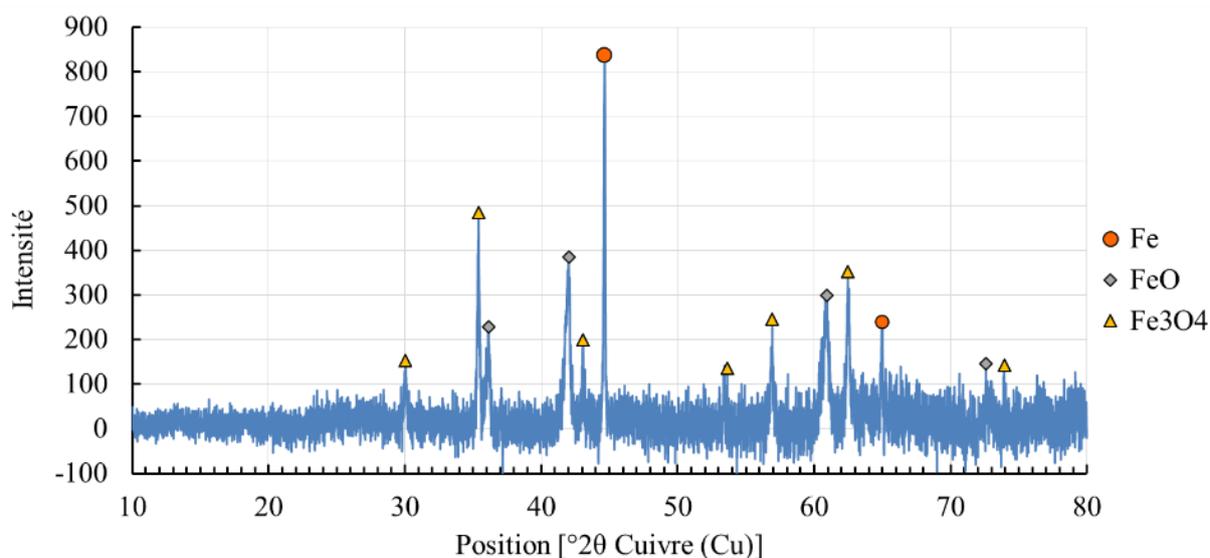


Figure 53 : Diffractogramme des résidus de gazéification du mélange biomasse (30w%) oxyde de fer (70w%)

Concernant les résultats de l'analyse DRX des produits métalliques, le taux de réduction des oxydes est bien moindre, la proportion d'oxydant étant bien plus importante que celle de biomasse. Une quantité significative de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est produite mais la majeure partie du fer atteint tout de même un degré d'oxydation plus faible (FeO) ou une réduction totale (Fe).

## Conclusion

Ces premiers résultats expérimentaux, bien que n'ayant pas été réalisés sous un flux solaire réel, ont été réalisés dans des conditions de température et de vitesse de chauffe similaires à celles que l'on peut obtenir sous un flux réel. Des essais de gazéification de biomasse mélangée avec l'oxyde de fer ont pu être réalisés dans ces conditions démontrant ainsi la faisabilité de ce procédé. La réduction des oxydes ferriques étant avérée et pouvant être presque complète lorsque  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est introduit en quantité stœchiométrique (production de Fe), la perspective de la mise en place d'une boucle chimique avec régénération des oxydes pour une production supplémentaire de  $\text{H}_2$  paraît intéressante, dans le cadre d'un stockage de l'énergie solaire.

Le gaz de synthèse produit lors de ces essais est un gaz particulièrement riche en  $\text{H}_2$  mais aussi en en CO. Les quantités de ces gaz ainsi que celle de  $\text{CO}_2$  augmentant avec la proportion d'oxyde dans le mélange. Contrairement à ce que les calculs d'équilibres thermodynamiques laissaient présager, le PCI du gaz de synthèse obtenu augmente légèrement lorsque la proportion d'oxyde dans le mélange augmente. Ce gaz de synthèse est aussi relativement pauvre en  $\text{CH}_4$ . Ce faisant son PCI le rend moins intéressant dans le cadre d'une combustion que les gaz de synthèse obtenus avec du  $\text{CO}_2$  ou de l'eau. Il devient en revanche beaucoup plus intéressant dans le cadre de la synthèse de biocarburant pour laquelle un gaz riche en  $\text{H}_2$  et en CO est nécessaire.

D'un point de vue cinétique, la gazéification avec oxyde de fer telle que réalisée ici est un processus plus rapide qu'avec les autres oxydants, mais la réaction n'est pas totale lorsque l'oxyde est en excès. Lorsque l'oxyde est introduit en quantité stœchiométrique ou en défaut, on observe cependant une réduction totale de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en Fe. Un brassage des particules pour favoriser le contactage entre les particules d'oxyde et les particules de char apparaît comme la solution pour obtenir une conversion presque totale des chars comme c'est le cas lors d'une gazéification à l'eau ou au  $\text{CO}_2$ . Les oxydes ferriques se présentant sous la forme de poudre fine pour la gazéification de biomasse, la gestion du brassage de ces particules peut s'avérer difficile.

Les différents essais ont été réalisés à  $1050^\circ\text{C}$  ou  $1100^\circ\text{C}$ , ce qui reste relativement proche de la température limite de  $900^\circ\text{C}$  nécessaire pour espérer atteindre l'équilibre thermodynamique. De plus, le banc d'expérimentation PYRATES dispose d'une zone chaude très petite ne permettant pas aux réactions en phase gaz d'avoir lieu avec un temps de séjour suffisamment long. Les essais expérimentaux suivants présentés dans les chapitres 3 et 4 seront donc réalisés à plus haute température en essayant de maximiser au possible le temps de séjour des gaz.

La question des oxydes reste un sujet exploratoire dans le cadre de cette thèse qui se concentre sur la conception d'un nouveau réacteur et la gazéification de biomasse. Les premiers travaux réalisés ici sont cependant à la base d'une autre étude réalisée dans le cadre d'une autre thèse (Chuayboon, Abanades, and Rodat 2017).



# **III Chapitre 3**

## **Évaluation des performances d'un réacteur solaire tubulaire**

## Introduction

Ce troisième chapitre porte sur une campagne expérimentale ayant eu lieu au laboratoire CNRS-PROMES au cours de laquelle un réacteur solaire tubulaire de 1 kW fut testé pour la gazéification de biomasse. Le réacteur utilisé pour ces essais est un réacteur ayant déjà servi pour d'autres applications, notamment le craquage du méthane (Abanades et al., 2015) et a donc été modifié en conséquence pour l'injection de biomasse.

Le fonctionnement du réacteur est décrit en détail dans ce chapitre ainsi que celui des autres composants du banc expérimental. Ce réacteur permet la gazéification de biomasse avec une injection en semi-continue dans le réacteur porté à haute température, selon des conditions variées avec des températures allant de 1000°C à 1400°C, et en utilisant de l'eau ou du CO<sub>2</sub> comme oxydant à différents débits. Trois types de biomasse différents sont utilisés, une biomasse bois non modifiée, une biomasse séchée et une autre torréfiée. Au cours d'une étude paramétrique, l'influence de chacun des paramètres sur la production de gaz de synthèse et sa composition est étudiée afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement du réacteur. Des essais avec injection continue de biomasse sont aussi réalisés pour prouver la faisabilité d'un procédé continu avec ce réacteur. Les performances énergétiques du réacteur sont elles aussi étudiées en s'intéressant à sa capacité à convertir la biomasse en gaz, à convertir l'énergie solaire et à la stocker dans le gaz produit.

Lors de cette campagne expérimentale, les premiers tests de gazéification sous flux solaire de cette thèse furent réalisés. Cette campagne expérimentale fut donc aussi l'occasion d'acquérir de l'expérience sur ce type de système afin de concevoir un banc expérimental optimal pour tester le nouveau concept de réacteur développé au cours de cette thèse.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans *International Journal of Hydrogen Energy* (IJHE) (Bellouard et al., 2017).

### III.1 Dispositif expérimental

#### III.1.1 Fonctionnement général

Le fonctionnement général du réacteur est présenté sur la Figure 54. À l'aide d'une trémie et d'une vis sans fin horizontale, Figure 54 (3), les particules de biomasse sont amenées dans une pièce cylindrique à l'extrémité inférieure conique. Un débit de gaz et la gravité font ensuite tomber les particules dans un tube d'alumine traversant le réacteur et servant de chambre de réaction. Ce tube reçoit l'énergie solaire concentrée et la transmet sous forme de chaleur à la biomasse qui le traverse Figure 54 (7). Afin d'allonger le temps de séjour de la biomasse et permettre sa conversion complète, une mousse poreuse (30 ppi, pore per inch, longueur 20 mm, diamètre 20 mm) en carbure de silicium est placée dans le tube au niveau de l'arrivée du flux de chaleur. Ce faisant la biomasse est retenue le temps de la gazéification. Les gaz et les cendres résultants de la

gazéification peuvent ensuite s'échapper avec les gaz introduits en amont en traversant la mousse de carbure de silicium. Le mélange gazeux passe ensuite à travers un barboteur et une cartouche filtrante pour en extraire les produits condensables et protéger les analyseurs de gaz, à savoir un analyseur de gaz en ligne (NDIR et TCD) et un chromatographe.

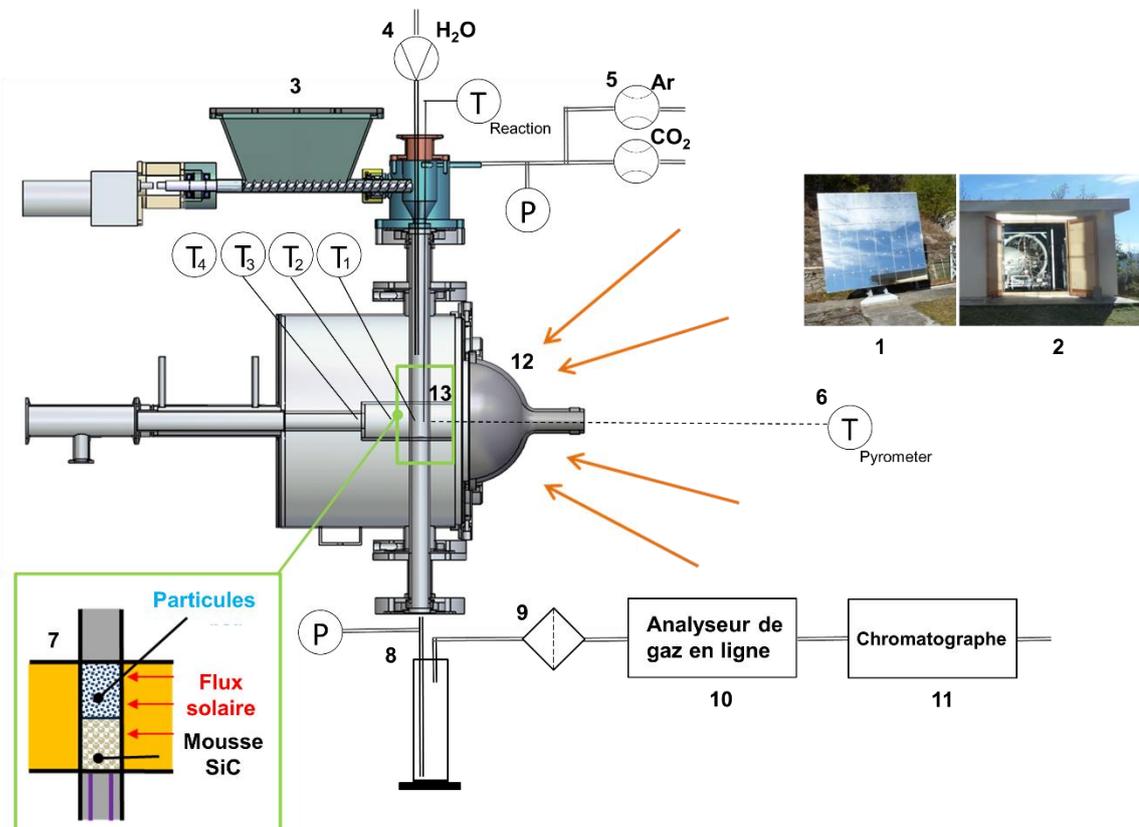


Figure 54 : Schéma de fonctionnement du réacteur tubulaire. 1 Héliostat ; 2 Miroir parabolique (intérieur du bâtiment) ; 3 Système d'injection de la charge (trémie + vis sans fin) ; 4 Pompe pour injection d'eau liquide ; 5 Débitmètres pour injection Ar et CO<sub>2</sub> ; 6 Pyromètre ; 7 Dispositif de rétention de la charge (Mousse de SiC) ; 8 Barboteur ; 9 Cartouche filtrante ; 10 Analyseur de gaz en ligne ; 11 Chromatographe ; 12 Hublot ; 13 Cavité en graphite

La Figure 55 présente le réacteur et les principaux organes du dispositif expérimental en fonctionnement. Le fonctionnement détaillé de chaque partie du banc expérimental est décrit dans les parties suivantes.

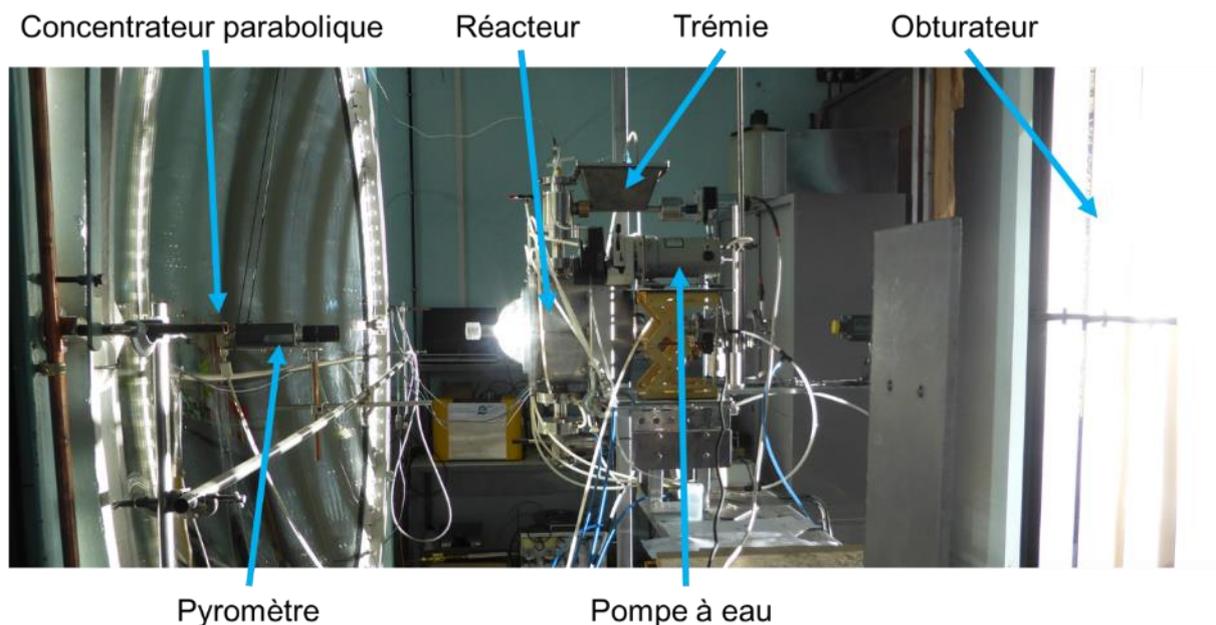


Figure 55 : Dispositif expérimental du réacteur tubulaire en opération

### III.1.2 Différents types de charge

Pour tous les essais réalisés, la biomasse d'origine fut la même pour tous les types de charge : un mélange de bois de résineux des Alpes dont la composition et les propriétés sont données dans le Tableau 10. Il est à noter que cette biomasse est la même que celle utilisée pour les essais du chapitre 2 à la différence que l'humidité initiale est ici conservée.

Tableau 10 : Composition et propriétés de la biomasse injectée

Composition						Humidité (w%)	PCI (MJ/kg)	Taille moyenne particule (mm)
C (w%)	H (w%)	O (w%)	N (w%)	S (w%)	Cendres (w%)			
52.8	7.1	40.7	0.14	<0.1	0.29	9.3	18.3	0.3

La composition de la biomasse fut déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire (Elementar Vario EL Cube) et le taux d'humidité en séchant pendant une nuit un batch de biomasse à 120°C qui perd alors 9.3% de sa masse initiale. Une formule approchée de cette biomasse pourrait être la suivante :  $C_6H_{9.66}O_{3.47}$  Cette biomasse est une poudre commercialisée dénommée lignex, du nom de l'entreprise fabricante, et a subi différents traitements pour donner les différentes charges utilisées.

Le premier traitement est commun à toutes les charges et consiste à broyer la biomasse pour obtenir différentes tailles de particules. On appelle lignex 0-500 et lignex 0-1000 deux types de charges broyées respectivement entre 0 et 500 microns et entre 0 et 1000 microns. Une autre partie de la biomasse est d'abord torréfiée à 300°C. La torréfaction a pour effet de sécher la biomasse, de la rendre hydrophobe et de modifier sa composition. Bien qu'aucune analyse

n'ait pu être faite sur cette biomasse torréfiée les récents travaux de (Gucho et al., 2015) nous permettent de dire qu'après une torréfaction de cette durée à cette température, la biomasse perd une partie de son hydrogène et plus de la moitié de son oxygène. Toujours d'après les mêmes travaux, une formule approchée de la biomasse torréfiée dans ces conditions est la suivante  $C_6H_{7,5}O_{2,25}$ . La biomasse torréfiée peut ensuite être broyée beaucoup plus facilement. La biomasse torréfiée fut broyée en particules de taille inférieure à 1500 microns, pour une part, et inférieure à 570 microns pour l'autre part. Enfin, une partie de la lignex 0-1000 fut simplement séchée dans un four à 120°C pendant une nuit pour en retirer toute l'eau.

Sur les 5 types de charges présentées plus haut, seules 3 ont été utilisées pour ces essais. En effet en réalisant des tests d'injection avec la vis sans fin et la trémie, il s'est avéré que la lignex 0-500 tombait très difficilement depuis la trémie dans la vis. Aucun test ne fut donc réalisé avec la lignex 0-500 comme charge. Enfin la plus fine des biomasses torréfiées dont l'aspect était plus celui d'une poudre que de particules est restée coincée dans la partie conique de la pièce située au-dessus du réacteur lors des différents tests effectués. Aucun résultat ne fut donc obtenu avec ce type de charge non plus. Pour utiliser la lignex torréfiée (taille initiale dans le domaine 0-1500  $\mu\text{m}$ ), il a fallu tamiser les particules pour garder les plus grosses et éviter que le même phénomène ne se produise. Un tamis de 400 microns fut utilisé pour éliminer les plus petites particules (taille des particules retenues dans le domaine 400-1500  $\mu\text{m}$ ). Les caractéristiques des trois types de charges utilisées sont résumées dans le Tableau 11. Sauf précision contraire, la biomasse bois est la charge utilisée par défaut sur tous les essais.

Tableau 11 : Caractéristiques des trois types de charge utilisées lors de la campagne expérimentale

Désignation	Désignation commerciale	Taille particule ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne particule ( $\mu\text{m}$ )	Humidité (w%)
Bois	lignex 0-1000	0-1000	300	9,3
Bois sec	-	0-1000	300	< 0,1
Bois torréfié	-	400-1500	-	< 0,1

### III.1.3 Injection des réactifs et de l'argon (gaz vecteur)

Pour l'injection de l'argon et du dioxyde de carbone, le débit est régulé par des débitmètres massiques (MFC Brooks Instruments model 5850 S, précision  $\pm 0,5\%$  du débit,  $\pm 0,1\%$  pleine échelle) et est fixe durant la durée de chaque essai (Figure 54 (5)). L'injection se fait dans la même pièce du réacteur que l'injection de la biomasse (flux gazeux descendant), permettant ainsi au gaz de faciliter le transport des particules de biomasse dans la chambre de réaction et d'éviter qu'elles ne restent coincées dans la partie conique de la pièce à l'entrée du tube vertical d'alumine.

Concernant l'injection de l'eau, celle-ci est réalisée grâce à une pompe volumétrique (péristaltique) dont le tube de sortie est relié à un tube capillaire en acier inox descendant dans le réacteur (Figure 54 (4)). Le tube capillaire est introduit dans le réacteur par le dessus de la pièce par

laquelle l'argon et la biomasse sont reçus, mais se prolonge dans le tube d'alumine servant de chambre de réaction et s'arrête juste avant la zone du tube recevant le flux solaire pour éviter que le capillaire ne fonde. L'eau est introduite sous forme liquide dans le tube et se vaporise grâce à l'effet de la température ambiante au fur et à mesure de sa descente. Les débits d'eau utilisés dans le cadre de ces essais étant très faibles par rapport à la capacité maximale de la pompe, il fut nécessaire de recalculer ces débits après chaque variation du débit de la pompe en mesurant la quantité d'eau sortante sur un temps donné.

Concernant la biomasse, deux types d'injection furent réalisés : des injections semi-continues par batch de 1 g ou des injections en continu à raison d'un débit d'environ 1 g/min. Le débit de biomasse dépend de la vitesse de rotation de la vis sans fin et donc de la tension reçue par le moteur à courant continu la faisant tourner. Afin d'assurer la maîtrise du débit de biomasse injecté dans le réacteur, des tests d'injection furent réalisés pour sa calibration. Pour cela le moteur fut soumis à différentes tensions sur une période de temps donnée et la masse de la biomasse bois sortant de la vis sans fin dans cet intervalle de temps fut mesurée. Bien que le potentiomètre du variateur de vitesse soit capable de fournir une tension entre 0V et 24V au moteur, la tension inférieure à 7V ne permettait pas au moteur de fournir assez de couple pour permettre à la vis sans fin de tourner sans se bloquer. Les débits furent donc mesurés à deux reprises sur quatre points de tension différents : 7V, 10V, 14V et 18V. Les données obtenues sont présentées sur la Figure 56.

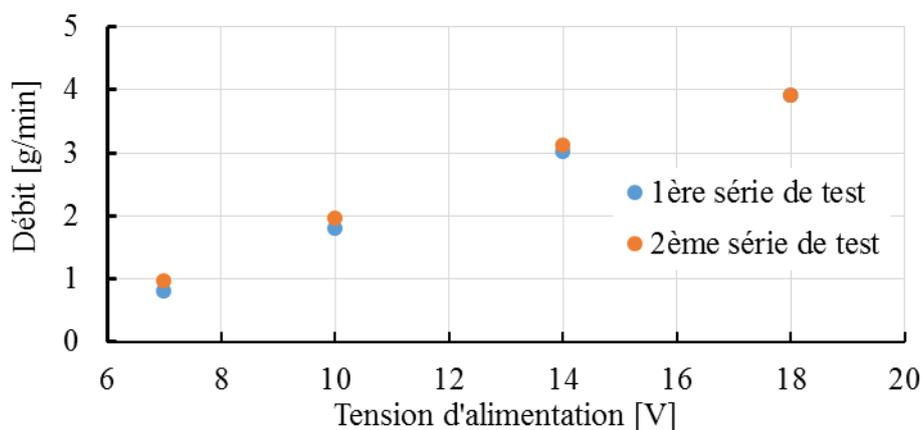


Figure 56 : Débit de biomasse bois en fonction de la tension d'alimentation du moteur

Le bois séché ne devant être mis en contact avec l'air ambiant pour éviter qu'il ne se ré-humidifie, aucun essai de ce genre ne fut réalisé pour cette charge. Il fut donc considéré que les débits étaient les mêmes que pour le bois standard. Concernant la biomasse torréfiée, aucun essai ne fut réalisé en batch mais uniquement en continu et son débit d'injection n'était pas stable.

L'injection de la biomasse dans le réacteur fut un point critique lors de cette campagne de test. En effet les particules de biomasse selon leur taille ou les pré-traitements reçus ont plus ou moins de difficulté à passer de la trémie à la vis sans fin. Les particules étant de tailles et de formes hétérogènes, elles ont tendance à former des amas bouchant la partie inférieure de la trémie plus exiguë, empêchant ainsi l'alimentation de la vis sans fin de se faire correctement. Dans la pratique, lors des essais en alimentation continue pour lesquels ce problème survenait

le plus souvent, des coups étaient donnés sur le côté de la trémie avec un objet contondant pour s'assurer de la bonne descente de la biomasse. Bien que de l'extérieur il n'était pas possible de vérifier à l'œil nu que la biomasse sorte bien de la vis sans fin, il était possible de vérifier le niveau de surpression dans le réacteur grâce à une jauge de pression. Une baisse de la pression dans le réacteur indique qu'il n'y a plus de biomasse dans le réacteur. Lors de la présentation des résultats, le début de l'injection de biomasse dans le réacteur est toujours pris comme origine de l'échelle de temps. Enfin comme expliqué plus haut l'injection de biomasse étant difficilement maîtrisable avec précision et du fait de la possibilité d'injecter une quantité de biomasse différente entre les différents essais (bien qu'étant toujours voisine de 1 g), l'exploitation des données des essais en batch se fera en comparant les proportions de chaque gaz au sein du mélange plutôt que les quantités de gaz produites.

### III.1.4 Apport de chaleur et isolation

Le rayonnement solaire est d'abord capté par un héliostat (miroir plan) en extérieur qui le redirige à l'horizontal vers l'intérieur du bâtiment où se déroulent les essais. Un miroir parabolique vertical de 2 m de diamètre concentre alors le rayonnement vers l'intérieur de la cavité en graphite du réacteur pour chauffer la chambre de réaction tubulaire contenant le mélange de biomasse et de gaz. Le tube en alumine, de diamètre int./ext. 20 x 25 mm, est donc exposé au flux solaire lorsqu'il traverse la cavité du réacteur en graphite d'une hauteur de 45 mm. Au point focal, la parabole est capable de concentrer 16000 fois le flux reçu. Le plan focal est situé au niveau de l'ouverture de la cavité (diamètre 15 mm) afin d'absorber le maximum d'énergie dans la cavité tout en limitant les pertes thermiques par rayonnement. Le réacteur étant placé entre l'héliostat et la parabole, une partie du flux ne parvient pas à la parabole en raison de l'ombre portée. La puissance parvenant à la parabole est estimée à 1.5 kW et la puissance reçue et absorbée par le réacteur à 1 kW. Pour éviter les chocs thermiques lors de la montée en température et contrôler cette dernière avec précision, un obturateur est placé entre l'héliostat et la parabole. En contrôlant le degré d'ouverture de cet obturateur, il est possible de contrôler le flux arrivant sur la parabole et donc la température du réacteur.

Pour isoler la cavité en graphite que traverse le tube d'alumine (Figure 54 ; 7 et 13), un feutre de graphite est apposé sur les parois externes de la cavité et autour de l'ouverture de la cavité. De plus pour éviter que le réacteur ne chauffe trop et que les joints toriques ne s'endommagent, des systèmes de refroidissement sont mis en place en face avant et sur les brides refroidies aux deux extrémités servant à maintenir l'étanchéité dans le tube d'alumine. Un flux d'azote circule dans la cavité, autour du tube d'alumine et dans le hublot (Figure 54 ; 12), afin de limiter la chauffe de ce dernier et assurer une atmosphère inerte dans la cavité en graphite. La cavité est enveloppée d'une couche d'isolant en aluminosilicate d'une épaisseur de 7 cm.

### III.1.5 Gestion des condensables

La gestion des condensables dans les zones froides est un point critique pour la gazéification de biomasse car ceux-ci peuvent mener au bouchage des conduits ou à l'endommagement des appareils d'analyse. Bien que la charge utilisée pour ces essais génère peu de condensables aux températures étudiées, il est important que les appareils d'analyse soit protégés. Pour capter les condensables un barboteur est installé en sortie du réacteur suivi d'un filtre à cartouche (Figure 54 (8,9)). Pour s'assurer du bon fonctionnement des différents pièges à condensable, une section de tube plastique transparent fut installée en sortie du filtre pour vérifier visuellement l'état du gaz en sortie. Cette section de tube est restée parfaitement propre pendant toute la durée des essais et les analyseurs n'ont subi aucun dommage. Cependant, ce n'est pas le cas des tubes plastiques situés entre le réacteur et le barboteur et entre ce dernier et le filtre. A la fin de chaque session de test, ceux-ci étaient généralement couverts de cendres et de goudrons s'étant re-solidifiées avec la baisse de température. De plus, une partie des condensables (eau liquide principalement) se retrouve coincée dans la partie inférieure du réacteur se trouvant entre le tube en alumine et le tube plastique menant au barboteur (Figure 54 ; 8). Dans le cas des essais de gazéification à l'eau, une grande partie de l'eau non consommée lors de la gazéification se condense et est recueillie dans cette zone.

### III.1.6 Appareils de mesure

Comme le montre la Figure 54, le dispositif expérimental comprend de nombreux appareils de mesure et d'analyse permettant de contrôler en temps réel la température et la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que la composition des gaz obtenus.

#### III.1.6.1 Température

Concernant les mesures de températures, différents appareils sont mis en place. Un pyromètre (Heitronics KT15, 4.9-5.5  $\mu\text{m}$ ) placé au centre de la parabole et pointant vers l'intérieur de la cavité du réacteur permet la mesure de la température du tube d'alumine (paroi externe), tandis qu'un thermocouple de type B protégé par une gaine en alumine plongeant dans le tube permet de mesurer la température dans la zone chaude. Ce dernier est introduit dans le réacteur de la même manière que le tube d'injection de l'eau et son extrémité est placée juste au-dessus de la mousse en SiC, au niveau de la zone de réaction (zone chaude) afin de connaître la température de la biomasse au moment de la réaction. Plusieurs autres thermocouples sont disposés le long de la cavité horizontale du réacteur mais leurs mesures ne sont pas exploitées dans le cadre de ces essais. Ils sont simplement utilisés pour surveiller la mise en chauffe du réacteur et s'assurer qu'il n'y ait pas d'anomalie. La Figure 57 présente la montée en température du réacteur à travers les mesures des différents thermocouples.

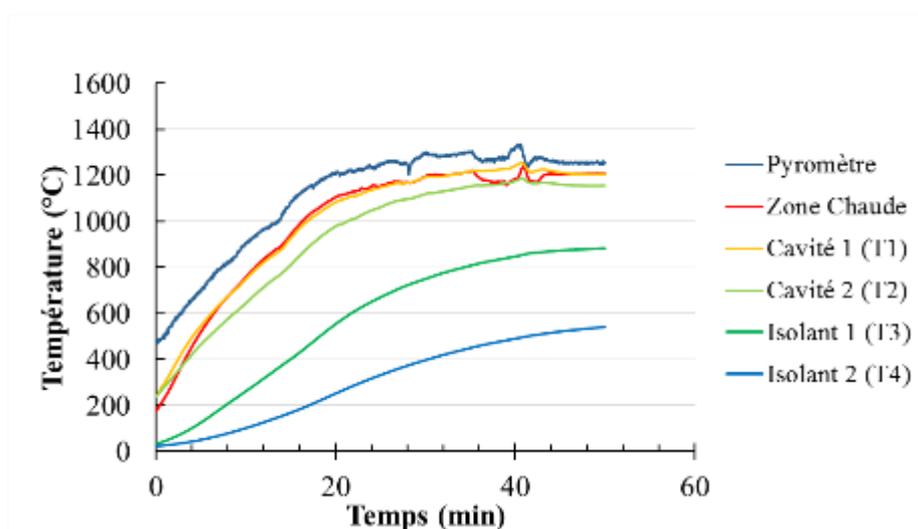


Figure 57 : Évolution des températures lors de la montée en température du réacteur (voir emplacement thermocouples sur Figure 54)

### III.1.6.2 Pression

La pression dans le réacteur est mesurée à l'aide de deux manomètres, en entrée et en sortie du réacteur. Le manomètre en sortie est à aiguille tandis que celui en entrée est une jauge capacitive permettant ainsi de surveiller facilement grâce à l'écran d'affichage l'évolution de la pression dans le réacteur. Connaître la pression à l'intérieur du réacteur est essentiel au pilotage du réacteur car cette valeur permet de connaître l'état d'avancement de la réaction et de s'assurer que la biomasse tombe bien dans la chambre de réaction. En effet, lors du processus de gazéification, l'expansion soudaine du gaz du fait de la production d'espèces gazeuses fait monter la pression à l'intérieur du réacteur et permet ainsi d'indiquer que la réaction a bien lieu. Une baisse de la pression indique donc la fin du processus de gazéification ou bien dans le cas des essais en alimentation continue un blocage de la biomasse dans la partie supérieure du réacteur, la vis ou la trémie. La pression dans le réacteur est initialement voisine ou légèrement supérieure à 850 mbar absolu (pression atmosphérique à l'altitude du site d'Odeillo) et monte généralement autour de 990 mbar lors de l'insertion de la biomasse et durant la phase de gazéification.

### III.1.6.3 Analyse des gaz

Un analyseur en ligne de syngaz (GEIT GAS 3100 SYNGAS) est utilisé pour une mesure continue des gaz de sortie. Cet analyseur mesure les proportions molaires de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> et hydrocarbures (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, principalement le C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) avec un pas de temps de 3 secondes. Il est connecté à un ordinateur qui enregistre toutes les données. Celles-ci sont ensuite compilées dans un fichier Excel. La mesure des CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (détecteur calibré sur C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) se fait par des détecteurs infrarouges non dispersifs à double faisceau (NDIR), celle du O<sub>2</sub> par une cellule électrochimique galvanique (ECD) et enfin celle du H<sub>2</sub> par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Dans le cas de cette dernière, la présence des autres gaz influe

sur la valeur mesurée. Le  $\text{CO}_2$  réduit la mesure du  $\text{H}_2$  tandis que le  $\text{CH}_4$  l'augmente, et des algorithmes spécifiques sont appliqués par l'électronique du système pour compenser ces effets sur la mesure du  $\text{H}_2$ , évitant ainsi toute interférence du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  sur le détecteur TCD  $\text{H}_2$ . De plus pour corriger l'effet du gaz de fond (Ar dans notre cas au lieu de  $\text{N}_2$ ), la valeur de  $\text{H}_2$  (sous flux d'argon et/ou de  $\text{CO}_2$ ) est mesurée et la valeur absolue de la différence avec la valeur réelle (0%) est ajoutée à tous les points mesurés ensuite. Il est à noter que cet analyseur en ligne peut présenter des erreurs de mesure allant jusqu'à 2% de la pleine échelle. Pour s'assurer que ces résultats soient corrects, d'autres mesures de fraction molaire sont effectuées toutes les 2 min à l'aide d'un chromatographe (Varian CP 49000) pour les comparer à celles de l'analyseur. De plus les mesures au chromatographe apportent une précision supplémentaire concernant les hydrocarbures. En effet s'il n'est pas précisé le type d'hydrocarbure mesuré sous l'appellation  $\text{C}_n\text{H}_m$ , la documentation de l'analyseur précise que la cellule de mesure détecte principalement la présence de  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Cependant, le chromatographe détecte la présence de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Les proportions d'hydrocarbures étant relativement faibles dans tous les cas, cela n'aura que peu d'impact sur les résultats excepté la mesure de  $\text{C}_2\text{H}_2$  dont la fraction molaire peut atteindre, au début de chaque essai, une valeur autour de 1%. La Figure 58 présente la comparaison entre des mesures de CO et de  $\text{H}_2$  de l'analyseur en ligne et celle du chromatographe (GC) sur un même essai avec injection de biomasse en continu à  $1400^\circ\text{C}$ .

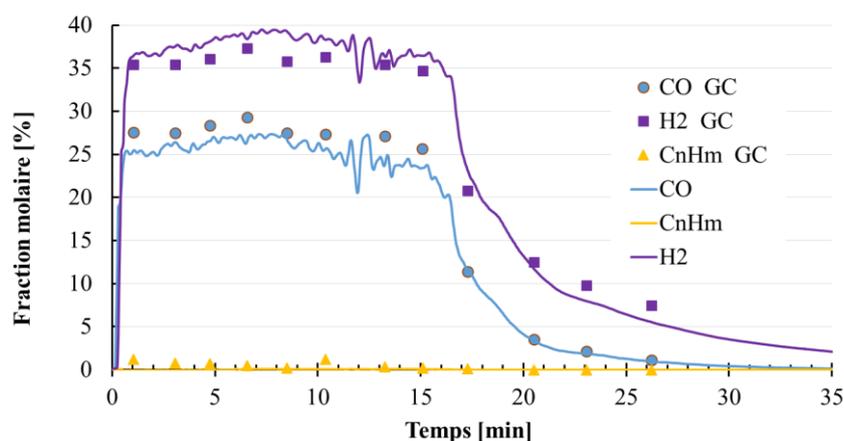


Figure 58 : Comparaison des mesures du chromatographe et de l'analyseur en ligne

Lorsque les proportions de  $\text{H}_2$  et CO dans le mélange gazeux deviennent élevées, une différence de 1 à 2% est à noter entre les valeurs de l'analyseur en ligne et celles du chromatographe. Les mesures de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  sont très similaires entre les deux appareils et n'ont donc pas été représentées. Bien que peu visibles sur la Figure 58, les mesures de  $\text{C}_n\text{H}_m$  entre les deux appareils sont très différentes du fait qu'ils ne mesurent pas la même chose. L'analyseur en ligne se concentre sur la valeur de  $\text{C}_3\text{H}_8$  et le chromatographe mesure séparément les concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ces différences sont sensiblement les mêmes pour les différents essais réalisés et correspondent à la marge d'erreur de l'analyseur en ligne. Il arrive aussi que les valeurs mesurées au chromatographe soit supérieures (de 1 ou 2% aussi) à celles de l'analyseur. Cette différence a son importance pour le calcul des débits de gaz. En effet la proportion d'argon est calculée en soustrayant les proportions de tous les autres gaz au total, et une augmentation de la proportion d'un gaz diminue donc celle de l'argon dans le

mélange. Or le seul débit de gaz connu est celui de l'argon qui est utilisé comme gaz traceur. Les débits des autres gaz sont donc calculés par proportionnalité avec le débit d'argon de la manière suivante :

$$n_i = \frac{n_{\text{argon}} * x_i}{x_{\text{argon}}} \quad (\text{III. 1})$$

Ainsi, si les proportions mesurées des gaz produits sont plus importantes, la proportion d'argon devient plus faible pouvant ainsi augmenter artificiellement le débit des autres gaz. Cette augmentation se voit d'autant plus que la proportion d'argon devient faible dans le mélange, une légère variation dans la proportion d'un gaz pouvant donc engendrer de grandes variations de débit pour tous les autres gaz lorsque l'argon ne représente plus que 1 ou 2% du gaz total. Le bilan de matière de certains essais se retrouve donc faussé pour cette raison et empêche une comparaison des quantités de gaz produites. Bien que le chromatographe apporte une précision quant aux valeurs mesurées, la faible fréquence de ces mesures rend difficile toute correction du taux de  $C_nH_m$ .

Pour que les valeurs mesurées par l'analyseur de gaz en ligne soient les plus précises possibles, un réglage de l'échelle de mesure est effectué chez le fabricant. Les gammes de mesure sélectionnées sont 0-20% pour  $CO$  et  $H_2$  et 0-10% pour  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_nH_m$ , et  $O_2$ . La limite haute de la gamme de mesure est réglée de façon à être au-dessus des valeurs mesurées lors des essais, il est cependant possible de dépasser légèrement ces valeurs sans perdre pour autant en précision. Dans le cas de la gazéification à l'eau, ces gammes de mesures englobent complètement les valeurs à mesurer. Cependant concernant les essais avec gazéification au  $CO_2$ , cette limite dans la gamme de mesure pose problème pour la mesure du taux de  $CO_2$ . En effet, une injection de  $CO_2$  pur dans l'analyseur affiche une valeur maximale de 25%. Plus généralement, il fut constaté que dans le cas du  $CO_2$  l'analyseur n'était pas capable d'afficher avec précision les concentrations supérieures à 10% (limite haute de la gamme de mesure), ce qui pose problème pour effectuer des bilans de matière lors de ces essais. En effet, il est impossible de déterminer la quantité de  $CO_2$  ayant réagi et donc de déterminer le débit de  $CO_2$  en sortie (dans le cas où du  $CO_2$  pur est injecté, sa fraction molaire en sortie peut être déterminée par soustraction mais les débits gazeux ne peuvent pas être calculés). Il devient donc impossible d'effectuer un bilan de matière dans le cadre des essais de gazéification au  $CO_2$ . De plus le chromatographe ne fournit pas de mesures suffisamment fréquentes pour pouvoir être exploitées pour un bilan de matière.

### III.2 Protocole expérimental

Cette partie s'attache à décrire le plus précisément possible le déroulement des essais en faisant état des difficultés rencontrées et des solutions apportées en conséquence. Avant toute chose, il est important de savoir que lors de chaque session de test, plusieurs essais sont effectués à la suite sans qu'il n'y ait d'arrêt total du réacteur. Le protocole sera décrit plus en détail par la suite.

### **III.2.1 Préparation**

Tout d'abord les différentes pièces du réacteur en contact avec la biomasse ou les gaz produits sont pesées avant chaque session de test et sont repesées à la fin. Certaines pièces ne peuvent cependant pas être pesées du fait de leur masse trop importante (dépassant la charge maximale de la balance de précision) comme c'est le cas pour la partie supérieure du réacteur recevant les réactifs. Les pièces pesées sont donc : le tube d'alumine supportant la mousse, la pièce inférieure du réacteur menant au tube du barboteur, le barboteur, le filtre et les tubes plastique reliant les différents éléments entre eux. La mousse n'est pas pesée car les variations de masse sont négligeables et les particules de char restantes à l'intérieur de la mousse à la fin d'une session d'essai sont facilement récupérables. La biomasse est également pesée avant d'être placée dans la trémie vide qui est ensuite scellée de façon étanche. Les différents éléments mentionnés ainsi que le hublot, l'ensemble trémie/vis sans fin et les arrivées d'eau et de gaz sont ensuite connectés à la partie fixe du réacteur. Il est à noter que le dessus de la trémie est connecté à l'entrée d'argon de façon à éviter une différence de pression avec le reste du réacteur et que du gaz ne remonte dans la vis sans fin.

Pour s'assurer que le montage soit bien réalisé, un test d'étanchéité est ensuite réalisé. Après avoir fermé la vanne de sortie du gaz, une pompe est utilisée pour faire le vide dans le réacteur. En surveillant les valeurs des manomètres, il est possible de repérer d'éventuelles fuites dans le réacteur et de corriger les problèmes d'étanchéité du montage au besoin. Ce test est aussi réalisé avec de l'azote dans le circuit secondaire circulant dans la cavité du réacteur. Une fois cette étape validée, les vannes de sortie sont ouvertes et les flux d'argon et d'azote sont envoyés dans le réacteur. Le circuit de refroidissement est aussi alimenté en eau afin de se préparer à la mise en température du réacteur.

Afin d'éviter un choc thermique pouvant endommager les matériaux du réacteur, la mise en température de celui-ci se fait sur une durée allant de 20 à 30 minutes en fonction de la température à atteindre et du DNI. Pour cela, après avoir aligné le point focal de la parabole et le centre du réacteur, les panneaux amovibles sont ouverts petit à petit et la température est surveillée en temps réel grâce aux mesures du thermocouple. En fonction de la température désirée et des conditions météorologiques, l'obturateur peut être complètement retiré pour qu'il n'y ait aucune obstruction du flux solaire ou au contraire laissé partiellement fermé pour régler le flux entrant.

### **III.2.2 Conduite et fin des essais**

Peu de temps avant d'atteindre la température de fonctionnement, le débit d'oxydant (eau ou CO<sub>2</sub>) est envoyé dans le réacteur. Une fois le réacteur en température, la biomasse est injectée au débit désiré. Dans le cadre d'un essai en semi-continu, le moteur de la vis reçoit une tension de 14V pendant une durée de 20 secondes, ce qui correspond à une injection de 1 g. Pour un essai en continu, la tension du moteur est de 7V pour toute la durée de l'injection, ce

qui correspond à un débit de 1 g/min. Pour s'assurer du bon écoulement de la biomasse lors des essais en continu, il est nécessaire de venir frapper régulièrement (et doucement) le côté de la trémie et la partie supérieure du réacteur pour éviter un blocage de la biomasse. Comme expliqué précédemment il est possible de savoir si la biomasse s'écoule ou non en surveillant la surpression dans le réacteur.

Durant chaque essai, la température à l'intérieur du réacteur est également surveillée en permanence. Il est normal que cette dernière diminue légèrement lors de l'injection de la biomasse, mais il est important de s'assurer que les variations de DNI ne la fassent pas trop varier et d'agir sur l'obturateur le cas échéant.

Enfin il est important de surveiller les données de l'analyseur de gaz en ligne pour connaître l'état d'avancement de la réaction. Dans le même temps, des analyses chromatographiques sont lancées régulièrement lors de chaque essai pour les comparer ensuite avec les données de l'analyseur en ligne et s'assurer de son bon fonctionnement. Lors d'un essai en batch pour 1 g de biomasse injectée, il est possible de réaliser 2 à 3 analyses chromatographiques, et une analyse toutes les deux minutes environ pour un essai en continu. Lorsque la concentration de syngaz devient très faible par rapport à la concentration d'argon (inférieure à 1% du total), l'acquisition de l'analyseur est arrêtée.

Après que l'acquisition des données soit arrêtée sur l'analyseur en ligne, quelques minutes sont nécessaires pour relancer une acquisition et changer le niveau de température au besoin. Après ce laps de temps, le gaz en sortie du réacteur n'est quasiment plus composé que d'argon pur. Il est alors possible de relancer une nouvelle acquisition et de démarrer une nouvelle injection de biomasse.

Après chaque session, les obturateurs sont fermés et le réacteur est laissé au repos pendant une à deux heures sous gaz inerte pour le refroidir. Le réacteur est ensuite démonté pour en peser les différentes pièces et les nettoyer. Lors du nettoyage de la pièce supérieure du réacteur et du thermocouple, les particules s'étant collées à ces pièces sont récupérées pour être pesées et intégrées au bilan de matière. Dans le cadre d'une session de plusieurs essais, il est évident qu'un bilan de matière précis ne peut pas être effectué pour chaque essai séparément mais pour l'ensemble des essais de la session seulement. Un essai fut toutefois réalisé seul au cours d'une session afin d'obtenir un bilan de matière plus précis.

### III.3 Résultats et discussion

Au total lors de cette campagne expérimentale, 59 essais de gazéification avec des conditions opératoires différentes ont été réalisés. La liste des essais et des conditions opératoires est donnée en Annexe A. L'influence de différents paramètres, tels que la température, le type d'oxydant, le débit d'oxydant et le pré-traitement de la biomasse a ainsi pu être étudiée.

#### III.3.1 Reproductibilité des résultats

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus lors de cette campagne expérimentale, certains essais furent réalisés plusieurs fois dans les mêmes conditions opératoires. Ces tests ont été réalisés dans le cas de la gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub> et tous ont été réalisés avec un batch de 1 gramme de lignex 0-1000. Il est à noter que dans le cas de la gazéification au CO<sub>2</sub>, les valeurs présentées de H<sub>2</sub> sont faussées du fait que l'analyseur était mal paramétré (voir III.1.6). Cela n'est cependant pas gênant dans le cadre de l'étude de reproductibilité.

##### III.3.1.1 Reproductibilité des essais à l'eau

La Figure 59 présente l'évolution de la proportion molaire des trois principaux gaz (CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) lors des deux essais réalisés avec injection d'eau (essai I et II) et la Figure 60 présente la différence absolue entre les résultats de ces deux essais ( $\%_{\text{essai II}} - \%_{\text{essai I}}$ ).

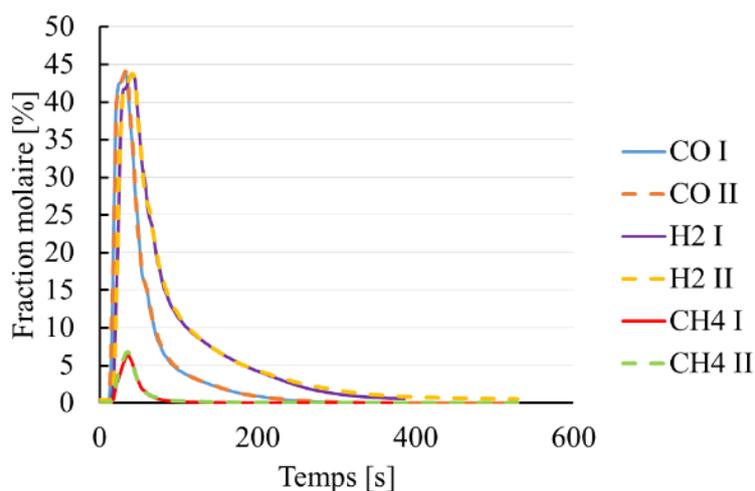


Figure 59 : Comparaison des courbes de composition instantanée des principaux gaz de deux essais de gazéification à l'eau à 1400°C  
(I : essai n°19 ; II : essai n°20 (voir Annexe A))

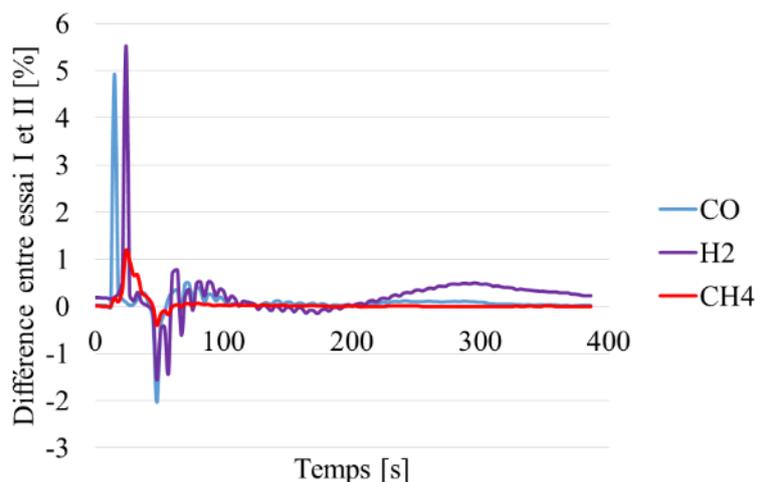


Figure 60 : Évolution de la différence absolue de la fraction molaire des gaz entre essais I et II lors des tests de reproductibilité à l'eau.

Si l'on fait exception des quelques pics allant jusqu'à 5% de différence en début d'injection, la valeur absolue de la différence reste inférieure à 1%. De plus, ces pics ne sont présents que sur un laps de temps extrêmement court, ce qui les rend négligeables sur l'ensemble de la comparaison. Ils sont de plus partiellement compensés par des pics négatifs un peu plus tard. L'alternance de ces deux types de pics montre qu'il s'agit très probablement d'un problème lié à un très léger retard de la descente de la biomasse dans le cas de l'essai I par rapport à l'essai II. Le pic positif indiquant simplement que le pic de production observable sur la Figure 59 arrive légèrement plus tôt lors de l'essai II et le pic négatif que le pic de production se termine lui aussi un peu plus tôt dans le cadre de l'essai II. De plus la commande de l'injection étant manuelle, il est tout à fait possible que ce décalage dans le temps soit dû à un décalage lors du démarrage de l'injection. Quoi qu'il en soit la différence entre chacun des deux essais est minimale dans le cas de l'eau. Les essais de ce type semblent donc aisément reproductibles.

### III.3.1.2 *Reproductibilité des essais au CO<sub>2</sub>*

De la même manière que pour les essais à l'eau, des tests de reproductibilité ont été conduits avec des essais au CO<sub>2</sub> (0,5 NL/min) à 1200°C. La Figure 61 présente l'évolution de la proportion molaire des trois principaux gaz (CO, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) lors des deux essais réalisés (essai I et II) et la Figure 62 présente la différence absolue entre les résultats de ces deux essais (%<sub>essai II</sub> - %<sub>essai I</sub>).

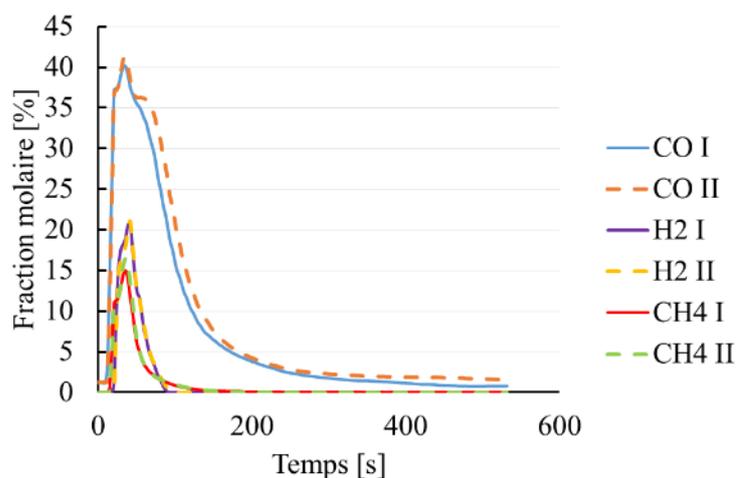


Figure 61 : Comparaison des courbes de production des principaux gaz de deux essais de gazéification au dioxyde de carbone à 1200°C (I : essai n°8 ; II : essai n°9 (voir Annexe A))

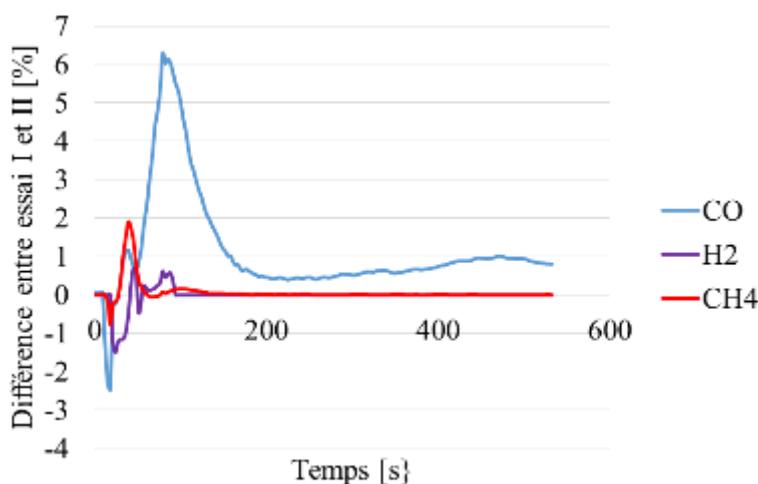


Figure 62 : Evolution de la différence absolue de la fraction molaire des gaz entre essais I et II lors des tests de reproductibilité au dioxyde de carbone.

Sur la Figure 61 les différentes courbes de production de gaz se suivent de très près comme dans le cas précédent excepté pour un léger épaulement sur la courbe de production de CO de l'essai II après le sommet du pic de production. La forme de cette courbe par rapport à toutes les autres courbes réalisées dans le cadre d'essais similaires à des températures ou des débits de CO<sub>2</sub> différents laisse à penser qu'il s'agit d'une anomalie. De plus les deux essais étudiés ici sont respectivement les 8<sup>e</sup> et 9<sup>e</sup> essais d'une même session et il est fort probable que cet épaulement soit le résultat de la chute d'une petite quantité de biomasse restée jusque-là coincée dans une partie supérieure du réacteur. Cela a pour conséquence une différence de quelques pourcents dans la proportion de CO entre les deux essais. Les autres gaz semblent cependant très peu affectés et la différence absolue entre les deux essais reste très faible.

Quel que soit l'oxydant utilisé, il apparaît clairement que les courbes de production sont très similaires. De plus, malgré quelques petites anomalies sans grande incidence, les résultats restent très similaires d'un essai à l'autre.

Ces essais permettent aussi de dégager une allure générale des résultats commune à tous les essais réalisés en batch sur 1 g de biomasse (injecté en mode semi-continu). On constate donc une augmentation très rapide de la production de syngaz quelques secondes après avoir démarré l'injection de biomasse dans le réacteur. Ces quelques secondes entre le début de l'injection et ce pic de production correspondent au temps nécessaire à la biomasse pour tomber dans la chambre de réaction et réagir (pyrolyse principalement), et au gaz produit pour arriver jusqu'à l'analyseur. En moins de deux minutes, ce pic de production de syngaz s'effondre complètement, ce qui s'explique par le fait que la biomasse injectée a alors quasiment totalement réagi, puis le reste de la matière carbonée met quelques minutes avant de se gazéifier complètement, ce qui se manifeste par une courbe de production gazeuse à décroissance plus lente après deux minutes environ.

### **III.3.2 Influence de la température**

#### ***III.3.2.1 Gazéification à l'eau***

L'un des intérêts premiers de l'utilisation d'un flux solaire hautement concentré est de pouvoir obtenir facilement des niveaux de température élevés. Il convient donc d'étudier l'influence de la température sur la production gazeuse pour en déduire les conditions optimales de gazéification. Pour cela des essais ont été réalisés à 5 niveaux de température différents : 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C. Tous ces essais ont été réalisés avec des batch de biomasse de 1 g, un débit d'eau de 250 mg/min et un débit d'argon (gaz vecteur) de 0,5 NL/min. La Figure 63 présente l'évolution des fractions molaires du H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> au cours du temps lors de ces essais. Il est à noter que dans le cas du dioxyde de carbone, l'échelle des ordonnées est dix fois moins importante que celle des autres gaz du fait de sa faible concentration dans le syngaz produit.

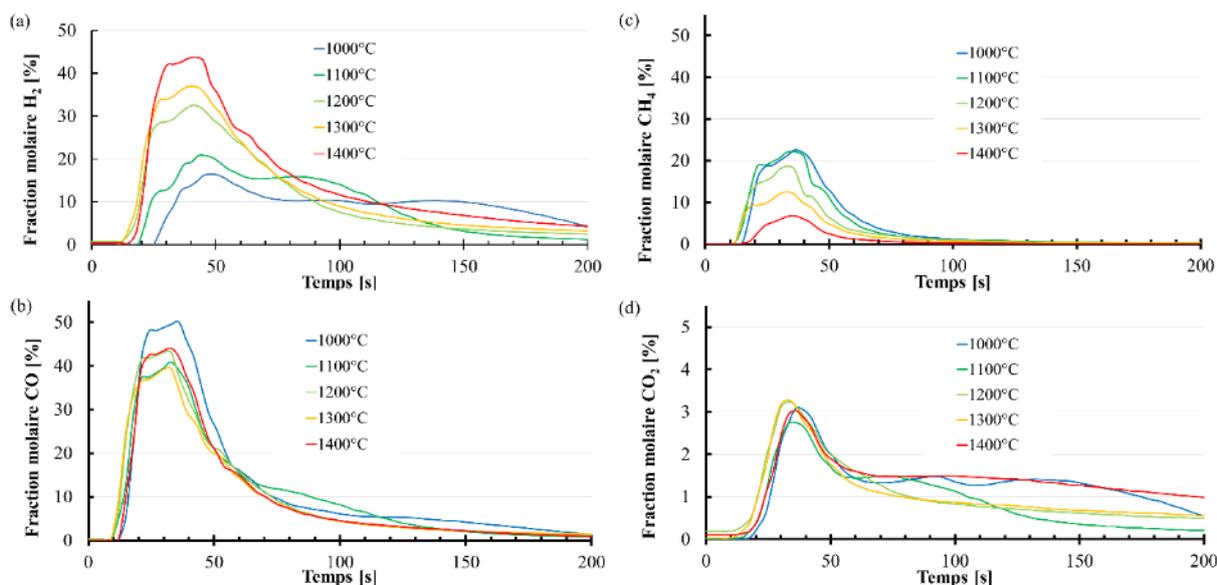


Figure 63 : Influence de la température sur la fraction molaire des principaux gaz produits ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $CO_2$ ) lors d'essais de vapo-gazéification (1000°C : essai n°26 ; 1100°C : essai n° 27 ; 1200°C : essai n°24 ; 1300°C : essai n°29 ; 1400°C : essai n°20 ; (voir Annexe A))

Il apparait très clairement sur la Figure 63 (a) que la température a une influence majeure sur la proportion de  $H_2$  dans le gaz. En effet, la proportion de  $H_2$  lors du pic de production atteint un maximum de 16,5% pour une gazéification à 1000°C. La valeur maximum du pic croit avec la température de gazéification et va jusqu'à dépasser 43% lors de l'essai à 1400°C. Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la température permet d'améliorer les cinétiques et donc de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. Il est à noter que pour les essais à 1000°C et 1100°C, la valeur de la concentration pour l'hydrogène tombe en dessous de 0% pendant quelques secondes, ceci étant sûrement un défaut de mesure dû à la brusque arrivée du gaz devant le détecteur. Ces valeurs négatives seront considérées comme nulles pour les calculs de bilan de matière. On observe la tendance inverse à l'hydrogène pour le méthane dont la fraction molaire décroît avec la température, passant d'un pic supérieur à 22% lors de l'essai à 1000°C à moins de 7% pour celui à 1400°C. Cela s'explique par le vaporeformage du méthane (Eq. I.9) dont la cinétique semble s'accélérer pour les températures supérieures à 1100°C. Dans le cas du dioxyde et du monoxyde de carbone, l'influence de la température est plus discutable. En effet, à part une proportion nettement plus importante de  $CO$  à 1000°C, le reste des valeurs varie peu et il ne semble pas y avoir de corrélation avec la température. Il devient donc intéressant de comparer les proportions des gaz produits dans leur intégralité sur toute la durée de l'expérience (obtenues par intégration du débit calculé Eq. III.1), ce que montre la Figure 64. Il est à noter que la proportion d'hydrocarbure est trop faible pour être représentée sur le graphique (<0,4%).

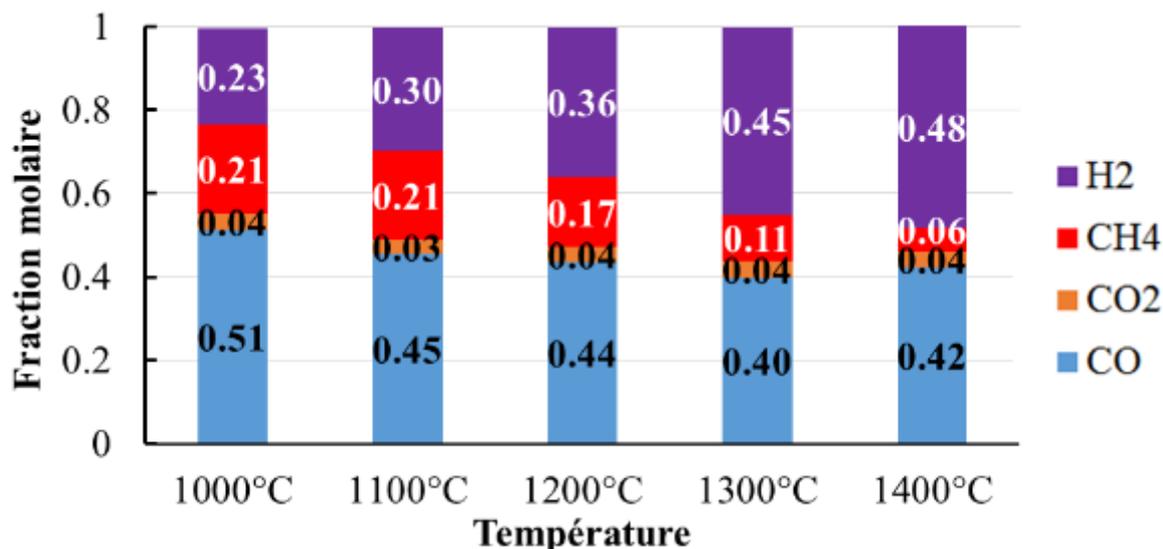


Figure 64 : Influence de la température sur la fraction molaire des différents gaz au sein du mélange (argon non inclus)

Les données présentées sur la Figure 64 confirment les tendances observées pour l'hydrogène et le méthane et apportent des précisions concernant le dioxyde et le monoxyde de carbone. En effet, l'augmentation de la proportion totale d'hydrogène et la diminution de celle de méthane apparaissent très clairement comme une conséquence de l'augmentation de la température de réaction. La fraction molaire d'hydrogène dans l'ensemble du syngaz passe de 23% à 1000°C à plus de 48% dans le cas de la réaction à 1400°C. Dans le cas du méthane, cette variation est encore plus radicale puisque l'on trouve en proportion presque quatre fois moins de méthane à 1400°C qu'à 1000°C. La fraction molaire de monoxyde de carbone semble elle aussi diminuer avec l'augmentation de la température mais de manière plus modérée. La proportion de dioxyde de carbone fluctue légèrement entre les différents essais sans que cela ne soit significatif, de plus ces variations ne semblent pas être corrélées aux variations de température. Concernant les hydrocarbures, leur proportion (mesurée par l'analyseur en ligne) déjà faible à 1000°C diminue avec l'augmentation de la température pour devenir quasiment nulle à 1400°C.

Il est intéressant de noter que si la proportion d'hydrogène augmente, la proportion de gaz carbonés diminue avec la température. Tous les gaz carbonés ne présentent qu'un seul atome de carbone par molécule (excepté les hydrocarbures mais qui sont présents en quantité négligeable), il apparaît donc que la proportion globale de carbone dans le syngaz diminue. Même en considérant que la baisse du taux de méthane libère potentiellement de l'hydrogène, cela ne suffit pas à compenser l'augmentation de la proportion d'hydrogène. Il en convient de conclure qu'avec l'augmentation de la température, une quantité d'eau plus importante réagit avec la biomasse, apportant ainsi plus d'hydrogène au syngaz. L'augmentation de la proportion d'hydrogène n'est donc pas due à une diminution du taux de matière carbonée gazéifiée qui ferait paraître la proportion d'hydrogène plus importante, mais bien à une augmentation de la quantité d'hydrogène produite. Il est bien connu que la réaction de gazéification est favorisée par l'augmentation de la température et ces essais le confirment.

L'augmentation de la température joue donc un rôle considérable pour la qualité du syngaz obtenu. En effet un syngaz idéal pour un procédé Fischer-Tropsch est constitué uniquement d'hydrogène au deux tiers et de monoxyde de carbone pour le tiers restant. L'augmentation de la température permet de réduire la quantité de méthane dans le syngaz et d'augmenter la proportion d'hydrogène. De plus, l'augmentation de la température permet d'augmenter la quantité d'hydrogène produite pour une même quantité de biomasse.

### III.3.2.2 Gazéification au CO<sub>2</sub>

De la même façon que dans la partie précédente, des essais ont été réalisés à cinq niveaux de température différents mais avec cette fois ci une injection de 0,5 NL/min de CO<sub>2</sub>. Pour ces essais aucune injection d'argon n'est réalisée, il est donc possible de déterminer la proportion de CO<sub>2</sub> dans le mélange par soustraction en connaissant la proportion des autres gaz. La Figure 65 présente l'évolution de la fraction molaire des principaux gaz dans le mélange gazeux produit lors de ces essais.

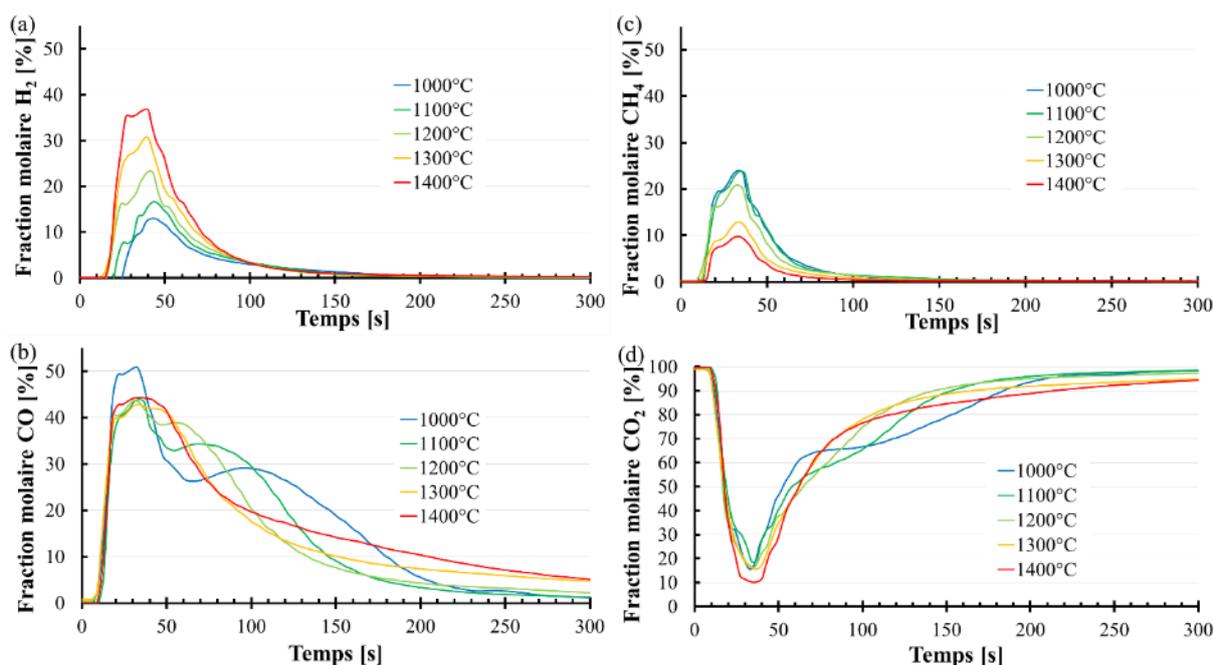


Figure 65 : Influence de la température sur la fraction molaire des principaux gaz produits (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) lors d'essais de gazéification au CO<sub>2</sub> (1000°C : essai n°36 ; 1100°C : essai n°37 ; 1200°C : essai n°38 ; 1300°C : essai n°39 ; 1400°C : essai n°42)

Comme dans le cas de la gazéification à l'eau, l'influence de la température se fait très largement sentir sur les proportions d'hydrogène et de méthane qui augmentent et diminuent respectivement lorsque la température augmente. Concernant la fraction molaire de monoxyde de carbone, l'influence de la température est plus difficile à analyser. Mis à part un pic de production dépassant les 50% dans le cas de l'essai à 1000°C, pour tous les autres essais le pic se situe aux alentours de 43%. Un second pic de concentration de CO peut être observé à 1000°C, 1100°C et 1200°C. Ce pic vient du fait que la production de H<sub>2</sub> chute très rapidement

et donc la proportion de CO dans le syngaz augmente du fait de cette chute (dilution moindre) sans que sa production ne soit forcément plus importante. Une tendance similaire est observée à basse température pour la proportion de H<sub>2</sub> lors des essais de gazéification à la vapeur Figure 63.

La température du réacteur joue donc un rôle très important lors de la gazéification de la biomasse traitée et est un facteur déterminant pour la composition du mélange gazeux. Une augmentation de la température implique une augmentation de la proportion de H<sub>2</sub> dans le mélange gazeux ainsi qu'une diminution de celle de CH<sub>4</sub>. De plus, les essais de gazéification à l'eau montrent une augmentation de la quantité de gaz produite avec l'augmentation de la température.

### **III.3.3 Influence du type d'oxydant**

Les résultats des essais de gazéification sous H<sub>2</sub>O et sous CO<sub>2</sub> réalisés à 1200°C sont ici comparés à des essais réalisés sans oxydant (pyrolyse) pour attester de l'impact réel des oxydants, mais aussi à un essai réalisé avec une injection d'un mélange H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>. Les débits d'oxydant dans ce dernier cas ont été conservés par rapport aux essais avec un seul oxydant, soit un débit de 200 mg/min d'eau et 0,5 NL/min de CO<sub>2</sub>. Les essais sous CO<sub>2</sub> ne permettant pas de réaliser de bilan de matière : seules les proportions instantanées de gaz sont comparées sur la Figure 66. Il est à noter que pour tous ces essais de la biomasse bois non séchée est utilisée. Une injection d'eau est donc réalisée lors de tous ces essais au travers de l'humidité de la biomasse. L'eau contenue dans la biomasse sous forme d'humidité correspond à 44,6 % de la quantité stœchiométrique nécessaire pour une gazéification complète mais une quantité indéterminée de cette eau est vaporisée lors de phase de chauffe de la biomasse avant que celle-ci n'ait atteint une température suffisamment haute pour la réaction de gazéification.

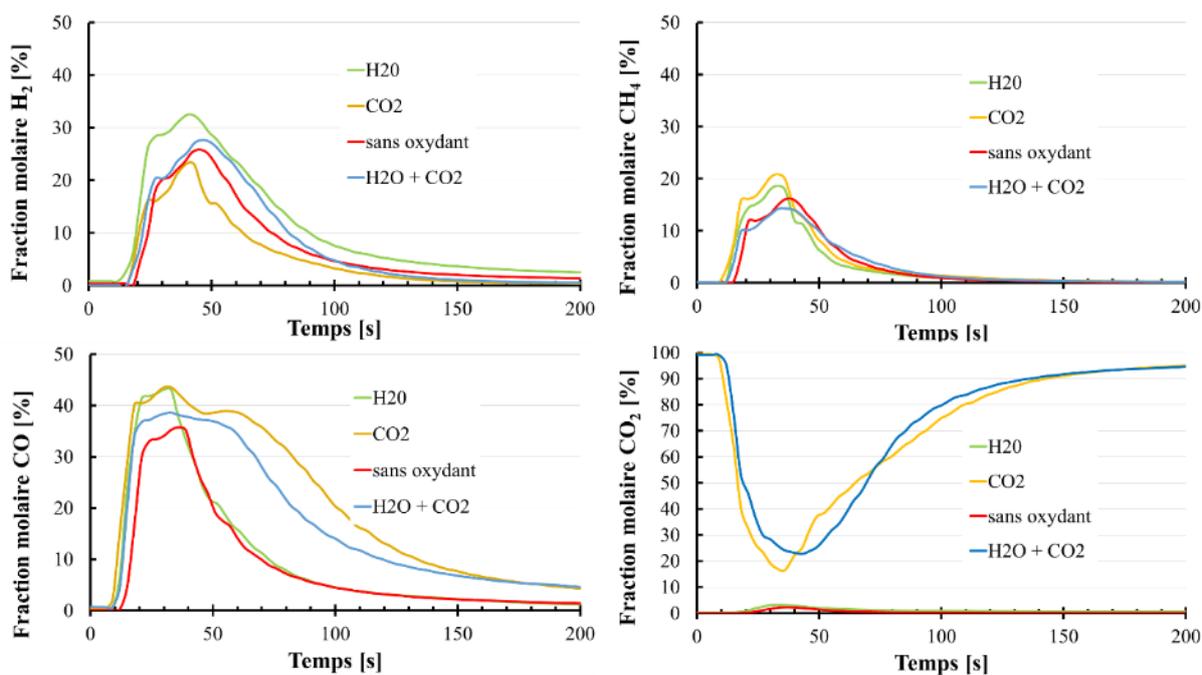


Figure 66 : Influence de l'oxydant sur la fraction molaire de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $CO_2$  ( $H_2O$  : essai n°24 ;  $CO_2$  : essai n°38 ; sans oxydant : essai n°28 ;  $H_2O + CO_2$  : essai n°46)

Les résultats de ces essais sont conformes à ce que les équations des différentes réactions laissaient présager. En effet la proportion d'hydrogène est plus importante dans le cas de la gazéification à l'eau, de même pour le monoxyde de carbone dans le cas de la gazéification au dioxyde de carbone. Le résultat est un entre deux dans le cas du mélange des deux.

Il est cependant intéressant de noter que dans le cas de la gazéification au dioxyde de carbone et dans celui du mélange mais dans une moindre mesure, la production du monoxyde de carbone se fait sur un temps beaucoup plus étalé que pour n'importe quel autre gaz de n'importe quel essai. Cela n'a que peu d'importance dans le cadre d'essais en batch, mais se révèle être une information cruciale pour un procédé fonctionnant en continu. En effet, un temps de réaction plus long implique un débit de biomasse gazéifiée plus faible sous peine de saturer rapidement le réacteur à cette échelle. Une gazéification à l'eau sera donc à privilégier dans le cadre d'un traitement d'une quantité de biomasse importante.

### III.3.4 Injection d'oxydant en différé

Lors des essais à la vapeur, les condensables et une partie des chars se retrouvent mélangés avec l'eau condensé au fond du réacteur. Il est alors impossible de déterminer la nature de ces restes. Dans ces conditions, il est difficile de déterminer si la gazéification a effectivement eu lieu ou bien si les particules de char ont traversé la mousse poreuse et sont en fait tombées au fond du réacteur avant d'avoir été gazéifiées. Des essais furent donc réalisés en séparant les phases de pyrolyse et de gazéification pour attester de la gazéification effective des chars dans le réacteur. Pour cela un batch de 1 g de bois sec est d'abord introduit dans le réacteur chaud sans injection d'eau. Une fois que la production de gaz due à la pyrolyse de ces particules

devient très faible ( $x_{argon} > 99\%$ ), un débit d'eau est injecté pour gazéifier les chars restants. Ces essais ont été menés à 1400°C avec une injection d'eau de 200 et 250 mg/min et une injection constante de 0,5 NL/min d'argon. Les résultats de l'essai avec un débit d'eau de 250 mg/min sont présentés sur la Figure 67.

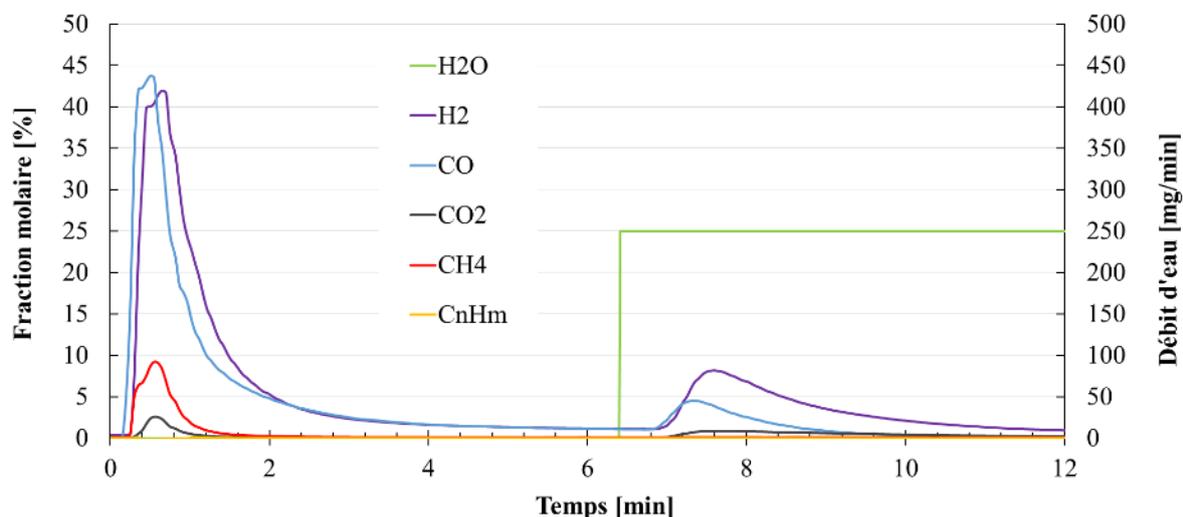


Figure 67 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz lors d'un essai de gazéification à 1400°C avec injection d'eau en différé. (essai n°30, Annexe A)

Il apparait donc que la majorité de la production gazeuse est réalisée lors de la phase de pyrolyse. Les productions de H<sub>2</sub> et de CO sont alors équivalentes. Après injection de vapeur, la production de H<sub>2</sub> est plus importante que celle de CO, ce qui laisse penser qu'il reste de l'hydrogène dans les chars après la phase de pyrolyse. En effet, la gazéification de char à l'eau produit à l'équilibre du CO et du H<sub>2</sub> en quantité équivalente (Eq. I.6). De plus, bien qu'il y ait une petite production de CO<sub>2</sub> due au surplus d'eau qui implique une production supplémentaire de H<sub>2</sub> (Eq. I.11), celle-ci est quantitativement trop faible pour expliquer l'écart entre les fractions molaires de H<sub>2</sub> et de CO. Il est aussi à noter que la production de CH<sub>4</sub> après la phase de pyrolyse est extrêmement faible.

La Figure 68 compare la composition du gaz de synthèse obtenu avant et après le début de l'injection d'eau ainsi que la composition totale du gaz de synthèse ainsi obtenu à celle d'un gaz obtenu dans les mêmes conditions mais avec une injection constante d'eau.

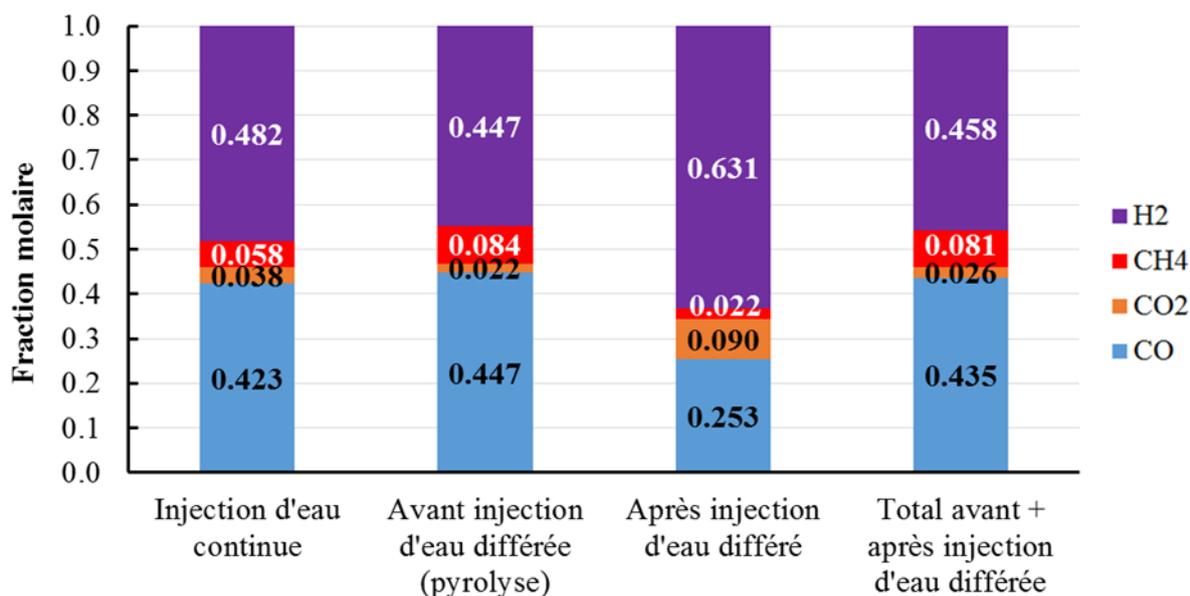


Figure 68 : Comparaison de la composition des gaz de synthèse (argon non inclus) produits lors d'essais avec injection d'eau continue et différée à 1400°C (injection continue : essai n°20, injection différée : essai n°30, (Annexe A))

Comme observé plus haut, la fraction molaire de H<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse est bien plus importante une fois l'injection d'eau enclenchée mais il apparaît que celle de CO<sub>2</sub> aussi, passant de 2,2% à 9%. Cette augmentation de la fraction molaire de CO<sub>2</sub> n'est cependant pas suffisante pour expliquer la totalité de l'augmentation de la fraction molaire de H<sub>2</sub>. De plus, le gaz produit après le début de l'injection d'eau est en quantité très faible par rapport à la quantité produite lors de la phase de pyrolyse. En effet, malgré des différences très marquées entre ces deux phases, la composition totale du gaz (prenant en compte les deux étapes) reste très proche de celle obtenue lors de la phase de pyrolyse.

Bien que la composition du gaz de synthèse obtenu lors de l'essai avec injection différée de la vapeur d'eau soit très similaire à celle obtenue avec injection continue, il est intéressant de noter que la fraction molaire de CH<sub>4</sub>, qui est de 5,5% dans le cas de l'injection continue, atteint 8,1% dans le cas de l'injection différée. Cette différence s'explique par la présence d'eau dans le cas de l'injection continue qui permet ainsi la réaction de vaporeformage dès la phase de pyrolyse (Eq. I.9) et limite la quantité de CH<sub>4</sub> produite. Cependant la présence d'eau favorise aussi la réaction de water-gas shift (Eq. I.11) et de ce fait, la fraction molaire de CO<sub>2</sub> est plus importante dans le cas de l'injection continue d'eau avec une valeur de 3,8% alors qu'elle n'est que de 2,6 % dans le cas de l'injection différée.

Ces résultats montrent donc que la présence d'eau en continu dans le réacteur a une légère influence sur la composition finale du gaz. Pour ces essais, du bois sec fut utilisé afin que l'humidité du bois ne participe pas à la gazéification des chars lors de la phase de pyrolyse. Cette biomasse fut conservée dans des flacons pour éviter qu'elle ne se ré-humidifie au contact de l'air. Cependant, la biomasse s'est retrouvée en contact avec l'air lors de la phase de remplissage de la trémie, et il est donc probable que les particules se soient légèrement chargées en humidité avant l'injection même si il est difficile de savoir dans quelle mesure. Il est donc

possible que les tendances observées ici soient plus prononcées si une biomasse parfaitement sèche avait été utilisée.

### III.3.5 Comparaison des différents types de biomasse

La composition du mélange gazeux en fonction de la biomasse injectée est étudiée ici au travers d'essais réalisés à 1200°C et 1400°C. A cause de problèmes liés à l'injection, les essais de gazéification avec du bois torréfié n'ont pas pu être réalisés en batch de 1 g, mais ont dû être réalisés avec des injections continus sur 5 min. Pour cette raison, les évolutions au cours du temps des fractions molaires de gaz ne pourront pas être comparées ici et seule la composition du mélange gazeux dans sa globalité sera étudiée. Tous les essais ont été réalisés avec une injection d'eau de 250 mg/min. Les fractions molaires des principaux gaz (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) dans les mélanges gazeux obtenus à 1200°C et 1400°C pour les trois types de charge sont représentées sur la Figure 69.

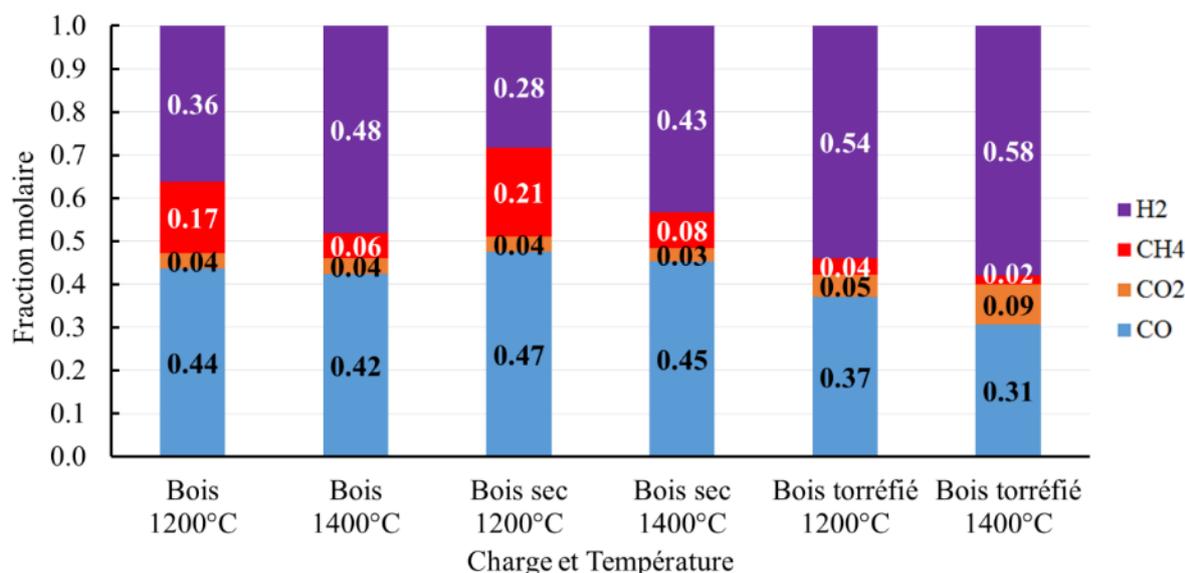


Figure 69 : Composition des mélanges gazeux obtenus à 1200°C et 1400°C lors d'essais de gazéification à l'eau de bois, de bois sec et de bois torréfié (Bois 1200°C : essai n°24; Bois 1400°C : essai n°20; Bois torréfié 1200°C : essai n°56 ; Bois torréfié 1400°C : essai n°57 ; Bois sec 1200°C : essai n°52 ; Bois sec 1400°C : essai n°50 (Annexe A))

Pour chacune des charges utilisées, les tendances observées en III.3.2 se confirment quant à l'influence de la température sur la composition du syngaz. En effet dans chacun des cas, la proportion d'hydrogène augmente avec la température, alors que celles de monoxyde de carbone et de méthane diminuent. Cependant, ces proportions ne sont pas les mêmes d'une charge à l'autre.

Dans le cas du bois sec, la fraction molaire de CH<sub>4</sub> est plus importante que pour le bois standard, ce qui se répercute sur la fraction molaire de H<sub>2</sub> qui diminue en conséquence. La fraction molaire de CO dans le cas du bois sec est aussi légèrement plus importante. Le séchage du bois ne semble pas avoir d'impact sur la fraction molaire de CO<sub>2</sub>.

Concernant le bois torréfié, la différence avec le bois standard est bien plus marquée du fait de la composition différente de la charge (voir III.1.2). Au-delà de cette différence de composition, le traitement par torréfaction de la biomasse semble avoir un impact sur la réaction de water-gas shift, principale responsable de la formation de  $\text{CO}_2$ . En effet la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  est ici bien plus importante et atteint 9,3% à 1400°C. L'apport d'oxygène supplémentaire par l'eau, nécessaire à la formation de  $\text{CO}_2$  implique par la même occasion une formation de  $\text{H}_2$  supplémentaire faisant monter la fraction molaire de  $\text{H}_2$  jusqu'à 57,8%. Les fractions molaires de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}$  sont à l'inverse les plus faibles avec le bois torréfié.

Si les différences observées entre le bois et le bois sec restent mineures et semblent s'amoinrir avec l'augmentation de la température, les différences avec le bois torréfié sont très marquées. Ainsi le bois torréfié permet la production d'un gaz de synthèse bien plus riche en  $\text{H}_2$  avec un ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 1,87 à 1400°C, ce même ratio n'atteint que 1,14 dans le cas du bois. Cette particularité peut représenter un atout en fonction de l'utilisation prévue pour le gaz de synthèse produit.

### **III.3.6 Influence du débit d'oxydant**

#### ***III.3.6.1 Influence du débit d'eau***

Lors des injections par batch, l'eau est toujours injectée en quantité largement supérieure à la stœchiométrie. Il est cependant intéressant de savoir si le débit d'eau a un effet sur la composition du gaz de synthèse. Des essais ont donc été réalisés avec deux débits d'eau différents : 250 mg/min et 460 mg/min. Les compositions des gaz de synthèse obtenus entre 1000°C et 1400°C pour ces deux débits d'eau différents sont comparées sur la Figure 70. Pour 1 g de biomasse bois et en prenant en compte l'humidité du bois et de sa composition, il est nécessaire d'injecter 208 mg d'eau supplémentaire pour obtenir un mélange en proportion stœchiométrique (Eq. I.4). Cela correspond à la quantité d'eau injectée sur une durée de 50 s pour un débit d'eau de 250 mg/min ou de 27 s dans le cas d'un débit d'eau de 460 mg/min.

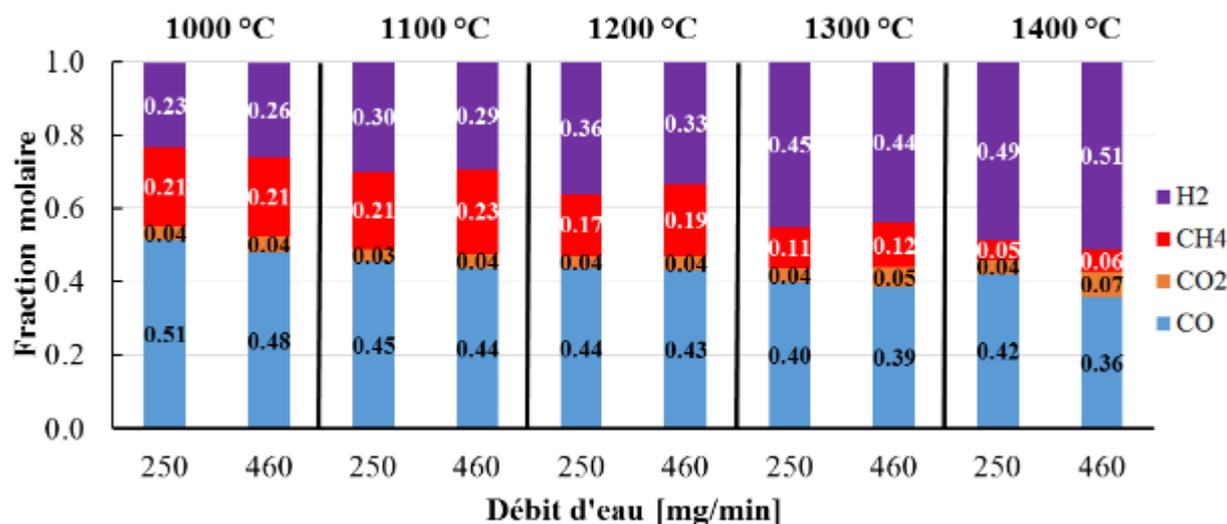


Figure 70 : Comparaison des compositions des gaz de synthèse produits lors d'essais de gazéification avec des débits d'eau de 250 mg/min et 460 mg/min entre 1000°C et 1400°C. (250 mg/min : 1000°C : essai n°26 ; 1100°C : essai n°27 ; 1200°C : essai n°24 ; 1300°C : essai n°29 ; 1400°C : essai n°20 ; 460 mg/min : 1000°C : essai n°32 ; 1100°C : essai n°33 ; 1200°C : essai n°34 ; 1300°C : essai n°35 ; 1400°C : essai n°43)

Le débit d'eau semble avoir ici peu d'impact sur la composition du gaz de synthèse et ce peu importe la température de la réaction. Il semble cependant que la fraction molaire de CO diminue très légèrement avec l'augmentation du débit, tandis que celle de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> augmente très légèrement. Le débit d'eau ne semble pas avoir une influence particulière sur la fraction molaire de H<sub>2</sub>, les faibles variations d'un essai à l'autre étant tantôt positives tantôt négatives. Mise à part une augmentation de la proportion de CO<sub>2</sub> pouvant résulter de la réaction de water-gas shift (Eq I.11), rien ne semble indiquer qu'une quantité plus importante d'eau ait réagi avec la biomasse.

### III.3.6.2 Influence du débit de CO<sub>2</sub>

Des essais similaires ont été réalisés avec trois débits de CO<sub>2</sub> : 0,2 NL/min, 0,3 NL/min et 0,5 NL/min à 1200°C. Un débit d'argon supplémentaire est injecté pour maintenir un débit de gaz total de 0,5 NL/min donc seule la fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans le gaz entrant varie (40%, 60% et 100%). Il est important que la quantité totale de gaz injecté soit la même de façon à pouvoir comparer les fractions molaires des gaz dans le mélange. Ces injections étant réalisées avec 1 g de biomasse bois, il est nécessaire d'injecter 0,28 NL de CO<sub>2</sub> pour atteindre une quantité stœchiométrique d'oxydant (humidité incluse). Cette quantité de CO<sub>2</sub> est injectée en 84 s avec un débit de 0,2 NL/min, en 56 s pour un débit de 0,3 NL/min et en 34 s pour un débit de 0,5 NL/min. Ces essais étant réalisés au CO<sub>2</sub>, il n'est pas possible de calculer la composition globale du gaz de synthèse (voir III.1.6.3) et c'est pourquoi seules les fractions molaires instantanées seront présentées sur la Figure 71. De plus, il est à noter que lors de ces essais, les valeurs mesurées de la fraction molaire de H<sub>2</sub> n'ont pas pu être corrigées (voir Annexe A). Les valeurs réelles sont donc supérieures à celles présentées ici mais ce problème technique n'est

pas gênant dans le cadre de cette étude puisqu'il s'agit ici uniquement de comparer les essais entre eux.

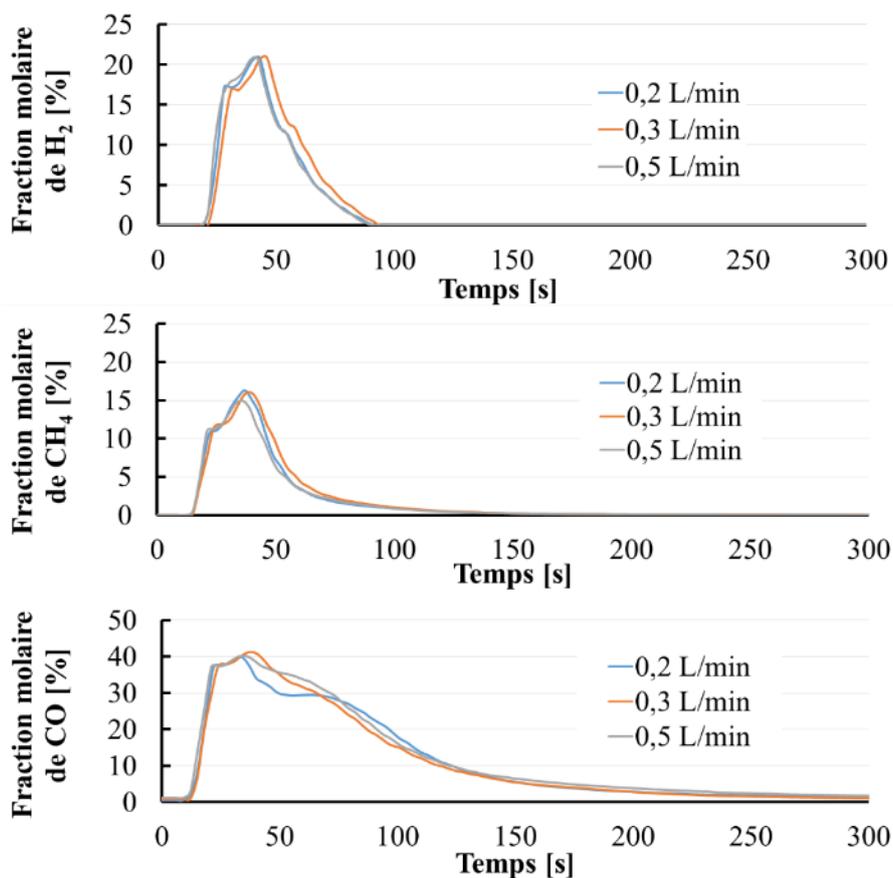


Figure 71 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire instantanée de  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $CO$  en fonction du temps lors d'essais de gazéification avec différents débits de  $CO_2$  (0,2 NL/min : essai n°10 ; 0,3 NL/min : essai n°16 ; 0,5 NL/min : essai n°8)

Il apparait clairement que quel que soit le débit de  $CO_2$ , la fraction molaire de chaque gaz évolue de la même façon lors des différents essais. Même la fraction molaire de  $CH_4$  ne semble pas être impactée, le débit plus important de  $CO_2$  ne favorisant donc pas le reformage dans ces conditions (Eq. I.10).

### III.3.7 Essais en continu

Pour vérifier les performances de ce réacteur lors d'un procédé en continu, plusieurs injections de biomasse en continu furent réalisées. Le débit de biomasse fut fixé à 1 g/min et le débit d'eau à 200 mg/min. Ces essais étant réalisés avec une injection de biomasse de plusieurs grammes à un débit suffisamment, il est possible d'effectuer des bilans de matière quantitatifs plus précis du gaz de synthèse produit et de comparer la quantité de gaz produite à la quantité de biomasse injectée lors de l'essai. Cependant ces essais étant eux aussi réalisés à la suite d'autres essais, il n'est pas possible d'effectuer un bilan de matière complet pour un essai en particulier, les résidus ne pouvant être distingués d'un essai à l'autre. Toutefois, une session de test fut consacrée à la réalisation d'un seul essai afin de pouvoir réaliser un bilan de matière complet qui sera présenté dans la partie III.3.7.3. La liste des essais est présentée dans le Tableau 12. Ce tableau donne aussi la température du réacteur lors de ces essais, la durée d'injection, le temps de séjour des gaz dans la zone chaude et décrit aussi les performances du réacteur lors de ces essais. Le temps de séjour des gaz peut être calculé à partir des débits de gaz (Eq III.1) et en supposant les gaz parfaits dans les conditions de température et de pression du réacteur :

$$t_s = \frac{V_{\text{zone chaude}}}{n_{\text{total gaz}}} \times \frac{T_{\text{sortie}}}{T_{\text{zone chaude}}} \quad (\text{III. 2})$$

Le volume de la zone chaude est de 12,6 cm<sup>3</sup>.

Tableau 12 : liste des essais de gazéification en continu et de leurs conditions opératoires

Biomasse	Température	Temps d'injection	Temps de séjour gaz	Taux de conversion carbone ( $X_C$ )	Cold Gas Efficiency (CGE)	Rendement ( $\eta$ )	n° essai (Annexe A)
Bois torréfié	1200°C	300 s	0,051 s	73,1%	0,99	17,22%	56
Bois torréfié	1400°C	900 s	0,047 s	81,1%	1,02	18,34%	59
Bois	1200°C	938 s	0,058 s	87,7%	1,12	18,61%	25
Bois	1400°C	363 s	0,038 s	83%	1,07	22,82%	21
Bois	1400°C	767 s	0,047 s	70,4%	0,92	17,56%	31
Bois	1400°C	960 s	0,043 s	93,5%	1,21	25,02%	58
Bois sec	1400°C	1115 s	0,046 s	-	-	-	55

Durant ces essais, le chromatographe est relié à la sortie de l'analyseur en ligne et analyse la composition du gaz produit, permettant ainsi de valider les résultats de l'analyseur et d'obtenir des valeurs plus précises concernant les hydrocarbures légers (C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>). Le chromatographe permet de réaliser des mesures ponctuelles toutes les 2 min environ.

L'efficacité du réacteur fut appréciée au travers de 3 indicateurs de performance : le Cold Gas Efficiency (CGE, Eq. II.7), le taux de conversion carbone ( $X_C$ , Eq. II.6) ainsi que le rendement énergétique du réacteur. Il est à noter que le taux de conversion du carbone est ici calculé à partir des mesures de l'analyseur en ligne et donc seules les masses de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont prises en compte. Le rendement énergétique du réacteur ( $\eta$ ) est calculé comme étant le rapport entre la quantité totale d'énergie contenue dans le gaz de synthèse et la quantité totale d'énergie injectée dans le réacteur et est défini de la façon suivante :

$$\eta = \frac{PCI_{syngaz}m_{syngaz}}{E_{solaire}+PCI_{biomasse}m_{biomasse}} \quad (\text{III. 3})$$

Bien que le DNI soit connu à chaque instant, la surface ombrée induite par la présence du réacteur et des obturateurs entre l'héliostat et le concentrateur, ainsi que la réflectance des différents miroirs ne sont pas connus avec précision. Pour calculer l'énergie solaire reçue par le réacteur ( $E_{solaire}$ ), il fut donc nécessaire d'estimer la puissance reçue. Cette puissance solaire arrivant au réacteur fut estimée à 1 kW lors des essais à 1400°C. A plus basse température, l'obturateur est partiellement ouvert et la puissance incidente est donc corrigée par un facteur correspondant au taux d'ouverture de l'obturateur.

Il est à noter que pour le calcul de tous ces indicateurs de performance, la production de  $C_2H_2$  ne peut pas être comptabilisée à cause du nombre trop faible de mesure du chromatographe. De ce fait tous les indicateurs de performances calculés sont légèrement sous-évalués. Dans le cas du taux de conversion carbone, cette sous-évaluation est estimée à 5% environ.

### ***III.3.7.1 Continuité du procédé***

La Figure 72 présente l'évolution de la fraction molaire des principaux gaz lors d'un essai en continu ainsi que l'évolution de la fraction molaire des hydrocarbures ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ ). Les fractions molaires des différents hydrocarbures sont obtenues grâce aux mesures du chromatographe tandis que celles des autres gaz sont données selon les valeurs du chromatographe et de l'analyseur en ligne. Cet essai fut réalisé dans le réacteur préalablement chauffé à 1400°C et avec une injection de biomasse bois de 16 min pour une masse totale injectée de 13,3 g.

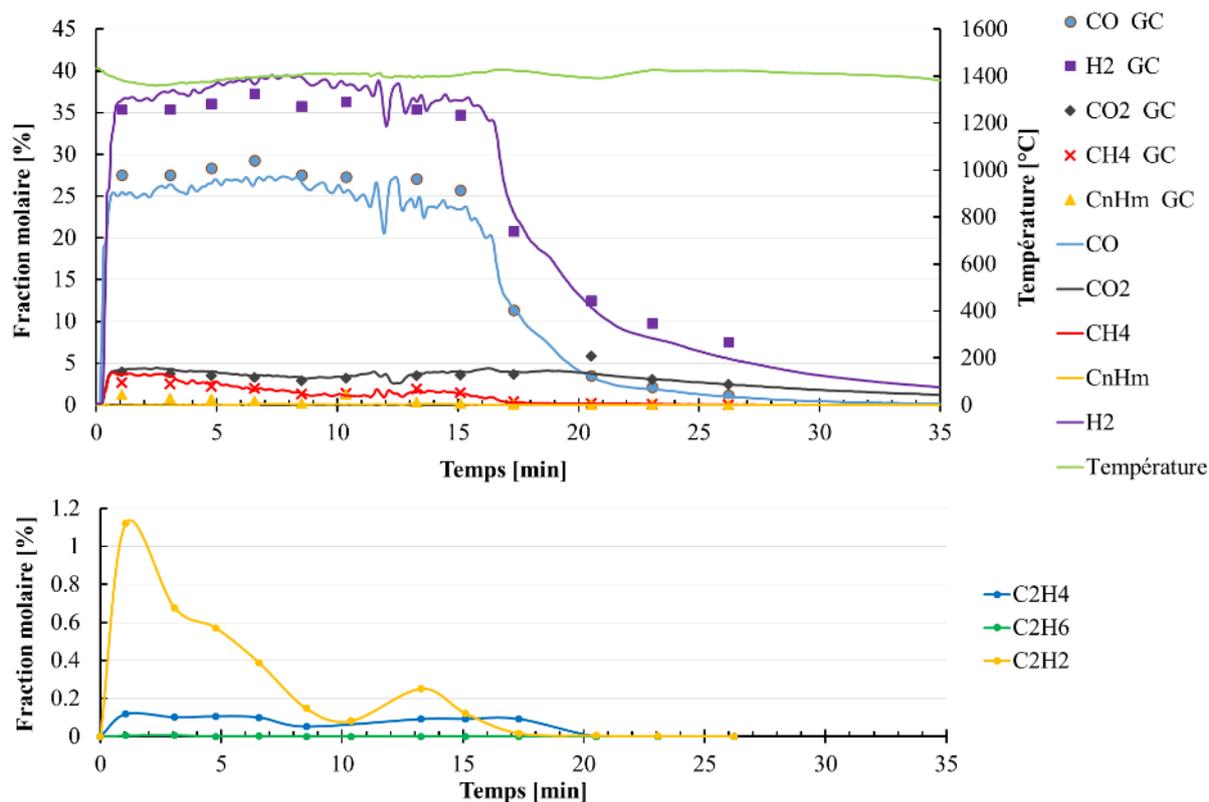


Figure 72 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois en continu à 1400°C (essai n°58)

Concernant la température de la zone chaude, celle-ci chute légèrement au moment de l'injection de la biomasse passant de 1400°C à 1360°C avant de remonter petit à petit. Cette tendance fut observée lors de tous les essais réalisés dans ce réacteur et est à mettre en relation avec le caractère endothermique de la réaction.

Lors de cette injection, et mise à part de légères variations dues à un blocage temporaire de la biomasse, la production de H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> reste constante pendant toute la durée de l'injection, ce qui n'est pas le cas de la production de CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. En effet, les fractions molaires de ces gaz ont tendance à diminuer progressivement lorsque l'injection est stable, mais elles semblent augmenter de nouveau après la 12<sup>e</sup> minute lorsqu'un blocage temporaire de la biomasse provoque la chute d'une quantité légèrement plus importante de biomasse dans la zone chaude. Il semblerait donc qu'un certain temps soit nécessaire avant que le processus n'atteigne un équilibre de fonctionnement (régime permanent). La variation de la production de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> au cours du temps est liée au temps de séjour des gaz dans la zone chaude du réacteur qui dépend fortement de la quantité de biomasse injectée. En effet, la chute brutale de la biomasse dans le réacteur provoque une expansion importante de gaz donc un temps de séjour plus court perturbant l'écoulement des gaz dans le réacteur (en raison de l'augmentation de la pression) et entraînant ainsi un effet limitant sur la réaction de reformage du méthane et des autres hydrocarbures.

Cet essai est celui pour lequel les performances du réacteur sont les plus élevées avec un CGE de 1,21 soit une augmentation du potentiel énergétique de la biomasse initiale de 21%. Cela s'explique par un taux de conversion du carbone important lors de cet essai ( $X_C = 93,5\%$ ).

Cela montre aussi que ce résultat pourrait être amélioré en convertissant complètement la biomasse. Les productions de gaz obtenues lors de ces essais sont de plus tout à fait représentatives de celles obtenues lors d'autres essais avec une injection continue de biomasse bois (Annexe A, essai n°21, 25 et 31). Il est toutefois à noter que les valeurs de CGE de ces essais sont très différentes d'un essai à l'autre. Cela est principalement dû à des différences au niveau du taux de conversion du carbone. En effet les autres essais ont des taux de conversion du carbone plus faibles à cause du blocage de la biomasse dans la partie supérieure du réacteur. Dans le cas de l'essai présenté sur la Figure 72, les particules de biomasse se sont écoulées plus facilement et le fait que le taux de conversion n'atteigne pas 100% est dû à la formation de goudron et à une gazéification incomplète d'une partie des chars. De plus les quantités d'hydrocarbures légers produits ne sont pas intégrées au calcul du taux de conversion faute de mesures continues, la valeur du taux de conversion carbone s'en retrouve donc légèrement sous-estimée (de 1% environ)

### ***III.3.7.2 Injection du bois torréfié et du bois sec***

L'injection en continu des particules de bois torréfié dans le réacteur était extrêmement difficile du fait de la forte adhérence des particules aux différentes parois du réacteur. Les essais furent donc difficiles à conduire et lors de l'injection, les particules de biomasse torréfiée se coinçaient dans la partie supérieure du réacteur avant de tomber en bloc par à-coup. Les variations de pression au sein du réacteur lors de la phase d'injection ont permis d'observer ces chutes de biomasses qui ont un impact fort sur la composition du gaz produit. La Figure 73 présente l'évolution de la fraction molaire des différents gaz produits lors d'un essai de gazéification en continu à 1400°C de biomasse torréfiée. La masse totale de biomasse injectée fut de 10.34 g pour une durée d'injection de 15 min.

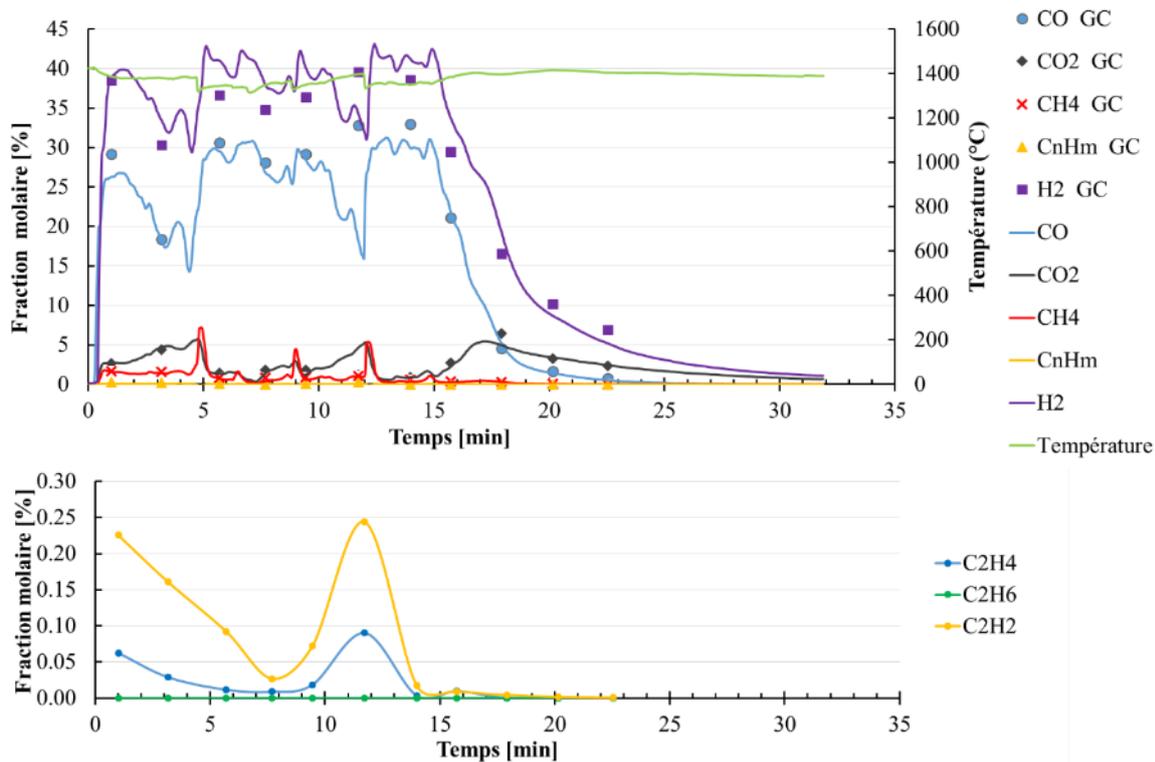


Figure 73 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois torréfié en continu à 1400°C (essai n°59)

On peut observer ici des variations importantes de la fraction molaire des différents gaz au cours de cet essai. Chaque baisse de production indique un blocage de la biomasse tandis que chaque pic de production indique une chute d'un bloc de particule dans le réacteur. Il s'avère qu'à chaque chute importante de biomasse dans la zone chaude, le CH<sub>4</sub> dont la production est très faible au cours de l'essai, connaît un pic de production très bref. En effet, la gazéification soudaine d'une quantité importante de biomasse diminue le temps de séjour des gaz, limitant ainsi le reformage du méthane. A l'inverse, la fraction molaire de CO<sub>2</sub> devient presque nulle dès qu'un bloc chute dans le réacteur puis augmente rapidement jusqu'à atteindre 5%. Cela s'explique par le fait qu'une partie de la biomasse ne tombant pas dans le réacteur, l'eau se retrouve en sur-stœchiométrie favorisant ainsi la formation de CO<sub>2</sub>. Le temps de séjour moyen des gaz au cours de cet essai est de 0,046 s sur la durée de l'injection mais chute jusqu'à ~0,030 s lors de la chute des blocs de particule.

Concernant les hydrocarbures, les mesures par chromatographie ne sont pas assez fréquentes pour pouvoir visualiser correctement les variations de leur fraction molaire. Cependant la brusque variation observée un peu avant la 12<sup>e</sup> minute d'injection laisse à penser que l'évolution de leur fraction molaire est similaire à celle du méthane.

Une chute soudaine de la température dans le réacteur est aussi observable lors de la chute des blocs de biomasse. La température reste cependant relativement élevée et ne descend jamais en dessous de 1300°C malgré les chutes répétées. De plus la température remonte de façon régulière après chaque chute.

La biomasse sèche fut elle aussi très difficile à injecter et une seule injection continue fut réalisée à 1400°C. De plus, cette injection a dû être stoppée à cause d'un bouchage dans le réacteur empêchant complètement la biomasse de circuler. Du fait de ce bouchage, la masse de biomasse injectée n'est pas connue et les performances du réacteur n'ont pu être calculées. L'évolution des fractions molaires lors de cet essai est observable sur la Figure 74.

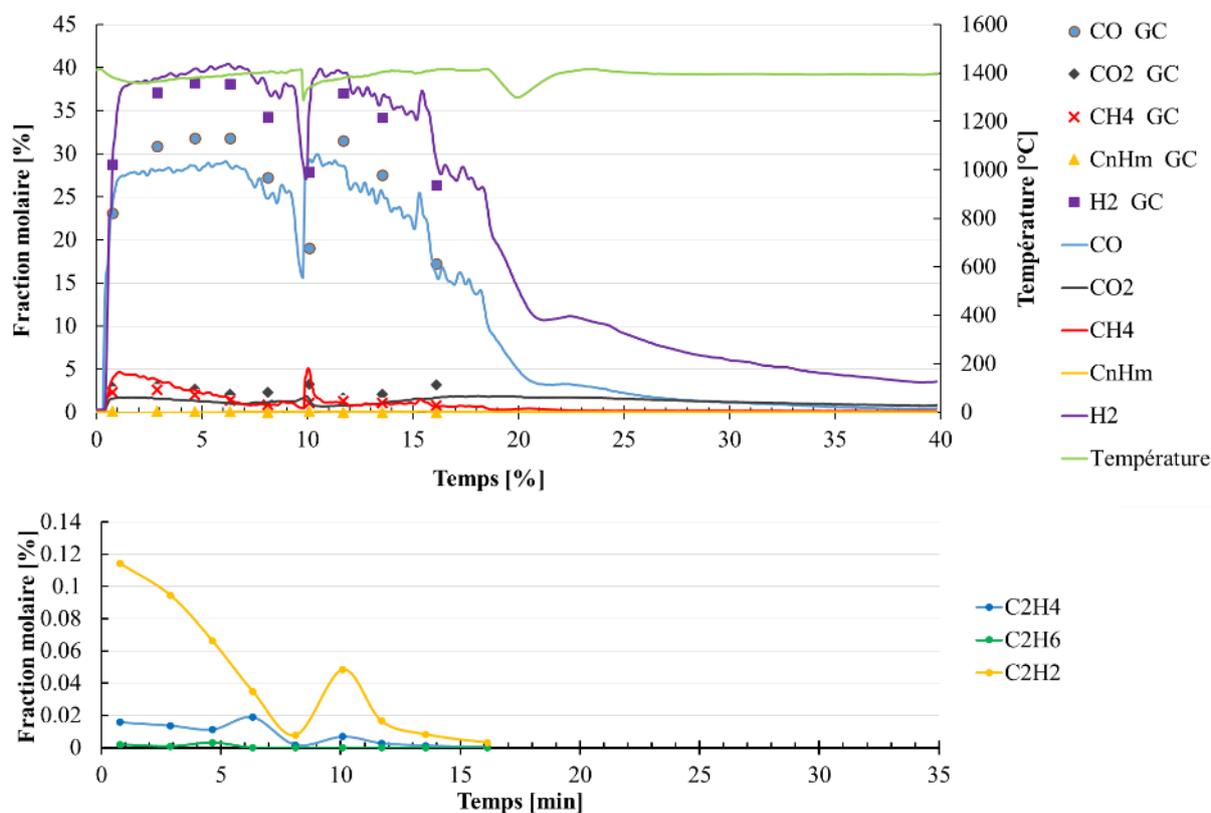


Figure 74 : Évolution de la fraction molaire (argon inclus) des principaux gaz et des hydrocarbures lors d'un essai de gazéification de bois sec en continu à 1400°C (essai n°55)

Un premier blocage autour de la 10<sup>e</sup> minute est clairement identifiable puis la production de gaz est ralentie du fait du début de blocage dans la partie supérieure du réacteur. Enfin à la 19<sup>e</sup> minute, l'injection est stoppée, les particules ne tombant plus assez pour le bon fonctionnement du réacteur. De la même façon qu'avec la biomasse torréfiée, l'effet du blocage des particules puis leur chute soudaine autour de la 10<sup>e</sup> minute a une influence claire sur la production de CH<sub>4</sub>, cependant la production de CO<sub>2</sub> est ici beaucoup moins sensible.

L'injection de la biomasse dans le réacteur apparait donc ici comme le challenge majeur à relever pour espérer améliorer les performances du réacteur. De plus, la pièce conique dans la partie supérieure est un point clé de cette amélioration, la plupart des particules restant coincées à ce niveau.

### III.3.7.3 Bilan de matière

L'essai continu réalisé avec de la biomasse torréfiée et présenté sur la Figure 73 fût le seul réalisé au cours d'une session expérimentale afin de réaliser un bilan de matière précis. Toutes les pièces détachables du réacteur ainsi que les appareils de filtration furent pesés avant le montage du réacteur puis pesés à nouveau à la fin de l'essai ainsi que la masse de biomasse non gazéifiée. Les débits des différents gaz furent calculés à l'aide de l'équation

(III. 1) puis intégrés sur la durée totale de l'essai pour calculer la masse de gaz produite. Les particules de bois torréfié furent introduites en quantité définie dans le réacteur (10,34 g) et la durée d'injection d'eau fut chronométrée pour en déduire la quantité totale injectée. L'ensemble des masses ainsi calculées et le bilan de matière sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Bilan de matière de l'essai n°59

Injection		Produits			
Eau	7.54 g	CO	8.543 g	Total gaz	11.282 g
Biomasse	10.34 g	CO <sub>2</sub>	1.578 g	Total résidus	7.40 g
		CH <sub>4</sub>	0.224 g	Non-converti	0.11 g
		C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0.014 g		
<b>Total injection</b>	<b>17.88 g</b>	H <sub>2</sub>	0.923 g	<b>Total produits</b>	<b>18.79 g</b>

Les résidus (eau, goudrons, cendres et char) étant mélangés dans le bulleur et le fond du réacteur, il n'était pas possible de déterminer avec plus de précision le poids de chacun ou la quantité d'eau ayant servi à la réaction. Le taux de conversion du carbone pour cet essai fut de 81,1 %. Une partie du carbone non gazéifié se trouve au sein de la biomasse non-gazéifiée, le reste étant présent à la fin de l'essai sous forme de char. Il semblerait donc que les particules de char suffisamment petites puissent circuler à travers la mousse poreuse sans être totalement gazéifiées.

Le bilan de matière fait donc apparaître une masse totale de produits légèrement supérieure à celle des entrants. La raison à cela vient très certainement de l'incertitude constatée quant à la méthode de calcul du débit d'eau (voir III.1.3) mais il est aussi possible qu'une partie de l'erreur soit due à des imprécisions de l'analyseur de gaz. L'erreur totale n'est cependant que de 5%, ce qui garantit une relative justesse des valeurs mesurées et calculées lors de cette campagne expérimentale.

## Conclusion

Cette première campagne expérimentale sous flux solaire réel a permis la conduite de presque une soixantaine d'essais de gazéification de biomasse dans des conditions opératoires variées, en faisant varier la température, le type d'oxydant utilisé ( $H_2O$  ou  $CO_2$ ) et son débit ou encore le type de biomasse. Ces essais ont permis d'observer l'impact de ces paramètres sur la composition du gaz de synthèse produit. La température est le paramètre ayant le plus fort impact, son augmentation favorise la production d'un gaz de synthèse de plus grande qualité, maximisant la production de  $H_2$ .

Des essais de gazéification en continu ont pu être réalisés malgré les problèmes rencontrés liés à l'injection de la biomasse dans ces conditions. Ces essais ont permis dans le meilleur des cas de produire un gaz de synthèse à haute teneur énergétique avec un CGE de 1,21, soit une amélioration de 21% du potentiel énergétique de la biomasse initiale. Cependant ces essais ont aussi mis en avant des taux de conversion du carbone très inégaux entre eux et largement améliorables pour certains. De son côté, le réacteur a atteint un rendement énergétique maximal de 25% ce qui s'explique par sa petite échelle (1 kW).

Un point critique lors de cette campagne expérimentale fut l'injection souvent difficile de la biomasse particulièrement lors des essais avec injection en continu. En effet, les particules de biomasse se sont souvent retrouvées coincées dans la partie supérieure du réacteur sans pouvoir accéder à la zone chaude. Un point d'amélioration certain pour le fonctionnement de ce réacteur serait donc une modification de la géométrie de la pièce conique servant à guider la biomasse dans la zone tubulaire.

L'exploitation des données fut difficile pour plusieurs raisons. Tout d'abord le fonctionnement semi-continu par injection successive de batch de biomasse ne permet pas de contrôler avec précision la masse de chaque batch injecté. De ce fait, il n'était pas possible de comparer les quantités de gaz produites entre les différents essais mais uniquement les compositions globales des gaz de synthèse produits. De plus, l'analyseur n'étant pas calibré pour mesurer les trop fortes concentrations de  $CO_2$ , il fut impossible de calculer les débits des gaz de synthèse produits lors d'essai de gazéification au  $CO_2$ .

Cette campagne expérimentale aura permis d'identifier des paramètres clés de la gazéification de biomasse par voie solaire et de mettre en avant des points d'amélioration du dispositif expérimental. Parmi les points d'amélioration du dispositif, on retiendra notamment le besoin de séparer les différents essais pour permettre de peser les pièces entre chaque essai et de réaliser des bilans de matière et de contrôler la masse de biomasse injectée avec précision. Le système d'injection de biomasse a également été amélioré pour le nouveau réacteur afin de permettre notamment un dévoutage dans la trémie. Un autre point important est le besoin de modifier l'échelle de mesure du  $CO_2$  de l'analyseur en ligne ou d'utiliser une plus forte dilution pour se retrouver dans la gamme d'échelle de mesure du  $CO_2$ , ceci afin de pouvoir calculer les débits de gaz lors des essais sous  $CO_2$ .

Tous ces points furent pris en compte pour le développement d'un nouveau banc expérimental pour l'évaluation des performances d'un nouveau type de réacteur solaire. Le chapitre 4 présente donc ce nouveau réacteur ainsi que les résultats obtenus lors d'une nouvelle campagne expérimentale destinée à le tester.



# **IV Chapitre 4**

## **Développement d'un réacteur solaire à jet et étude expérimentale**

## Introduction

Ce chapitre se concentre sur la présentation d'un nouveau concept de réacteur solaire pour la gazéification de biomasse, la mise au point et le test d'un prototype associé. Ce réacteur est le fruit d'un travail continu sur toute la durée de la thèse partant d'un état de l'art des technologies existantes jusqu'à la fabrication et le test sous ensoleillement réel d'un prototype de 1,5 kW.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du concept de réacteur développé, expliquant au passage l'intérêt de cette technologie et son fonctionnement général. Des précisions seront données sur le choix de la géométrie et des matériaux utilisés pour la fabrication du prototype baptisé REACSOL (REACteur SOLaire).

La seconde partie est consacrée à la présentation du banc expérimental utilisé pour tester le réacteur. La conception de ce banc expérimental fut une partie intégrante du travail effectué au cours de cette thèse. Le choix des équipements utilisés fut réalisé grâce à l'expérience acquise au cours de la campagne expérimentale sur le réacteur tubulaire présenté au chapitre 3. Les différentes parties du dispositif expérimental telles que le dispositif de concentration solaire, l'automate de régulation, de mesure et d'acquisition de données ou le système d'analyse de gaz seront présentés en détails. Dans ces deux premières parties, de nombreuses photos du réacteur en fabrication ou en fonctionnement et du banc expérimental seront fournies afin de faciliter la compréhension.

La troisième partie présentera le protocole expérimental et la quatrième partie les résultats des essais réalisés au cours de la campagne expérimentale sur le réacteur REACSOL. Ce prototype a été testé à des températures de fonctionnement comprises entre 1100°C et 1400°C pour la gazéification de différentes biomasses de type bois. Des essais ont été réalisés avec des injections d'eau ou de CO<sub>2</sub> à différents débits. Enfin, ce prototype a été conçu pour gazéifier la biomasse selon deux modes de fonctionnement différents, sous ensoleillement direct ou indirect et les deux configurations seront comparées.

## **IV.1 Conception et fabrication du réacteur REACSOL**

Cette première partie du chapitre s'attache à présenter le nouveau réacteur conçu lors de cette thèse. Les questions du choix du concept et de la détermination de la géométrie seront abordées pour justifier les choix réalisés au cours de cette conception. Les différentes pièces du réacteur seront détaillées ainsi que les matériaux choisis pour les réaliser. Le fonctionnement théorique du réacteur sera décrit au fur et à mesure de cette première partie.

### **IV.1.1 Concept original**

Le concept du réacteur REACSOL est basé sur le principe des réacteurs à jet (spouted bed reactor en anglais). Le fonctionnement d'un réacteur à jet conventionnel est décrit dans la partie I.3.1.5 de ce manuscrit. Le choix de ce concept repose principalement sur la capacité de ce type de réacteur à faire transiter les particules du fond du lit vers le haut du lit, homogénéisant ainsi les transferts thermiques pour l'ensemble des particules et favorisant ainsi leur conversion complète. Cette caractéristique est d'autant plus importante dans le cadre d'une utilisation solaire où le flux concentré est reçu uniquement par la partie supérieure du lit. Il est donc attendu ici que la température soit homogène dans le lit de particules contrairement à ce qui a pu être constaté dans des lits fluidisés solaires. Ce type de réacteur assure de plus un bon contact gaz/solide essentiel à la gazéification des chars, l'agent oxydant nécessaire à la gazéification pouvant être utilisé pour le 'jet' du réacteur. Il est à noter qu'un réacteur à jet pour la pyrolyse de cellulose fut précédemment testé dans un four à image d'une puissance de 5 kW (Hopkins et al., 1984).

Un réacteur à jet conventionnel est constitué d'un long cylindre ou pavé vertical à fond plat ou conique à l'intérieur duquel les particules sont brassées. Cependant dans le cadre d'une utilisation solaire avec une arrivée du flux solaire par le dessus, un réacteur trop profond serait la cause d'un gradient de température important, et la profondeur du réacteur est donc réduite. Une forme conique pour le fond du réacteur a été choisie pour faciliter la chute des particules vers la base du jet et éviter que certaines ne restent coincées dans une zone non brassée et plus froide. La Figure 75 présente un schéma de principe du fonctionnement du réacteur tel qu'il fut imaginé.

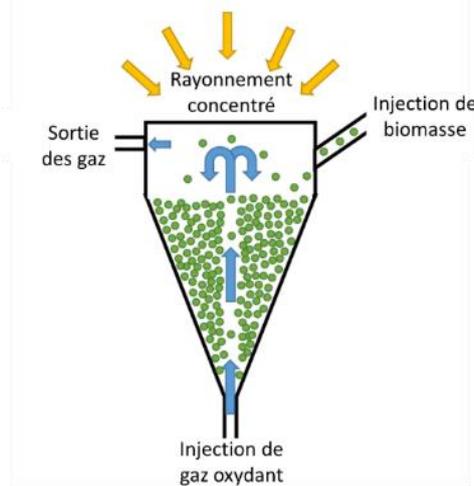


Figure 75 : Schéma de principe d'un réacteur à jet solaire

Comme vu dans le chapitre 1, les réacteurs solaires sont séparés en deux familles, les réacteurs à flux direct et les réacteurs à flux indirect. Au moment de la conception de ce réacteur, les deux modes de fonctionnement n'avaient encore jamais été comparés sur un même concept de réacteur. Une étude récente a comparé ces deux modes de fonctionnement sur un réacteur à vortex (Müller et al., 2017) mais sous un flux solaire simulé et les comparaisons ont été réalisées à température équivalente dans le réacteur et non à flux équivalent. Le débat n'étant pas clos sur le sujet, il fut décidé d'intégrer au réacteur la possibilité de fonctionner en ensoleillement direct ou indirect en utilisant une plaque émettrice amovible venant se placer sur la partie supérieure de la cavité.

A partir de ce concept un premier plan pour le réacteur fut réalisé sous le logiciel Catia (Dassault Systèmes®) au laboratoire PROMES-CNRS, ce plan est présenté sur la Figure 76.

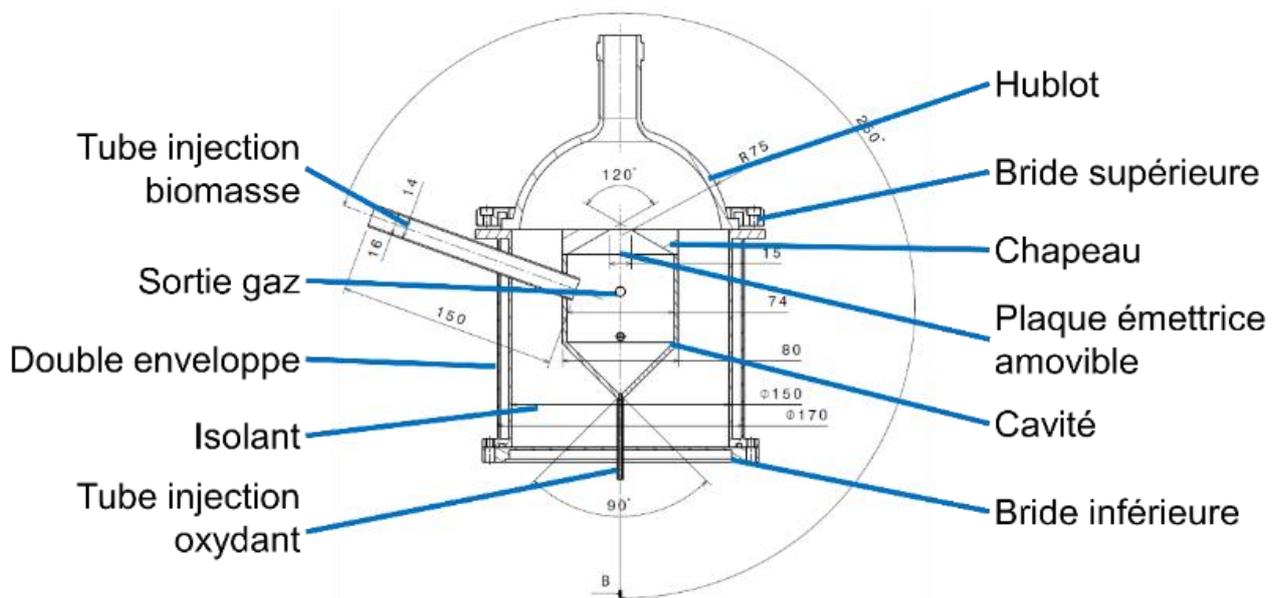


Figure 76 : Plan préliminaire du réacteur REACSOL

Ce plan ne fixe pas encore les dimensions finales du réacteur mais intègre déjà tous les principaux composants du réacteur. Bien que les dimensions ne soient pas fixées, leurs ordres de grandeur ont été déterminés pour que le réacteur puisse fonctionner avec une puissance absorbée de 1,5 kW. Ces valeurs ne sont pas le fruit de simulations préalables mais ont été définies grâce à l'expérience acquise des équipes du laboratoire CNRS-PROMES.

Le corps du réacteur est composé d'une double enveloppe permettant le passage d'un circuit de refroidissement fermé en dessous par une bride inférieure refroidie et au-dessus par un hublot maintenu par une bride. La forme du hublot permet à un pyromètre de mesurer la température à l'intérieur du réacteur au travers d'une fenêtre en fluorine.

Le dessus de la cavité est coiffé d'un chapeau céramique laissant entrer le flux solaire et limitant les pertes radiatives vers l'extérieur de la cavité. L'ouverture de la cavité doit être placée au niveau du point focal de la parabole réduisant ainsi la taille de l'ouverture. Enfin, des tubes céramiques traversant le corps du réacteur et la couche d'isolant permettent l'injection et l'évacuation des gaz. Un autre tube plus large permet le passage d'une vis sans fin à travers les parois du réacteur pour permettre une injection continue de biomasse directement dans la zone de réaction.

### **IV.1.2 Géométrie et dimensions**

Étant donné l'hydrodynamique complexe mise en jeu dans un réacteur à jet, la géométrie de la cavité est un point clé pour son fonctionnement et plus particulièrement l'angle du fond de la cavité (contacteur). En effet, un angle de contacteur plus large augmente le volume de la cavité et donc le temps de séjour des gaz, mais limite la descente des particules dans le fond du réacteur compromettant ainsi le contactage gaz/solide et favorisant l'accumulation de particules dans la périphérie de la cavité. De plus, l'angle du contacteur est un paramètre décisif pour déterminer la vitesse de gaz nécessaire au jaillissement du gaz au travers du lit de particules (Fane and Mitchell, 1984; Olazar et al., 1994). Étant donné le type de particule utilisé dans ce réacteur, à savoir de petites particules de biomasse (< 2 mm), un angle de 60° fut finalement choisi. Cet angle est celui le plus utilisé dans le cas des réacteurs à jet coniques et la plupart des études retrouvées dans la littérature ont été réalisées avec un angle de cette taille ou proche et plus particulièrement avec cette taille de particule (Epstein and Chandnani, 1987; San José et al., 1996). La Figure 77 présente un plan en coupe du réacteur avec les dimensions finales retenues pour la cavité. Le plan et les dimensions exactes de la totalité du réacteur sont donnés en annexe B de ce manuscrit.

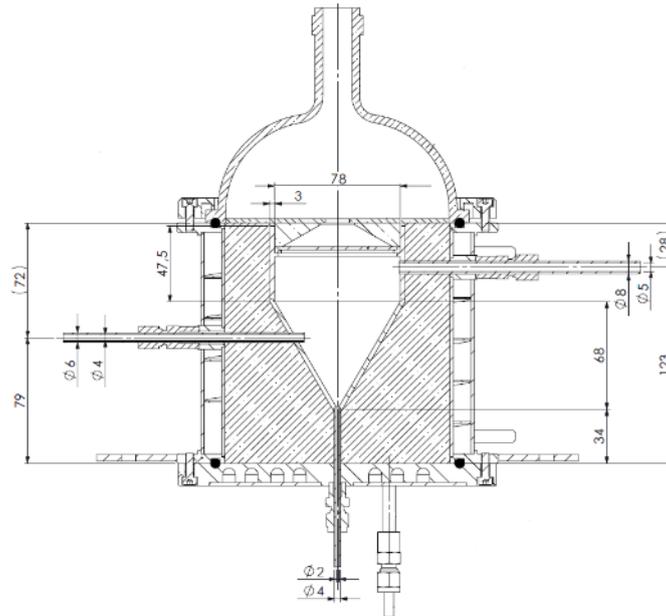


Figure 77 : Plan en coupe du design final du réacteur REACSOL

La cavité du réacteur est donc composée d'une partie supérieure cylindrique de 47,5 mm de haut et de 78 mm de diamètre et d'une partie inférieure conique de 68 mm de haut. Le volume de la zone de réaction est de 0,24 L. Le corps du réacteur a une hauteur totale de 165 mm (295 mm avec hublot) et un diamètre de 198 mm. Ces dimensions et l'épaisseur d'isolant ont été validées grâce à des simulations thermiques préliminaires réalisées sous ANSYS Fluent.

Ce réacteur peut être considéré comme faisant partie des réacteurs à jet 'peu profond', ce qui peut potentiellement avoir un impact sur l'hydrodynamique interne. Il a cependant été établi que les réacteurs à jet peu profond avec un angle de contacteur compris entre 60° et 90° ont une hydrodynamique similaire à celle d'un réacteur plus profond (San José et al., 1996). Ce postulat permet l'estimation d'une vitesse minimum de gaz pour le jet (vitesse de spouting) autour de 1 m/s grâce à la corrélation de Mathur et Gishler (Mathur and Gishler, 1955). Étant donné la nature des particules de biomasse et leurs formes variables la vitesse de spouting est plus difficile à estimer (Cui and Grace, 2008) et des tests à froid ont été conduits pour s'assurer du brassage des particules.

### IV.1.3 Fonctionnement du réacteur

Avant de s'intéresser au choix des matériaux utilisés pour la fabrication du réacteur, il est important de comprendre le fonctionnement du réacteur. Cette partie décrit donc de manière détaillée le fonctionnement du réacteur de façon à expliciter les conditions auxquelles les différentes pièces sont soumises. Le fonctionnement détaillé du reste du banc expérimental sera donné plus tard dans la partie IV.2. La Figure 78 présente un schéma de principe du fonctionnement du réacteur.

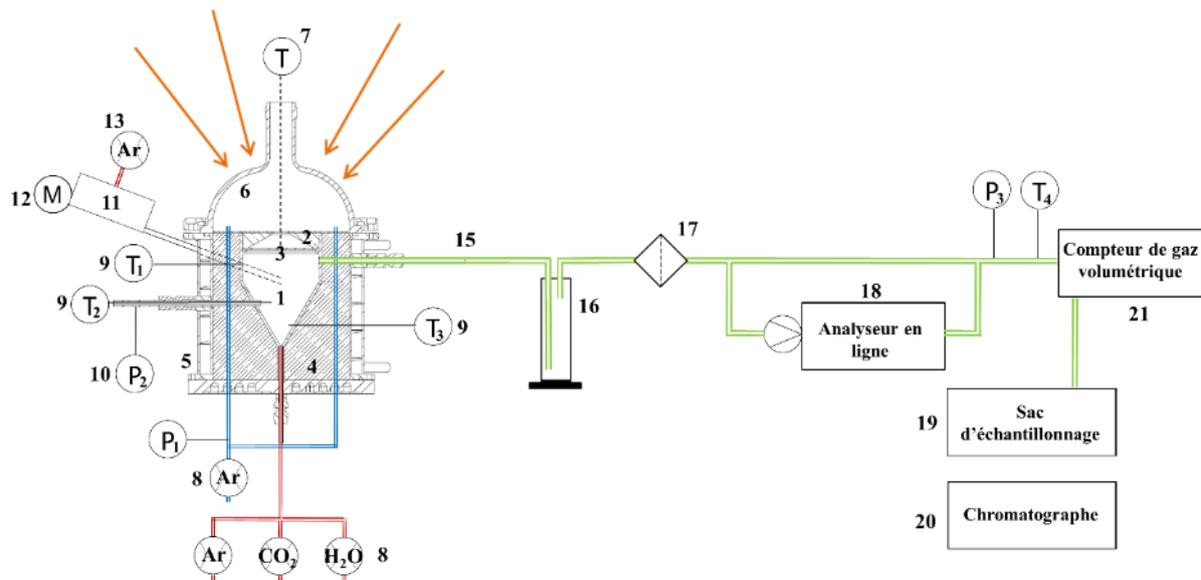


Figure 78 : Schéma de principe du réacteur REACSOL

Le cœur du réacteur est une pièce unique à fond conique (1) surhaussée d'une partie cylindrique par laquelle la biomasse est injectée. Cette cavité en alliage métallique résistante à haute température, ouverte sur la partie supérieure, est coiffée d'une pièce en alumine (2) disposant d'une ouverture de 20 mm de diamètre par laquelle le flux concentré pénètre le réacteur. Cette pièce d'alumine est protégée par une couche de feutre de zircone isolante posée sur la partie supérieure et par un disque en graphite, jouant le rôle d'écran thermique, avec une ouverture de 15 mm au centre recevant directement le rayonnement solaire au plan focal. Entre cette pièce d'alumine et le réacteur peut être disposée une plaque de SiC surhaussée d'une plaque de graphite pour la configuration en chauffage indirect (3). La plaque de graphite absorbe donc le rayonnement solaire et transmet l'énergie ainsi absorbée à la plaque de SiC par conduction qui la réémet sous forme de rayonnement infrarouge dans le réacteur. Dans cette configuration de chauffage indirect, la biomasse ne reçoit donc pas directement le rayonnement solaire concentré contrairement au mode par chauffage direct. Toutes les pièces de la cavité sont isolées grâce à un isolant céramique poreux composé de  $\text{SiO}_2$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4). Le tout est contenu dans une enceinte en inox à double paroi parcourue par un circuit de refroidissement à l'eau (5). Le dessus du réacteur est isolé de l'air extérieur par un hublot en pyrex (6) fixé au corps du réacteur. Il permet le passage du flux solaire et la mesure de la température à l'intérieur du réacteur par le pyromètre à travers une fenêtre en  $\text{CaF}_2$  (7).

Des perçages réalisés à travers les différentes couches du réacteur jusqu'aux parois de la cavité ou jusqu'au hublot permettent l'injection de la biomasse et des gaz (8) à l'intérieur du réacteur ainsi que le passage des thermocouples (9). La pression à l'intérieur du réacteur (10) est mesurée grâce à l'un de ces perçages. La biomasse est injectée depuis une trémie de stockage (volume : 1,15 NL) (11) grâce à une vis sans fin (diamètre 10x14 mm) dont l'extrémité est située au niveau de la couche d'isolant et un moteur à courant continu (12). Il était prévu que l'extrémité de la vis soit plus proche de la cavité mais elle a finalement été reculée pour la protéger des hautes températures. Seul le tube entourant la vis arrive au niveau de la paroi du réacteur et la biomasse finit son parcours à travers ce tube grâce à la poussée exercée par le

reste de la biomasse et par gravité. Un débit d'argon est injecté dans la trémie en utilisant un débitmètre afin d'éviter que les gaz chauds ne remontent le long de la vis (13).

L'injection des oxydants ( $H_2O$  ou  $CO_2$ ) est assurée grâce à un tube fin d'alumine (2x4 mm) dont l'extrémité arrive au fond de la cavité du réacteur (14). Ce débit d'oxydant est doublé d'un débit d'argon permettant le guidage de la vapeur dans le tube et le brassage de la biomasse dans le réacteur. L'extrémité du tube est ensuite prolongée de quelques millimètres dans le réacteur à l'aide d'un second tube d'alumine (1.5x2 mm) enchâssé dans le premier. Les gaz sortent de ce tube avec une vitesse avoisinant 3 m/s (à température ambiante) ce qui est largement supérieur à la vitesse minimum de spouting (environ 1 m/s). Pour éviter que les particules de biomasse ne soient éjectées trop haut vers le hublot du réacteur, un lit de particules de SiC de 1,5 cm de hauteur environ (particules non régulières, diamètre 1 à 2,3 mm) est disposé au fond du réacteur permettant d'amoindrir la vitesse du gaz au centre du réacteur et de répartir le flux gazeux dans la cavité (augmentation du diamètre effectif de passage). Ce lit de particules permet aussi une meilleure absorption du flux solaire dans la cavité, une meilleure inertie thermique du réacteur et protège le tube d'injection des produits solides ou liquides de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse pouvant le boucher. Des tests à froid ont montré que ce lit de particules reste immobile lors de l'injection de gaz dans la cavité et n'entrave pas la formation d'une colonne de gaz plus large, la projection de particules ayant été occasionnellement observée dans cette configuration lors des essais à chauds.

Les gaz produits s'échappent de la cavité du réacteur par un premier tube en alumine (5x8 mm) supportant les hautes températures puis par un tube en inox suivi d'un tube souple en plastique (15). Cette série de tubes sert à refroidir le gaz une première fois afin de ne pas endommager les tubes plastiques en sortie et les analyseurs. Les gaz sont ensuite refroidis une seconde fois et filtrés à l'aide d'un bulleur (16) et de deux filtres (seuil de filtration : 99,99998% des particules de 0,1  $\mu m$ ) (17) pour ensuite passer dans l'analyseur en ligne (NDIR et TCD) (18) donnant la composition du syngaz le parcourant avec une période d'échantillonnage de 3 secondes. Pour les essais de relativement courte durée (< 20 min), les gaz peuvent être stockés dans un sac (80L) (19) afin de les analyser au chromatographe (20) par la suite, permettant ainsi de valider les mesures de l'analyseur. Pour les essais sans sac de gaz, un compteur de gaz (21) était utilisé pour connaître le volume exact de gaz en sortie du réacteur, mais dans la pratique cet appareil n'a pas fonctionné correctement. Pour des essais plus longs le chromatographe est connecté en série pour prélever le gaz de sortie et des analyses sont effectuées toutes les 2 à 3 minutes tout au long de l'essai. L'ensemble des données mesurées par les instruments sont centralisées par un automate Beckhoff permettant leur visualisation en continu et le contrôle des débitmètres gaz et eau.

Pour une meilleure représentation visuelle, la Figure 79 présente deux vues en coupe du réacteur et de ses principaux composants.

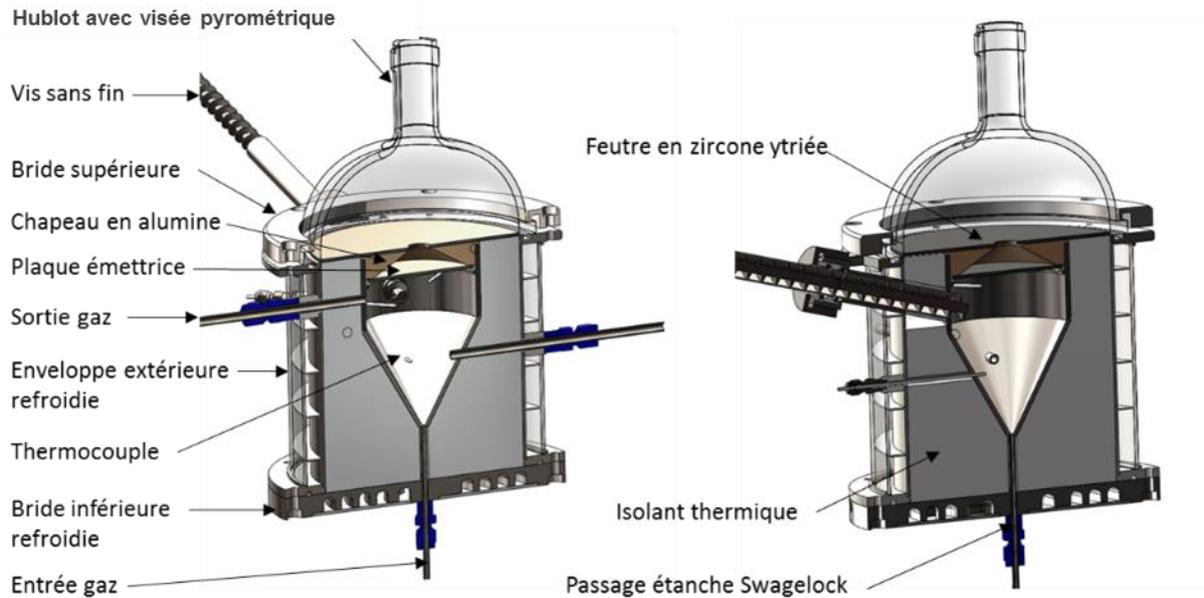


Figure 79 : Vue en coupe du réacteur REACSOL et ses principaux composants

Comme expliqué précédemment, chaque pièce du réacteur est soumise à des conditions de fonctionnement différentes et parfois extrêmes (haute température, atmosphère oxydante...), il convient donc de sélectionner des matériaux adaptés à chacune de ces pièces.

#### IV.1.4 Choix des matériaux

Cette partie du chapitre décrit les différents matériaux utilisés pour la fabrication du réacteur et les raisons de leur sélection. Cette sélection fut réalisée grâce à l'expertise du laboratoire LCA (Laboratoire Conception et Assemblage) du CEA de Grenoble.

##### IV.1.4.1 Cavité

Étant donné la forme très particulière de la cavité, l'utilisation d'une céramique dans ce cas présent n'est pas idéale du fait de la fragilité à l'usinage de ce type de matériaux. Il fut donc décidé de se reporter vers les alliages métalliques plus simples à usiner ou à souder. Cette pièce doit cependant être réalisée dans un alliage supportant les hautes températures (jusqu'à 1400°C) et étant neutre chimiquement afin de ne pas perturber le processus réactionnel.

Le choix final du matériau fut donc porté vers un alliage FeCrAl développé par la société Kanthal et dont la désignation commerciale est APM. Les caractéristiques et la composition de cet alliage sont données dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Composition et caractéristiques de l'alliage Kanthal APM utilisé pour la fabrication de la cavité du réacteur (<http://www.kanthal.com/en/products/trademarks/kanthal-apmt/>.)

Alliage Kanthal	Composition [w%]			Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	Coeff. de dilatation thermique [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Conductivité thermique [W/m.K]	Capacité calorifique massique [kJ/kg.K]	Emissivité
	Fe	Cr	Al					
APM	72,2	22	5,8	7,1	16 (20-1250°C)	35 (1400°C)	0,8 (1400°C)	0,7

Cet alliage contenant de l'aluminium, il peut développer sous atmosphère oxydante une fine couche d'alumine en surface, assurant ainsi une neutralité chimique avec les réactifs. La cavité est visible sur la Figure 80, elle a alors déjà subi un traitement thermique (chauffe progressive jusqu'à 1000°C) lui permettant de développer une couche d'alumine en surface.

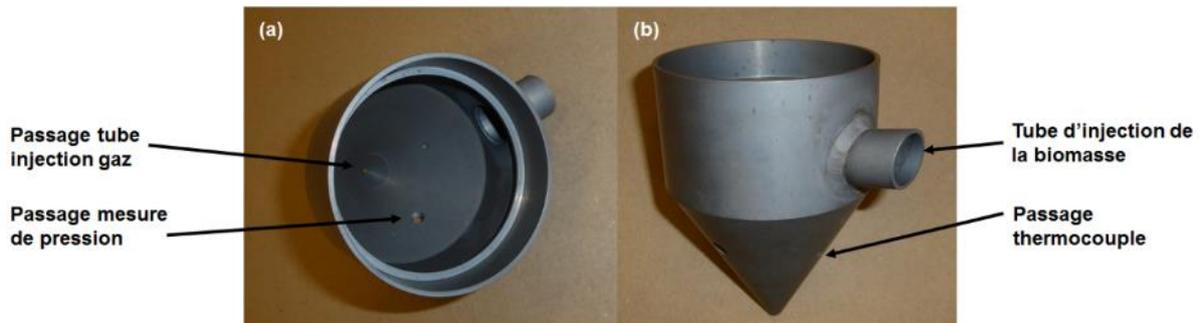


Figure 80 : Cavité du réacteur REACSOL vue de dessus (a) et de profil (b)

#### IV.1.4.2 Plaque émettrice

La plaque émettrice reçoit directement le flux solaire à un niveau de concentration élevé, il est donc nécessaire d'utiliser un matériau résistant aux très hautes températures (2000°C). Il est de plus important que ce matériau ait une forte émissivité pour transmettre le rayonnement absorbé vers les particules à l'intérieur de la cavité. Enfin, cette pièce doit être résistante aux très forts chocs thermiques auxquels elle sera soumise. Pour toutes ces raisons le carbure de silicium (SiC) fut sélectionné comme matériau pour la plaque émettrice. Les propriétés de ce matériau sont données dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Composition et propriétés de la plaque de carbure de silicium

Carbure de silicium	Composition	Température max [°C]	Densité [kg/m <sup>3</sup> ]	Conductivité thermique [W/m.K]
	SiC			20°C
	99,0%	1650	3100	110

Un premier essai de chauffe du réacteur à haute température avec une plaque de ce type a cependant brisé la plaque en morceaux (voir Figure 81). Ce problème est dû à un choc thermique trop fort subi par la plaque.



Figure 81 : Plaque de SiC après le premier essai de mise en chauffe du réacteur en configuration indirecte

Pour remédier à ce problème une seconde plaque en graphite fut apposée sur la plaque de SiC afin d'absorber le rayonnement et le transmettre par conduction à la plaque de SiC. La présence de la plaque de SiC reste nécessaire pour séparer la plaque de graphite des réactifs et particulièrement des gaz oxydants pour éviter qu'elle ne se gazéifie.

Pour limiter les risques de réactions chimiques entre le disque en SiC et l'alliage FeCrAl sur lequel il repose, il fut décidé d'intercaler un matériau inerte, soit une bague en zircone yttrée comme support entre la plaque et la cavité. Les propriétés de ce matériau sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Composition et propriétés de la bague de zircone yttrée

Oxyde de zirconium yttrié	Composition		Température max [°C]	Densité [kg/m <sup>3</sup> ]	Conductivité thermique [W/m.K]		
	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			20°C	500°C	1000°C
	89,5%	10,5%	2200	5920	2	2	2

#### IV.1.4.3 Chapeau

Le chapeau étant soumis aux mêmes contraintes que la plaque émettrice, il fut d'abord envisagé de le réaliser en SiC aussi. Cependant la forme de la pièce en rend la fabrication et l'usinage extrêmement coûteux. Il fut donc décidé de tailler cette pièce en alumine quitte à devoir la remplacer plus souvent. Dans la pratique cette pièce se brisa en deux parties sur le diamètre lors de la première phase de chauffe sans que cela n'affecte le bon fonctionnement du réacteur. Les deux morceaux purent ensuite être réutilisés sans problème pendant toute la campagne d'essais. La Figure 82 montre une photo d'un des chapeaux d'alumine fabriqué, à l'état neuf et le Tableau 17 présente les propriétés du matériau.



Figure 82 : Chapeau d'alumine (à l'envers)

Tableau 17 : Composition et propriétés de l'alumine C799 utilisée pour le chapeau du réacteur

Alumine C799	Composition	Température limite [°C]		Densité [kg/m <sup>3</sup> ]	Conductivité thermique [W/m.K]		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	à l'air		20°C	500°C	1000°C
	99,7%	1850	1750	3900	29	12,1	9,1

Il est possible que la surface supérieure du chapeau reçoive directement le flux concentré au niveau du point focal en cas de mauvais positionnement du réacteur. Pour l'en protéger, un feutre en fibre de zircone stabilisée à l'yttrium d'une épaisseur de 2 mm est disposé sur les parties supérieures du chapeau et de l'isolant autour. Une plaque de graphite de la même épaisseur est ajoutée en protection supplémentaire sur le dessus du chapeau.

#### IV.1.4.4 Double enveloppe, brides et vis sans fin

Le matériau choisi pour le corps du réacteur (enveloppe et bride) est un acier inoxydable austénitique de type 304L qui est un matériau standard. Il est également facilement soudable par TIG ce qui facilite grandement la réalisation de la double enveloppe. La Figure 83 montre le corps du réacteur finalisé ainsi que les différents perçages réalisés au travers des parois.



Figure 83 : Corps du réacteur avec bride inférieure

Pour des raisons de facilité d'usinage, la vis sans fin et le tube d'injection de la biomasse sont eux aussi réalisées en acier inoxydable.

#### IV.1.4.5 Hublot et fenêtre pyromètre

Le hublot du réacteur est réalisé en verre borosilicate (Pyrex) ce qui lui assure une certaine résistance à la chaleur. En effet, bien que le hublot soit transparent dans le visible et donc n'absorbe pas le rayonnement solaire, la proximité de pièces chaudes et le dépôt éventuel de particules sur sa surface peuvent le faire chauffer.

Le sommet du hublot est fermé par une petite fenêtre optique plate (épaisseur 3 mm) permettant à un pyromètre de mesurer la température à l'intérieur du réacteur. Cette fenêtre est réalisée en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) avec une transmissivité élevée dans l'infrarouge (>95%), ce qui limite les perturbations optiques pour les mesures du pyromètre.

#### IV.1.4.6 Isolant thermique

Afin de limiter les pertes thermiques du réacteur, une céramique poreuse usinable composée à 35% de  $\text{SiO}_2$  et 65% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pouvant être employée jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  est utilisée. Cette céramique servira de support à la cavité en  $\text{FeCrAl}$  afin d'éviter tout affaissement par fluage lors de son fonctionnement à haute température. Cette céramique se présente sous forme de blocs qui sont taillés et collés entre eux grâce à un adhésif haute température (FiberPlast C 1800 D, SCHUPP®) pour obtenir la forme désirée. Les propriétés du matériau utilisé sont données dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Composition et caractéristiques de la céramique UltraBoard 1600/400 utilisée pour l'isolation du réacteur

UltraBoard 1600/400	Composition		Température de classification [ $^\circ\text{C}$ ]		Densité [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	Conductivité thermique [ $\text{W}/\text{mK}$ ]		Retrait linéaire (24h) [%]	
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Courte durée	Longue durée		$800^\circ\text{C}$	$1200^\circ\text{C}$	$1500^\circ\text{C}$	$1600^\circ\text{C}$
	35%	65%	1600	1480	400	0,15	0,22	0	0,5

#### IV.1.4.7 Tubes d'entrée et de sortie de gaz.

Les tubes d'entrée et de sortie des gaz sont réalisés en alumine. Ceci leur permet de résister aux hautes températures et évite ainsi toute déformation due aux variations de température. Le matériau utilisé est le même que pour le chapeau du réacteur présenté en IV.1.4.3.

## IV.2 Dispositif expérimental REACSOL

Cette partie du chapitre décrit avec précision l'ensemble du dispositif expérimental lié au réacteur REACSOL. Il y est question du fonctionnement détaillé du réacteur et de tous les appareils et instruments de mesure utilisés lors de la campagne expérimentale. Le montage complet du banc expérimental est présenté sur la Figure 84 et le réacteur en détail sur la Figure 85.



Figure 84 : Montage complet du banc d'expérimentation REACSOL

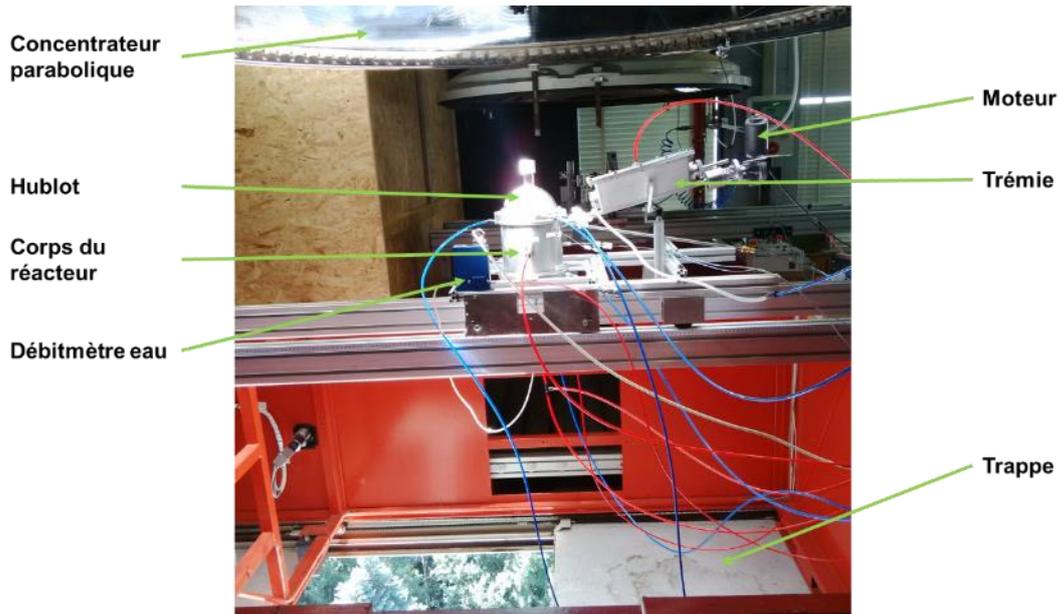


Figure 85: Réacteur REACSOL lors de la phase de chauffe. Tubes bleus : eau pour circuit de refroidissement ; Tubes rouges : Injection gaz et eau (oxydant)

#### IV.2.1 Différents types de charge

Lors de cette campagne expérimentale, quatre charges différentes ont été injectées dans le réacteur. Ces biomasses sont issues d'essences de bois différentes et broyées à des granulométries différentes. Toutes les informations sur ces types de biomasses sont données dans le Tableau 19. Il est à noter que la composition est donnée pour une biomasse sèche (humidité non incluse).

Tableau 19 : Propriétés et composition des biomasses injectées dans le réacteur REACSOL

	Essence bois	Composition						Humidité (w%)	PCI (MJ/kg)	Taille moyenne particule (mm)
		C (w%)	H (w%)	O (w%)	N (w%)	S (w%)	Cendres (w%)			
Type A	hêtre	48,3	6,7	44,4	0,11	<0.1%	0,46	8,9	18,29	1
Type B	mélange résineux	52,3	7,2	40,1	0,09	<0.1%	0,28	9,2	17,4	2
Type C	mélange résineux	49,9	7,1	42,4	0,12	<0.1%	0,46	7,3	17,66	0,55
Type D	hêtre	52,8	7,1	40,7	0,14	<0.1%	0,29	9,3	18,3	0,3

Les granulométries des particules ont été obtenues par tamisage sauf dans le cas du type D pour lequel la valeur a été déterminée grâce à un granulomètre de type FT4. Le tamisage permet d'obtenir des informations supplémentaires pour chaque biomasse : Type A :  $D_{75} = 1,2$  mm ; Type B :  $D_{95} = 2,5$  mm ; Type C :  $D_{90} = 0,63$  mm. Pour les biomasses de type B et C, le mélange résineux désigne un mélange de plusieurs espèces de bois résineux tels que le pin et l'épicéa. La composition exacte du mélange par espèce n'est cependant pas connue. Pour obtenir le taux d'humidité de ces biomasses, les particules sont séchées à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit et le taux d'humidité est déterminé en fonction de la perte de masse de l'échantillon. La composition exacte est déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire (Elementar Vario EL Cube). Bien que les compositions des biomasses soient différentes, elles restent très similaires les unes aux autres. Il est à noter que la biomasse de type D est la même que celle employée

pour les essais PYRATES du chapitre 2 et les expériences dans le réacteur tubulaire du chapitre 3. En revanche, lors de la plupart des essais présentés par la suite, la biomasse utilisée est la biomasse de type A qui peut être décrite par la formule approchée suivante :  $C_6H_{10}O_{4,14}$ . Cette biomasse fut sélectionnée comme référence en raison de sa plus grande facilité d'injection.

## IV.2.2 Injection des réactifs

### IV.2.2.1 Injection de la biomasse

Le débit de biomasse injecté dans le réacteur dépendant de la vitesse de rotation du moteur faisant tourner la vis sans fin, des courbes d'étalonnages furent établies afin de contrôler au mieux le débit de biomasse injecté. Ces courbes d'étalonnage sont présentées en Figure 86. Pour réaliser ces courbes, le débit de biomasse fut mesuré directement en sortie de la trémie et à froid. Le diamètre de l'âme de la vis est de 10 mm et celui au niveau de la cannelure est de 14 mm, de sorte que la vis s'insère parfaitement dans le tube de guidage. Dans la pratique, il semble que les débits ainsi mesurés sont légèrement plus faibles une fois la trémie raccordée au réacteur chaud. Ainsi les débits de biomasse dont il sera question dans ce chapitre seront les débits théoriques d'injection établis avec ces courbes d'étalonnage et non les débits réels. Le débit réel instantané n'est estimable qu'à posteriori, en observant les courbes de production de gaz. Cependant le débit total injecté est lui parfaitement maîtrisé puisque seule la quantité désirée de biomasse est chargée dans la trémie avant chaque essai. Une seconde vis sans fin (diamètre 8x14 mm) fut aussi utilisée pour les particules plus grosses mais aucune courbe d'étalonnage ne fut réalisée.

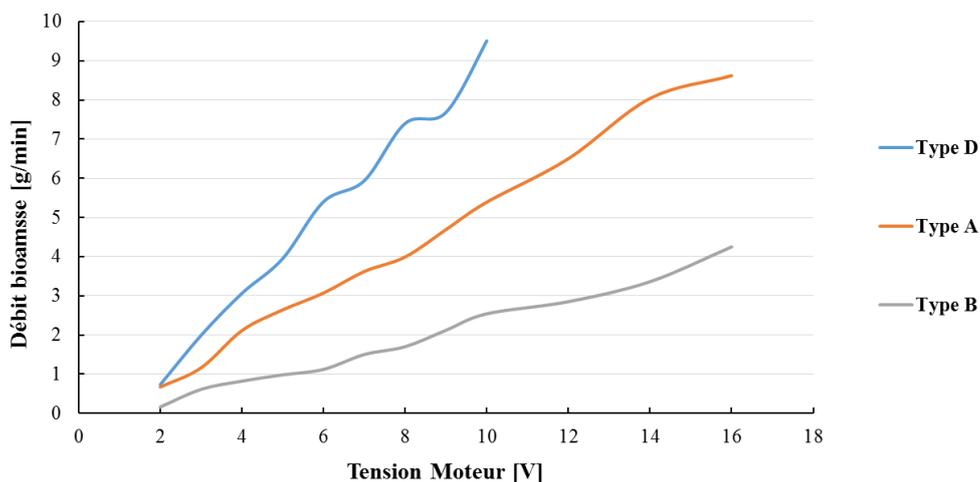


Figure 86 : Courbes d'étalonnage du moteur d'injection de la biomasse

La vitesse de rotation du moteur est proportionnelle à la tension d'alimentation, sauf aux plus basses tensions, et atteint 240 tr/min à 24 V.

Un problème survenu lors de cette campagne expérimentale fut le manque de couple du moteur (Doga IP53 111.9039.30.00, 0-24 V, limité à un couple nominal de 1.5 Nm) provoquant parfois des blocages de la vis sans fin lors des essais à chaud sans qu'il ne soit possible de la faire redémarrer. C'est aussi pourquoi le moteur n'a pas pu être utilisé à des tensions inférieures à 3V ou 4V, selon la biomasse, lorsque la trémie était reliée au réacteur. Pour les premiers essais, le débit de référence fut fixé à 2 g/min, ce qui correspond à une tension au moteur de 4V dans le cas de la biomasse la plus utilisée, à savoir le type A. Il ne fut donc pas possible de tester le fonctionnement du réacteur à des débits de biomasse inférieurs et la quasi-totalité des essais furent réalisés avec un débit de biomasse de 2 g/min.

### *IV.2.2.2 Injection des gaz*

Plusieurs injections de gaz sont réalisées à différents points du réacteur. Deux perçages sont réalisés dans le fond du réacteur grâce à deux tubes d'inox traversant le fond du réacteur et l'isolant de chaque côté de la cavité afin d'injecter de l'argon directement dans le hublot. L'argon ainsi injecté passe alors à travers l'ouverture de la cavité pour finalement s'échapper par la sortie du réacteur avec les gaz issus de la réaction. Cette mesure permet d'empêcher les particules de biomasse de remonter depuis la cavité vers le hublot, ce qui risquerait de le salir et l'endommager.

Concernant la cavité, l'injection des gaz (Ar, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) se fait grâce à un unique tube d'alumine de diamètre 2x4 mm au bout duquel est fixé un autre tube d'alumine de diamètre 1x2 mm permettant l'insertion dans la cavité. Le mélange des différents gaz est effectué avant l'injection à l'intérieur de ce tube. Ar et CO<sub>2</sub> sont injectés directement dans le tube d'alumine tandis que l'eau est injectée grâce à un tube capillaire en inox inséré à l'intérieur du tube d'alumine. L'eau se vaporise dans le capillaire en approchant de la chambre de réaction puis est guidée vers la cavité grâce au flux d'argon ascendant. Ce système évite que de la vapeur d'eau ne se condense dans les tubes d'alimentation permettant ainsi un meilleur contrôle du débit injecté dans la cavité. L'eau sortant de ce tube capillaire est alors guidée grâce au flux des autres gaz vers la cavité. L'insertion des gaz et du tube capillaire dans le tube d'alumine et l'étanchéité de ce système sont assurés grâce à un raccord Swagelock. Le montage complet de ces tubes est représenté sur la Figure 87 avec un schéma en coupe des tubes d'injection.

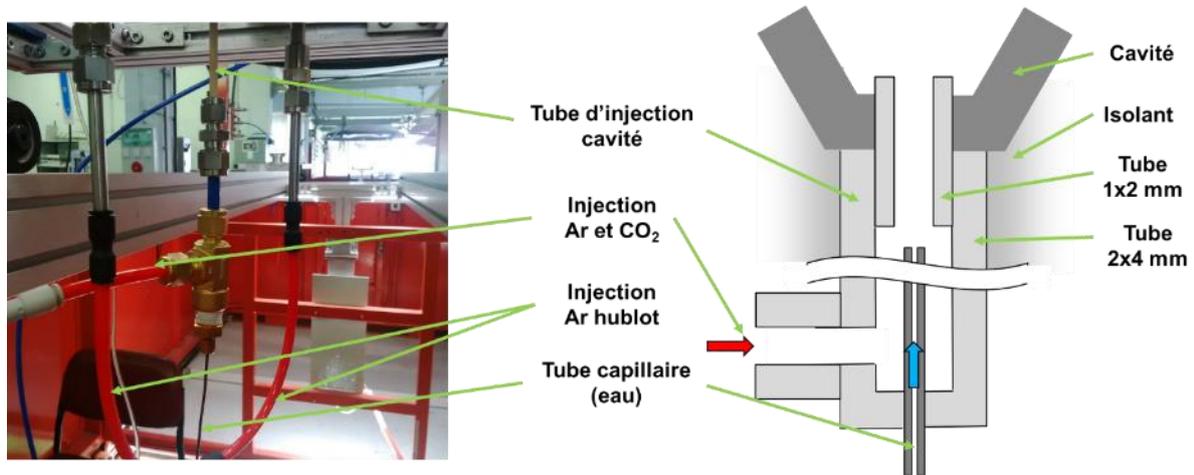


Figure 87 : Système d'injection des gaz dans la cavité et le hublot

Une dernière injection d'argon est effectuée dans la trémie afin d'éviter que les gaz chauds de la cavité ne remontent le long de la vis d'injection de la biomasse, ce qui permet d'éviter la réaction dans la vis avant l'injection de biomasse dans la cavité.

### IV.2.3 Apport de chaleur et refroidissement

Le rayonnement solaire est tout d'abord capté par un héliostat situé 30 m sous le réacteur, lui même placé au 6<sup>e</sup> étage du bâtiment du four solaire du laboratoire CNRS-PROMES. Cet héliostat réfléchit le rayonnement solaire verticalement vers un miroir parabolique de 2 m de diamètre. Ce miroir permet de concentrer le rayonnement solaire jusqu'à plus de 10 000 fois atteignant ainsi une densité de flux supérieur à 10 MW/m<sup>2</sup> au point focal de la parabole. Les réflectivités de l'héliostat et du miroir parabolique sont estimées à 0,9 et 0,95 respectivement. Le dispositif est présenté sur la Figure 88.

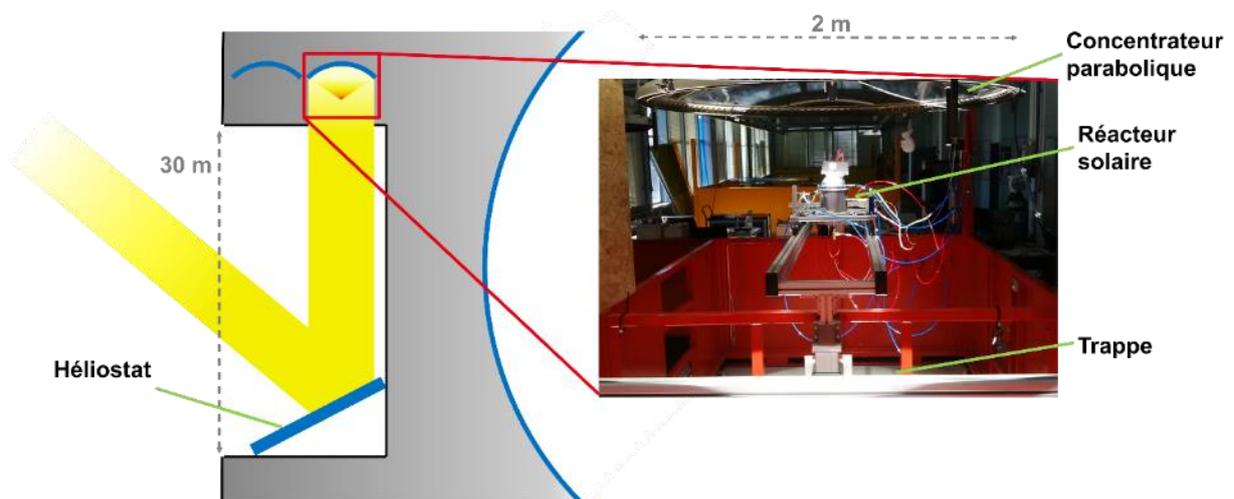


Figure 88 : Dispositif de gestion du flux solaire au laboratoire CNRS-PROMES

La répartition de la densité de flux au niveau du plan focal de la parabole est présentée sur la Figure 89. La puissance totale disponible à la tâche focale (~20 mm de diamètre) est de 2,2 kW thermique pour un DNI de 1 kW/m<sup>2</sup>.

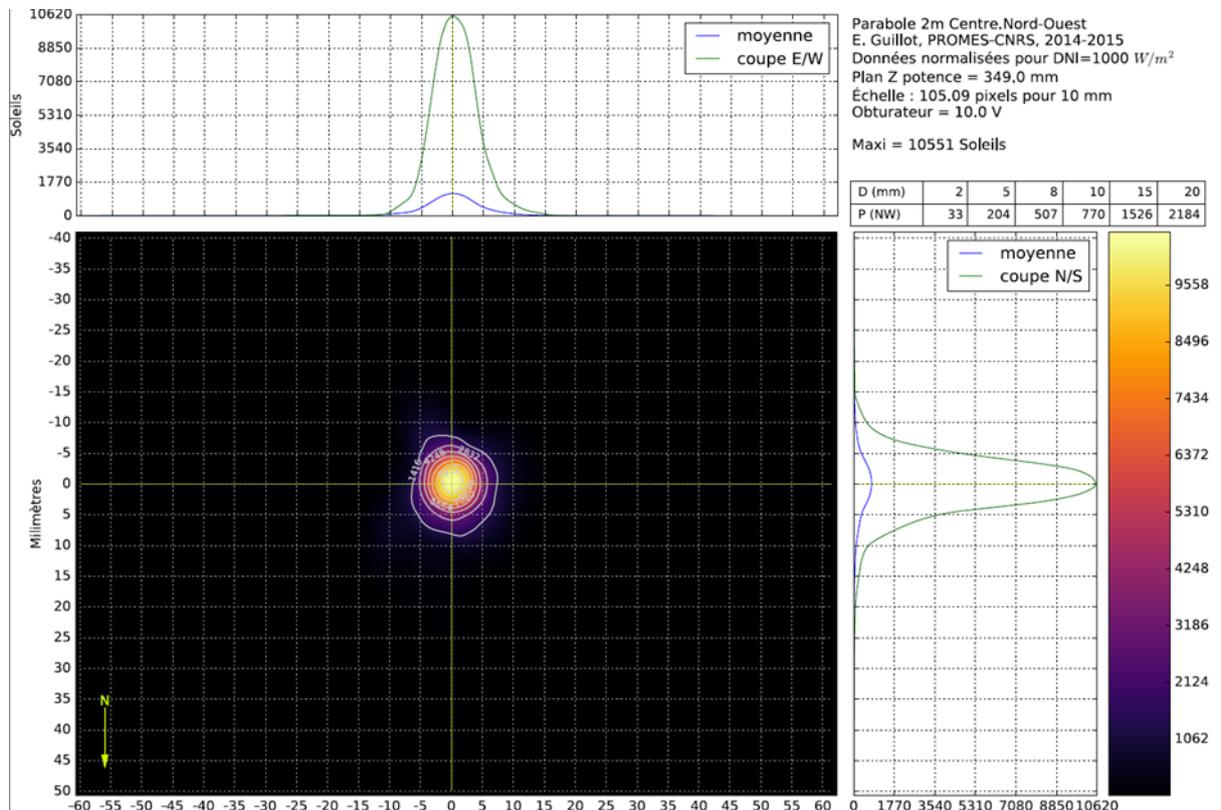


Figure 89 : Densité de flux au point focal du concentrateur parabolique pour une densité de flux incidente (Direct Normal Irradiation, DNI) de 1 kW/m<sup>2</sup>

Le réacteur est placé sous ce miroir parabolique de façon à ce que le point focal soit situé au niveau de l'ouverture dans la pièce graphite recouvrant le chapeau d'alumine et la cavité du réacteur. Cette pièce de graphite sert d'écran thermique protégeant le chapeau d'alumine et permet de limiter les pertes thermiques par rayonnement du réacteur tout en maximisant le flux reçu par la cavité. L'ouverture de la plaque de graphite étant de 15 mm, la puissance absorbée par la cavité à travers cette ouverture placée au foyer est d'environ 1,5 kW, correspondant donc à la puissance du réacteur. Une ouverture plus large permettrait de faire entrer un flux plus important dans le réacteur mais augmenterait les pertes par réémission à travers l'ouverture.

Le refroidissement du réacteur est assuré par des circuits de refroidissement à l'eau circulant dans la double paroi du corps du réacteur en inox. Un premier circuit se trouve dans la paroi servant de fond au réacteur. L'eau sortant de ce circuit étant peu réchauffée, elle est réinjectée dans la paroi cylindrique faisant le tour du réacteur. Ce deuxième morceau de circuit est en forme de colimaçon faisant le tour du réacteur plusieurs fois en transportant l'eau du bas vers le haut du réacteur. La Figure 90 montre des photos du corps du réacteur en phase d'assemblage sur lesquelles il est possible de voir les circuits de refroidissement.



Figure 90 : Corps du réacteur et ses circuits de refroidissement

Un second circuit de refroidissement est situé dans la couronne en inox servant à maintenir le hublot en place sur le corps du réacteur. Ce circuit est très important du fait que cette pièce, étant à cheval sur le hublot, reçoit une partie du flux solaire. Ainsi, il protège le joint torique d'étanchéité. Un troisième circuit de refroidissement en extérieur du réacteur fut rajouté pour protéger certaines pièces. Il prend la forme d'un tube souple en plastique enroulé autour des pièces à protéger et parcouru par un débit d'eau. Les trois pièces protégées de la sorte sont : le raccord entre la sortie du réacteur et le tube d'alumine de sortie (olives téflon), le raccord entre ce même tube d'alumine et le tube en inox qui le suit ainsi que la pièce assurant la fixation de la trémie au corps du réacteur (contenant des joints toriques).

## IV.2.4 Métrologie

### IV.2.4.1 Mesures de température

Un premier thermocouple de type B (Pt-Rh, précision 0,25% de la mesure) est inséré horizontalement dans la cavité du réacteur à 40 mm du fond du réacteur (Fig. 9,  $T_3$ ). Un perçage est effectué à travers la paroi refroidie, l'isolant et la cavité du réacteur de façon à ce que l'extrémité du thermocouple dépasse d'un centimètre dans la cavité. Cette extrémité est protégée par une gaine en alumine. Ce thermocouple  $T_3$  sert de référence pour la mesure de la température dans le réacteur. Un second thermocouple de type B est inséré dans le tube permettant la mesure de la pression à l'intérieur du réacteur (Figure 78,  $T_2$ ) et ressort dans la cavité à 45 mm au-dessus du fond dépassant de la paroi d'environ 1 cm. De la même façon que le précédent, ce thermocouple est protégé par une gaine en alumine et permet de valider les mesures du premier thermocouple. Un troisième thermocouple de type B inséré horizontalement mesure la température au contact de la cavité à 66 mm du fond de celle-ci ( $T_1$ ). Ces thermocouples ont une gamme de mesure comprise entre 200°C et 1500°C.

Un pyromètre (Impac, opérant à 4.8-5.5  $\mu\text{m}$  dans une bande d'absorption de l'eau) est aussi utilisé pour mesurer la température de la plaque émettrice en SiC. Lorsque le réacteur fonctionne en mode de chauffage direct, le pyromètre mesure la température des particules de SiC au fond du réacteur. Ce pyromètre est 'solar-blind', ses mesures ne sont donc pas affectées par le flux solaire. Sa plage de mesure est comprise entre 500°C et 2500°C avec une précision de  $\pm 0,6^\circ\text{C}$ .

Enfin un dernier thermocouple de type J (Fe-NiCu, précision 0,4 % de la mesure) mesure la température des gaz lors de leur arrivée dans le compteur de gaz afin de pouvoir recalculer précisément le débit de gaz en sortie.

### ***IV.2.4.2 Mesures de pression***

Trois capteurs de pression sont disposés à différents points du parcours des gaz. Le premier mesure la pression sous le hublot du réacteur (Figure 78,  $P_1$ ). Cette valeur mesurée est très importante car une surpression trop importante dans le hublot pourrait l'endommager. Le second capteur mesure la pression à l'intérieur de la cavité et est doté d'un afficheur digital de façon à pouvoir visualiser facilement la pression lors des expérimentations (Figure 78,  $P_2$ ). Enfin, le dernier capteur mesure la pression avant l'entrée du compteur de gaz et sert de référence pour les calculs du compteur (Figure 78,  $P_3$ ). Ces trois capteurs sont des modèles E-10 de chez WIKA avec une plage de mesure comprise entre 0 et 2 bars absolus et une précision de 0,5% de la pleine échelle.

### ***IV.2.4.3 Débits de gaz et d'eau***

Les injections d'argon et de  $\text{CO}_2$  sont réalisées à l'aide de quatre débitmètres massiques Brooks SLA5850S (échelle : 0-5 NL/min, précision:  $\pm 0.2\%$  de la pleine échelle). Concernant l'eau, celle-ci est injectée sous forme liquide dans le capillaire grâce à un débitmètre massique (échelle : 0-30 g/h, précision :  $\pm 1\%$  de la pleine échelle). En sortie du réacteur, un compteur volumétrique à tambour (Ritter TG20, échelle 40-2800 NL/h, précision  $\pm 0,5\%$ ) mesure le débit volumétrique de gaz. Ce compteur est doté d'un thermocouple type J (Fe-NiCu) et reçoit les données d'un capteur de pression (voir IV.2.4.2) pour recalculer le débit mesuré en conditions normales.

### ***IV.2.4.4 Analyses des gaz***

L'analyse des gaz se fait en continu grâce à un analyseur en ligne (GEIT GAS 3100 SYNGAS) donnant en temps réel les proportions de  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et hydrocarbures ( $\text{C}_n\text{H}_m$ , principalement  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) dans les gaz de sortie. Cet analyseur est le même que celui présenté dans le chapitre 3 pour les tests sur le réacteur tubulaire. La mesure des CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_n\text{H}_m$  (détecteur calibré sur  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) se fait par des détecteurs infrarouges non dispersifs à double faisceau (NDIR) et celle du  $\text{H}_2$  par un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Pour rappel les gammes de mesure sélectionnées sont 0-20% pour CO et  $\text{H}_2$  et 0-10% pour  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Les cellules de mesure ont une précision de 2% de la pleine échelle. A la différence de la

campagne expérimentale précédente, une quantité d'argon importante est injectée dans le réacteur lors de tous les essais (le gaz de protection du hublot et de la trémie étant mélangés au gaz issu de la réaction en sortie), ainsi le taux de CO<sub>2</sub> ne dépasse jamais le maximum de la gamme de mesure permettant ainsi de réaliser des bilans de matière lorsque le CO<sub>2</sub> est utilisé comme oxydant. Cet analyseur est branché en parallèle du circuit de sortie des gaz après les systèmes de filtration, il dispose d'une pompe interne lui permettant de prélever en continu une partie des gaz de sortie (~1 NL/min) pour les analyser. Il est étalonné pour un gaz vecteur de type azote.

Il est aussi possible de stocker tous les gaz produits lors d'un essai dans un sac de prélèvement prévu à cet effet. Le contenu du sac peut ensuite être analysé de manière plus précise à l'aide d'un chromatographe (GC, Varian CP49000) équipé de deux colonnes (MolSieve 5 A PLOT pour H<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub> et PoraPLOT U pour CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures légers, précision: ± 1% de la mesure) et de détecteurs TCD. Le gaz vecteur est l'argon comme le gaz de fond utilisé dans les expériences, éliminant ainsi les effets de matrice. L'utilisation de ce chromatographe permet notamment des résultats beaucoup plus précis que l'analyseur en ligne concernant les hydrocarbures légers (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Lors des essais de longue durée pour lesquels le volume du sac n'est pas suffisant pour stocker l'ensemble sortant du réacteur, le chromatographe est connecté en sortie de l'analyseur en ligne et un prélèvement d'une partie du débit de sortie permet une mesure de la composition des gaz toutes les deux minutes environ.

### **IV.3 Protocole expérimental**

#### **IV.3.1 Préparation**

Avant le montage du réacteur, certaines pièces sont pesées une première fois. Ces pesées concernent les tubes de sortie du réacteur, les appareils de filtration du syngaz ainsi que les tubes les reliant. La biomasse est elle aussi pesée puis placée dans la trémie qui est ensuite fixée au corps du réacteur. Le tube de sortie de la trémie pouvant coulisser vers l'intérieur du réacteur, il est important de le placer correctement de façon à ce que sa sortie soit le plus proche possible de la chambre de réaction sans pour autant être dedans sous peine de l'endommager lors de la chauffe. La trémie est ensuite fermée hermétiquement et reliée à un débitmètre d'argon. Une fois que le hublot est fixé sur le dessus du réacteur, la seule sortie pour le gaz est la sortie du réacteur. De l'argon est injecté dans la trémie (1 NL/min), la chambre de réaction et le hublot (2 NL/min) afin de chasser l'air. Une pompe à vide est utilisée pour faciliter l'évacuation de l'air résiduel et faire des tests d'étanchéité. Ces tests permettent aussi de s'assurer que les gaz circulent sans qu'il n'y ait de surpression dans le réacteur dû au bouchage d'un filtre ou autre. Ces débits d'argon seront conservés pendant toute la durée de l'essai. Une fois les tests préliminaires finis, l'eau est injectée dans les différents circuits de refroidissement avant d'ouvrir la trappe de l'héliostat.

### IV.3.2 Mise en température

La trappe séparant le réacteur de l'héliostat est ouverte progressivement afin d'éviter un trop grand gradient de température ou un choc thermique dans le réacteur. Le niveau d'ouverture final de la trappe est ajusté à chaque essai en fonction du DNI et du niveau de température désiré. La Figure 91 montre cette phase de montée en température pour un essai réalisé à 1400°C sans plaque émettrice. On constate que le chauffage du réacteur est réalisé en une heure environ. Pour atteindre cette température lors de cet essai, une ouverture complète de la trappe fut nécessaire avec un DNI stable autour de 980 W/m<sup>2</sup>.

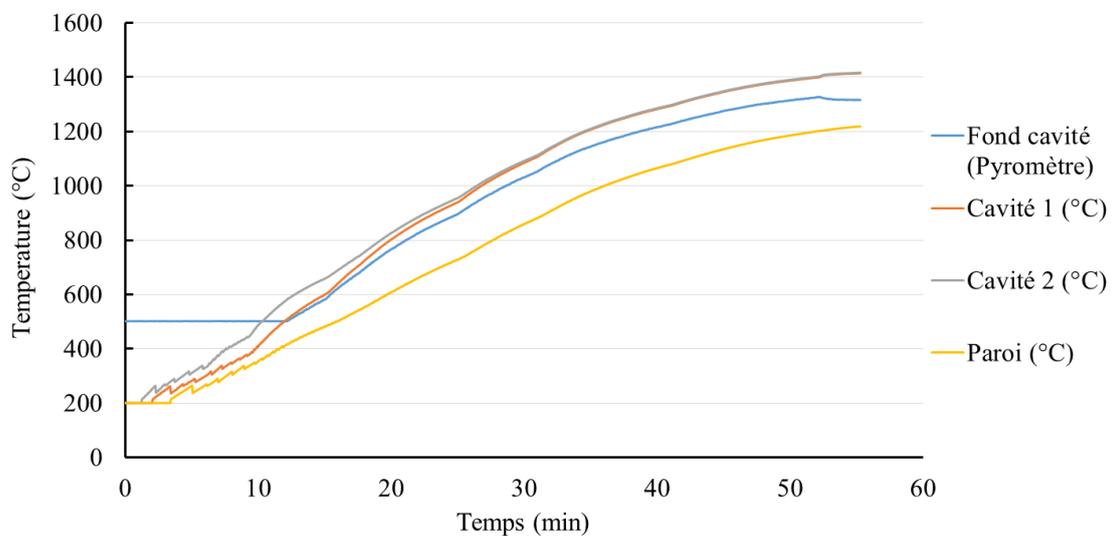


Figure 91 : Montée en température du réacteur en ensoleillement direct. Correspondance Figure 78 : Pyromètre : (7) ; Cavité 1 : (9) T<sub>2</sub> ; Cavité 2 : (9) T<sub>3</sub> ; Paroi : (9) T<sub>1</sub>

La gamme de mesure du pyromètre démarrant à 500°C et celle des thermocouples à 200°C, les températures en dessous de ces niveaux au début de la phase de chauffe ne sont pas connues. En l'absence de plaque émettrice, le pyromètre donne une valeur de la température du lit de particules de SiC au fond du réacteur (une émissivité de 1 est considérée pour la mesure). Concernant les valeurs mesurées par les thermocouples, malgré un départ différé, les mesures de température dans la cavité deviennent homogènes après 20 min. Un différentiel de 200°C est toujours présent entre la cavité et la paroi extérieure du réacteur.

Dans le cas d'un chauffage direct, les valeurs données par le pyromètre et les thermocouples dans la cavité du réacteur sont similaires. Ce n'est plus le cas avec un chauffage indirect, le pyromètre mesurant non plus la température à l'intérieur de la cavité mais celle en surface de la plaque graphite recevant le flux solaire. La Figure 92 présente l'évolution des températures mesurées lors d'une phase de chauffe en ensoleillement indirect. Dans ce cas une ouverture complète de la trappe fut nécessaire avec un DNI stable autour de 1050 W/m<sup>2</sup>.

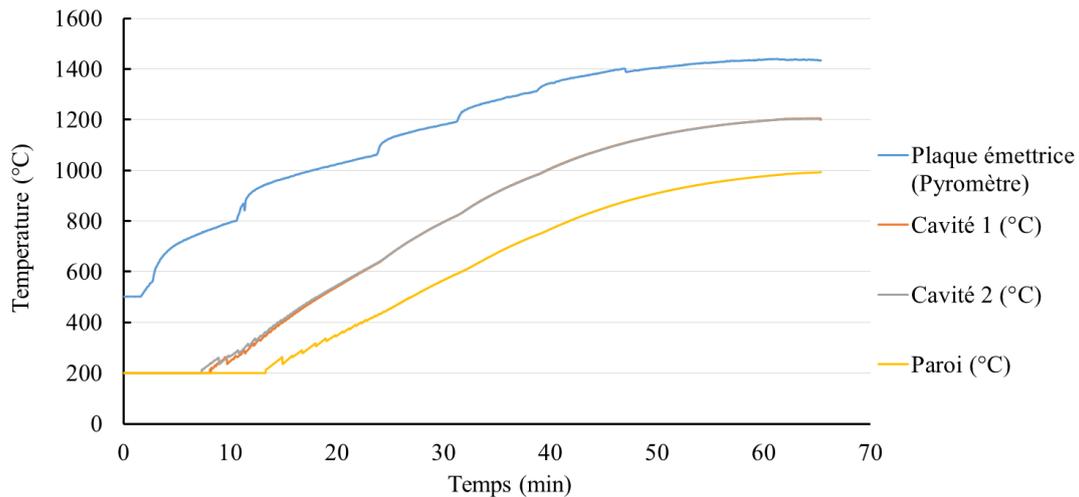


Figure 92 : Montée en température du réacteur en ensoleillement indirect. Correspondance Figure 78 : Pyromètre : (7) ; Cavité 1 : (9)  $T_2$  ; Cavité 2 : (9)  $T_3$  ; Paroi : (9)  $T_1$

Il faut une heure pour monter la température de la cavité à 1200°C dans le cas d'un ensoleillement indirect alors que 35 minutes suffisent avec un ensoleillement direct. En revanche la température de la plaque monte très rapidement puisqu'elle reçoit un flux solaire encore très concentré. La courbe de température mesurée par le pyromètre montre d'ailleurs des phases de montée brusques, ces phases correspondent aux phases d'ouverture progressive de la trappe. Il est donc important de ne pas ouvrir la trappe trop rapidement pour éviter un choc thermique et un gradient de température trop important au niveau de la plaque, gradient susceptible de briser la plaque SiC, bien qu'avec l'ajout de la plaque de graphite, ce risque soit réduit. Concernant la température de la paroi externe dans la partie supérieure de la cavité, elle présente toujours une différence de 200°C avec celle de la cavité même lorsque celle-ci ne monte que jusqu'à 1200°C. Ceci est lié aux pertes induites par l'écoulement gazeux provenant du hublot refroidissant la partie supérieure de la cavité et par la conduction à travers l'isolant.

Les deux figures présentées (Figure 91 et Figure 92) montrent les températures maximales atteignables dans le réacteur avec balayage de gaz pour y réaliser des essais. Il est possible d'atteindre des températures légèrement plus élevées dans le réacteur dans le cas d'un ensoleillement direct lors d'une journée à fort DNI et avec des miroirs très propres, cependant le matériau de la cavité n'est pas capable de supporter en continu des températures supérieures à celles présentées ici.

### IV.3.3 Conduite et fin des essais

Un peu avant que le réacteur n'atteigne la température désirée, l'oxydant est injecté dans le réacteur et l'injection de biomasse peut démarrer une fois que la température est stabilisée. L'injection de la biomasse induisant une chute de la température, le réacteur est chauffé au préalable à une température 30 à 50 °C supérieure à celle désirée. Une fois l'injection de biomasse commencée, la pression et la température du réacteur ainsi que les concentrations de gaz mesurées par l'analyseur en ligne sont constamment surveillées afin de s'assurer du bon déroulement de l'essai et des ajustements sont réalisés si nécessaire. Une attention particulière fut portée au moteur de la vis sans fin durant tous les essais. Il n'était en effet pas rare que celui-ci se bloque complètement du fait de son manque de couple (valeur nominale 1,5 Nm).

La Figure 93 présente l'évolution de la fraction molaire de chaque gaz en sortie du réacteur, sauf l'argon, au cours d'un essai. En l'occurrence il s'agit d'un essai de gazéification à l'eau (vapogazéification) effectué à 1300°C avec un débit d'eau de 500 mg/min au cours duquel 10g de biomasse type A sont injectés à un débit théorique d'environ 2 g/min. Les courbes des fractions molaires des gaz montrent que l'injection de biomasse est relativement stable pendant 7 min puis décroît rapidement, ceci indique que le débit réel est plus faible puisque la totalité de la charge aurait dû passer en 5 min au débit théorique.

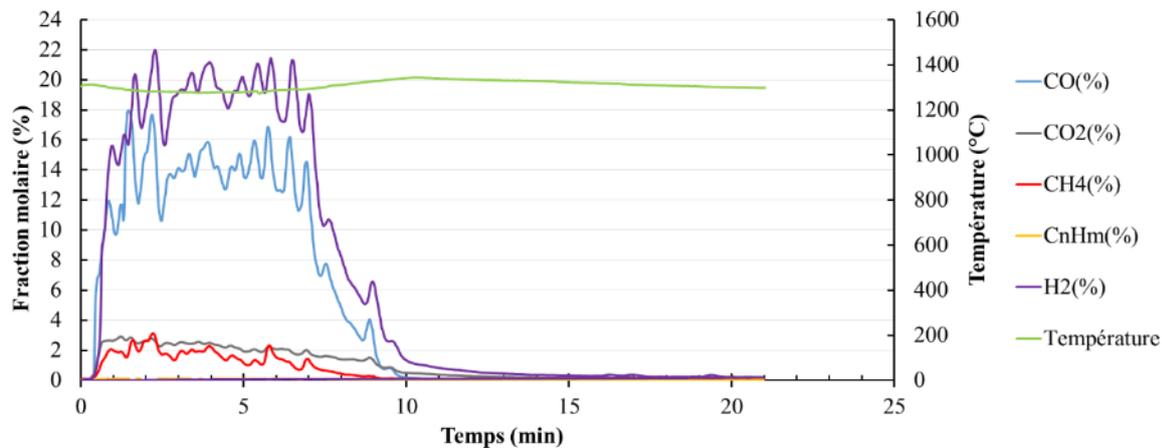


Figure 93: Évolution de la fraction molaire des principaux gaz produits lors d'un essai de vapogazéification à 1300°C.

On perçoit clairement sur ce graphique les pics et les creux des courbes de production de gaz provoqués par l'instabilité de l'injection de la biomasse. En effet, une faible variation de débit de solide injecté peut induire une forte variation dans la concentration des gaz produits du fait de la dilution. Ce phénomène se produit lors de chaque essai et s'amplifie si le moteur rencontre des difficultés à tourner.

Une fois l'injection de biomasse terminée, l'essai est prolongé jusqu'à ce que les concentrations de syngaz mesurées par l'analyseur en ligne soient suffisamment faibles pour être négligées (<0,1%). Lorsque c'est le cas, la trappe est fermée et le débit d'oxydant arrêté. Le réacteur est alors laissé au repos tout en conservant une circulation d'argon réduite à l'intérieur. Les filtres et le bulleur peuvent alors être repesés mais il faut attendre que la

température du réacteur diminue pour peser les tubes de sortie en alumine et en inox. Une fois repesées, toutes ces pièces sont ensuite nettoyées avant d'être réutilisées. Lorsque la température devient suffisamment basse, le hublot est démonté pour être nettoyé à son tour. Le bloc comprenant la trémie et la vis sans fin est démonté afin de s'assurer que toute la biomasse a été injectée.

Une fois le réacteur complètement froid, les particules de cendres/chars restées dans le réacteur sont retirées avec un aspirateur sans que les particules de SiC ne soient aspirées. Dans le cas où les hautes températures ont fait fondre ces cendres ( $>1200^{\circ}\text{C}$ ), il faut s'assurer que le refroidissement de ces cendres fondues n'a pas collé les particules du lit de SiC entre elles. Si tel est le cas, le lit est brassé pour séparer les particules ou bien celles-ci sont remplacées par de nouvelles particules si les agglomérats sont trop gros. Une fois toutes les pièces propres, le réacteur peut être monté à nouveau pour réaliser un nouvel essai. Étant donné les temps de chauffe et de refroidissement nécessaires entre chaque essai, au maximum deux essais pouvaient être réalisés chaque jour (l'un le matin et l'autre l'après-midi).

### **IV.4 Résultats et exploitation**

L'intégralité des résultats obtenus lors de cette campagne expérimentale est présentée dans cette partie du chapitre. La liste des différents essais effectués ainsi que leurs conditions expérimentales sont présentés sur le Tableau 20. Ce tableau ne reprend que les 55 essais dont les résultats sont exploitables, laissant de côté ceux pour lesquels les résultats sont inexploitable à cause d'un problème d'analyseur ou ceux n'ayant pu être menés à terme à cause d'un blocage du moteur ou d'un autre problème.

## Chapitre 4 : Développement d'un réacteur solaire à jet et étude expérimentale

Tableau 20 : Liste des essais exploitables réalisés lors de la campagne de test REACSOL

Essai n°	Oxydant	Débit oxydant	Débit argon hublot	Débit argon cavité	Débit argon	Biomasse	Masse injectée	Flux solaire	Température
4	H2O	100 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	0,2 NL/min	Type A	10 g	Direct	1150°C
5	H2O	100 mg/min	2 NL/min	0,5 NL/min	0,2 NL/min	Type A	10 g	Direct	1250°C
6	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,5 NL/min	0,2 NL/min	Type A	10 g	Direct	1250°C
8	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	2 NL/min	Type A	10 g	Direct	1100°C
10	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	2 NL/min	Type A	13,45 g	Direct	1250 °C
12	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1200°C
13	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
14	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1150°C
15	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
16	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1250°C
17	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1300°C
18	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1200°C
20	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1300°C
21	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1400°C
23	H2O	500 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
24	H2O	500 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1200°C
25	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1400°C
26	CO2	0,6 NL/min	2 NL/min	0 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
28	H2O	500 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1400°C
29	CO2	0,6 NL/min	2 NL/min	0 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1400°C
30	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1200°C
31	CO2	0,6 NL/min	2 NL/min	0 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1200°C
32	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1100°C
33	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1200°C
34	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
35	H2O	500 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1100°C
36	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Direct	1300°C
37	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1200°C
38	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1200°C
39	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1300°C
41	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,2 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1300°C
42	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,1 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1300°C
43	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1200°C
45	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,15 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1300°C
46	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1300°C
47	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1200°C
48	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type C	10 g	Direct	1300°C
49	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type C	10 g	Direct	1200°C
50	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type C	10 g	Direct	1300°C
52	H2O	200 mg/min	4 NL/min	0,2 NL/min	0,5 NL/min	Type A	50 g	Direct	1200°C
53	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1100°C
54	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type B	10 g	Direct	1100°C
55	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1200°C
56	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1300°C
57	H2O	200 mg/min	1 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1300°C
58	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1100°C
60	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type D	10 g	Direct	1100°C
61	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Indirect	1100°C
63	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	50 g	Direct	1260°C
64	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Indirect	1200°C
65	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	10 g	Indirect	1150°C
66	CO2	0,2 NL/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1300°C
67	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	50 g	Indirect	1200°C
68	H2O	200 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type D	30 g	Direct	1300°C
69	H2O	500 mg/min	2 NL/min	0,3 NL/min	1 NL/min	Type A	30 g	Direct	1300°C

Lors de l'exploitation des résultats de la campagne expérimentale précédente présentée au chapitre 3, les données étaient analysées en comparant les courbes de production de gaz de ces essais. Cela avait du sens car les quantités de biomasses en batch étaient alors très faibles (1g) et injectées sur une durée très courte (20 s). Il était intéressant de comparer les vitesses de réaction de ces essais. Dans le cas présent, toutes les injections sont conduites sur une durée minimum de 5 min avec des quantités injectées d'un minimum de 10 g. La production de syngaz devenant plus stable, il devient alors plus intéressant de comparer les quantités de gaz produites rapportées à la masse initiale de biomasse.

Les différents essais et l'exploitation des données qui en résultent peuvent être séparés en deux sections. Les essais réalisés avec des injections de 10 g sont utilisés pour réaliser une étude paramétrique du fonctionnement du réacteur. Les résultats de cette étude paramétrique sont présentés dans les parties IV.4.2 à IV.4.7. Les essais de plus longues durées avec des masses injectées de 30 g ou 50 g sont réalisés pour valider la continuité du procédé dans ce réacteur et vérifier que les tendances observées sur les essais de plus courte durée restent identiques avec les essais de plus longue durée. Ces essais et résultats sont présentés dans la partie IV.4.8. Avant de développer les résultats obtenus au cours de cette campagne expérimentale, la partie IV.4.1 présente les différents indicateurs de performance utilisés pour juger de la qualité du gaz produit et des performances du réacteur.

## IV.4.1 Indicateurs de performances

Afin de mieux interpréter les résultats obtenus lors de cette campagne plusieurs indicateurs de performance ont été définis. Ces indicateurs sont des valeurs chiffrées dont la formule de calcul est la même pour tous les essais, donnant ainsi des moyens de comparaison clairs et précis. Le Cold Gas Efficiency déjà défini en II.2.3.1 fait partie de ces indicateurs et sa définition reste la même (Eq. II.7). Les définitions et les formules de calculs utilisées pour les autres indicateurs de performances sont données dans les paragraphes suivants.

### IV.4.1.1 Taux de conversion carbone

Le taux de conversion carbone ( $X_C$ ) s'exprime de la même manière que pour la campagne expérimentale précédente (Chapitre 3) lors des essais avec injection d'eau (Eq. II.6). Contrairement à la campagne expérimentale précédente, il est cette fois ci possible de mesurer le taux de CO<sub>2</sub> dans le gaz lorsque celui-ci est utilisé comme oxydant. A la quantité de carbone retrouvée dans le syngaz (présent sous forme de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), il faut soustraire la quantité de carbone issue du CO<sub>2</sub> injecté en entrée en tant qu'oxydant (Valin et al., 2016). Dans le cas d'une gazéification au CO<sub>2</sub> la formule de calcul du taux de conversion carbone devient donc :

$$X_C = \frac{n_{CO} + n_{CH_4} + n_{CO_2} - n_{CO_2, \text{oxydant}}}{n_{\text{biomasse}}} \quad (\text{IV.1})$$

Il est à noter que le carbone contenu dans les hydrocarbures ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ...) produit ne peut être comptabilisé faute de mesures régulières. Les quelques mesure réalisées avec le chromatographe lors des essais continus permettent cependant de réaliser une estimation de la masse de carbone manquante. Cette masse est estimée à environ 5 % de la masse totale de carbone présente dans les gaz produits et peut être supérieure dans le cas des essais à plus basse température (1100°C). Les valeurs présentées dans ce chapitre ne prennent pas en compte cette estimation et sont donc sous-estimées (de 4% environ).

#### IV.4.1.2 Temps de séjour gaz

S'il est impossible de connaître le temps de séjour des particules dans le réacteur, il est possible de calculer le temps de séjour moyen des gaz dans la cavité du réacteur à partir des mesures de température et de pression et des calculs de débit. Les débits en sortie d'analyseur étant connus, il est possible de déterminer le temps de séjour des gaz à partir des mesures de température et de pression effectuées dans la cavité et au niveau de la sortie des gaz. Le temps de séjour est calculé grâce à la formule suivante :

$$t_s = \frac{V_{cavité}}{D_{total\ gaz}} \quad (IV. 2)$$

Le débit volumique des gaz est alors pris aux conditions de température et de pression de la cavité et le volume de la cavité est de 0,24 L. Le temps de séjour moyen est ensuite calculé en moyennant ces valeurs calculées sur l'ensemble de la durée d'injection. L'injection de biomasse étant plus ou moins stable selon les essais, ce temps de séjour moyen varie d'un essai à l'autre. Les valeurs de temps de séjour moyen calculées se situent cependant autour de 0,6 s sur l'ensemble des essais avec des variations maximums selon les essais de  $\pm 0,1$  s.

#### IV.4.1.3 Bilan de matière

Pour chaque essai réalisé, un bilan de matière est établi à partir des pesées réalisées avant et après chaque expérience. Ces pesées concernent les condensables et particules de carbone contenus dans les tubes de sortie du réacteur, le bulleur et les filtres ainsi que les éventuels restes de biomasse coincés dans la trémie ou la vis sans fin à la suite d'une mauvaise injection. La masse de biomasse injectée est connue pour chaque essai. La masse d'oxydant injectée est calculée à partir des valeurs fournies par les débitmètres et la masse de syngaz obtenu est calculée à partir des données de l'analyseur en ligne. L'argon ne réagissant pas dans le réacteur, il est considéré que sa masse en entrée est égale à celle en sortie et n'est pas considéré dans le calcul. L'oxydant en sortie est inclus dans les condensables lorsqu'il s'agit d'eau et dans le syngaz lorsqu'il s'agit de  $CO_2$ .

Le taux de bouclage du bilan de matière est défini de la façon suivante :

$$B = \frac{m_{syngaz} + m_{condensables} + m_{résidus}}{m_{biomasse} + m_{oxydant}} \quad (IV. 3)$$

Un taux de bouclage proche de 100% indique donc que les quantités de syngaz calculées par l'analyseur sont proches de la réalité. Pour tous les essais pour lesquels les pesées ont pu être réalisées, le taux de bouclage du bilan matière est supérieur à 90%. Ceci atteste d'une qualité satisfaisante du dispositif expérimental et de mesure. Il est à noter que la masse des hydrocarbures ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  ...) n'est pas négligeable mais ne peut pas être prise en compte dans le calcul, les débits instantanés des différents hydrocarbures n'étant pas connus. Ceci explique en partie les quelques pourcents manquants dans le bilan matière ainsi que dans le taux de conversion carbone.

#### IV.4.1.4 Efficacité Énergétique

Le DNI instantané étant connu à tout moment, il est possible d'estimer la quantité d'énergie absorbée par le réacteur lors des essais en fonction du taux d'ouverture de la trappe. Deux rendements différents sont définis pour estimer l'efficacité énergétique du réacteur. Le premier appelé 'rendement de conversion de l'énergie solaire' exprime la proportion d'énergie solaire absorbée par le réacteur utilisée pour la réaction et pour chauffer les réactifs. Ce rendement s'exprime de la façon suivante :

$$\eta_c = \frac{P_{chauffe} + P_{réaction}}{P_{solaire}} \quad (IV.4)$$

Avec  $P_{chauffe}$  la puissance nécessaire au chauffage des réactifs et du gaz neutre et  $P_{solaire}$  la puissance solaire absorbée par le réacteur.  $P_{réaction}$  est la puissance nécessaire à la réaction (enthalpie de réaction à la température du réacteur) et dépend du débit de biomasse injecté.  $P_{chauffe}$  peut aussi être formulé de la façon suivante :

$$P_{chauffe} = \sum_i^{gaz, biomasse} Q_i * \int_{298K}^{T_{réaction}} C_{p,i}(T) dT + \Delta_v H_{eau} * Q_{eau} \quad (IV.5)$$

Les formules utilisées pour calculer les capacités thermiques sont données en Annexe C.

Ce rendement n'étant calculé que pour des essais de longue durée, une valeur moyenne est calculée sur le temps d'injection de la biomasse. Pour ce qui est du calcul de  $P_{réaction}$ , une enthalpie de réaction de 1.2 MJ/mol de biomasse (formule approchée :  $C_6H_9O_4$ ) est retenue. Cette valeur est rapportée à une unité de masse pour le calcul, soit 8.27 kJ/g.

Le second rendement est le rendement du réacteur qui compare l'énergie contenue dans le syngaz en sortie à celle contenue dans la biomasse et l'énergie solaire en entrée. Ce rendement a déjà été exprimé dans le chapitre 3 par la formule suivante :

$$\eta_e = \frac{PCI_{syngaz} m_{syngaz}}{E_{solaire} + PCI_{biomasse} m_{biomasse}} \quad (III.2)$$

Ce rendement aussi ne sera calculé que pour des essais de longue durée offrant un temps d'injection suffisamment long pour être comparé à un système continu.

## IV.4.2 Influence de la température

### IV.4.2.1 Gazéification à l'eau

De la même manière que pour la campagne expérimentale précédente, l'influence de la température sur la production de syngaz et sa composition est étudiée. Des essais ont donc été réalisés à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C avec un débit d'eau de 500 mg/min comme agent oxydant. Pour chaque essai 10 g de biomasse de type A sont injectés à un débit de 2 g/min. La Figure 94 montre la quantité de syngaz produite par gramme de biomasse injecté à chaque température (humidité déduite) ainsi que la valeur du CGE pour chaque essai et la Figure 95 montre la composition de chacun des syngaz produits (argon exclus). Les résultats des essais sont comparés à des résultats de calculs d'équilibre thermodynamique (voir chapitre 2) montrant la production maximale théorique de gaz potentiellement produite à partir de la biomasse type A. Il est à noter que les quantités d'hydrocarbures légers restent toujours très faibles (<0,3% des gaz produits). Pour des raisons de lisibilité ces valeurs n'ont pas été intégrées aux figures mais ont été prises en compte pour les calculs de taux de conversion et de rendement.

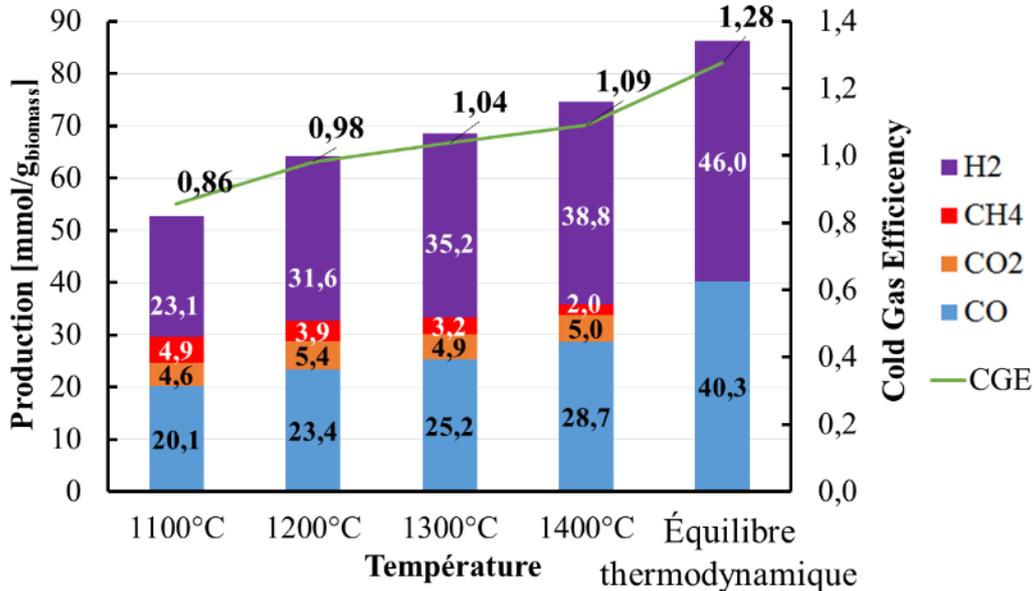


Figure 94 : Production de syngaz par gramme de biomasse sèche en fonction de la température et à l'équilibre thermodynamique (>1000°C)

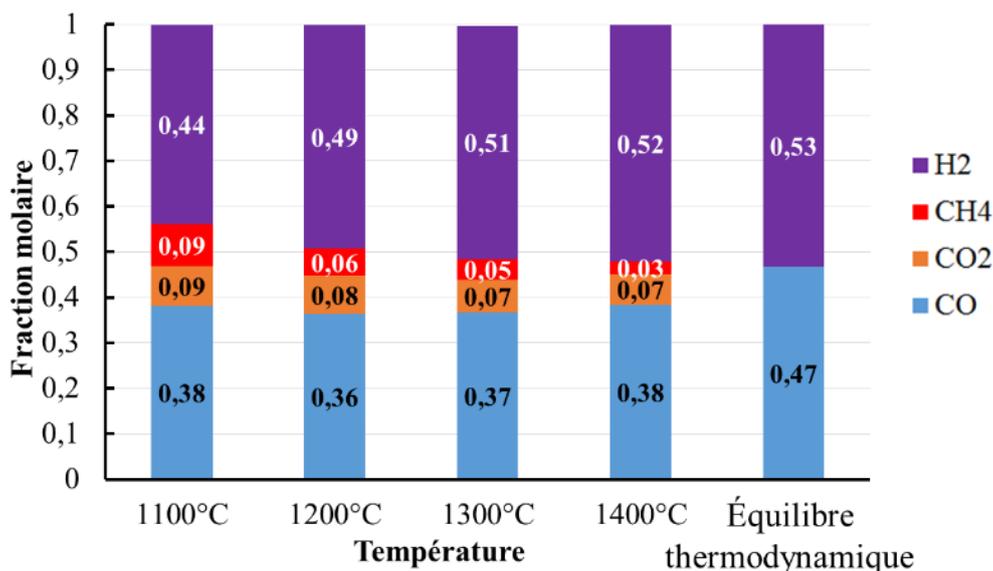


Figure 95 : Influence de la température sur la composition du syngaz produit par vapogazéification et comparaison avec l'équilibre thermodynamique lors d'essai de gazéification à l'eau

Ces graphiques confirment les résultats obtenus lors de la première campagne expérimentale concernant l'influence de la température sur la production de syngaz. On observe en effet une augmentation de la quantité de gaz produit avec l'augmentation de la température. Entre 1100°C et 1400°C, la quantité de syngaz totale produite augmente ainsi de 42% passant d'un peu plus de 0,05 mole de syngaz par gramme de biomasse sèche à plus de 0,07 mole. Cette variation dans la quantité de gaz produite n'est cependant pas la même selon les différentes espèces gazeuses. En effet, la quantité de CO<sub>2</sub> n'augmente que de 10% et celle de méthane diminue même de 59%. La quantité de CO augmente de 43% et l'augmentation la plus importante est celle de la quantité de H<sub>2</sub> qui fait un bond de 68%. Cette augmentation de la quantité de H<sub>2</sub> produite s'explique d'une part par une quantité de CH<sub>4</sub> produite plus faible mais aussi par un taux de conversion carbone plus important à mesure que la température augmente. Le taux de conversion carbone calculé est en effet de 73,7% à 1100°C et augmente progressivement jusqu'à atteindre 91,5 % à 1400°C. Cette évolution du taux de conversion du carbone est présentée sur la Figure 96.

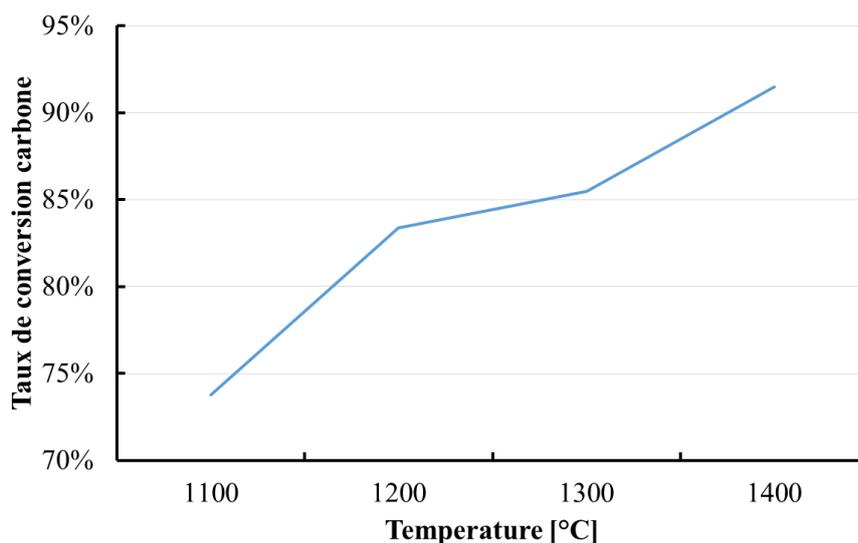


Figure 96 : Évolution du taux de conversion carbone en fonction de la température de vapogazéification

Cette augmentation importante de la quantité de H<sub>2</sub> se traduit par une augmentation du ratio H<sub>2</sub>/CO comme en atteste la Figure 97. Une augmentation de ce ratio est intéressante dans le cas de l'utilisation du syngaz pour un procédé Fisher Tropsch visant à produire du biofuel (ratio idéal voisin de 2).

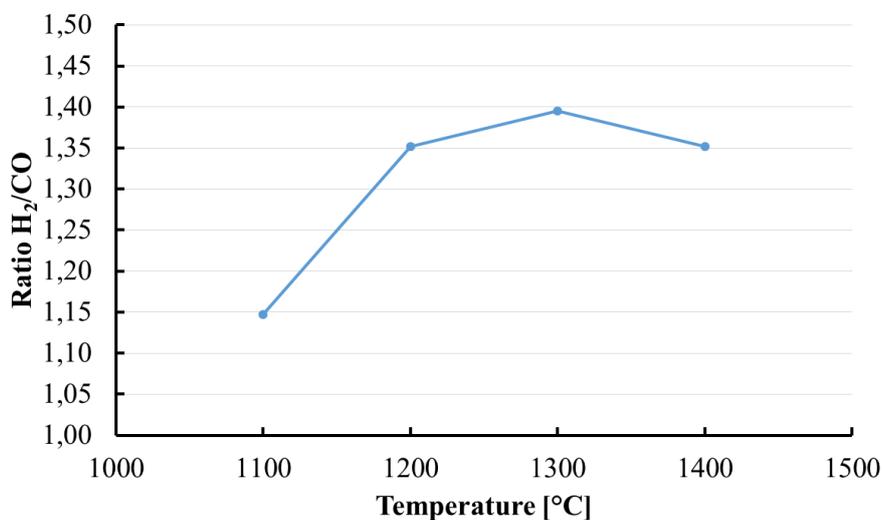


Figure 97 : Evolution du ratio H<sub>2</sub>/CO du syngaz produit en fonction de la température

L'évolution de la quantité de gaz produite en fonction de la température étant différente pour chaque espèce de gaz, les proportions moyennes de ces espèces dans le syngaz s'en trouvent aussi affectées comme le montre la Figure 95. Ainsi les proportions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> dans le syngaz diminuent, passant respectivement de 9,3% et 8,6% à 1100°C à seulement 2,7% et 6,7% à 1400°C. La proportion de CO reste stable aux alentours de 37% et celle de H<sub>2</sub> augmente de façon significative, passant de 44% à 1100°C à 52% à 1400°C.

Comparativement aux essais réalisés dans le réacteur tubulaire et présentés dans le chapitre 3, les fractions molaires de CH<sub>4</sub> varient beaucoup d'un réacteur à l'autre. En effet dans le cas du réacteur tubulaire et dans des conditions de température et de débits de réactifs injectés équivalents, la fraction molaire de CH<sub>4</sub> est comprise entre 6% et 23% alors que dans le cas du REACSOL, elle est comprise entre 3% et 9% seulement, ce qui représente une amélioration considérable. Cette différence est due à l'amélioration du temps de séjour des gaz dans le réacteur REACSOL. En effet, alors que le temps de séjour moyen des gaz dans la zone chaude du réacteur tubulaire était aux alentours de 0,04 s, ce temps de séjour moyen est aux alentours de 0,6 s dans le cas du réacteur REACSOL. Le reformage du méthane est donc largement favorisé par ce temps de séjour accru expliquant ainsi la diminution de la fraction molaire de méthane (Eq. I.9).

#### IV.4.2.2 Gazéification au CO<sub>2</sub>

Les effets de la température furent aussi étudiés lors d'essais de gazéification avec CO<sub>2</sub>. Des essais ont été réalisés entre 1100°C et 1400°C avec une injection de CO<sub>2</sub> de 0,2 NL/min. Comme précédemment avec l'eau, lors de chaque essai, 10 g de biomasse type A furent injectés. La Figure 98 montre la quantité de syngaz produite par gramme de biomasse injecté à chaque température (humidité déduite) ainsi que la valeur du CGE pour chaque essai et la Figure 99 montre la composition de chacun des syngaz produits. Comme pour les essais à l'eau, les résultats des essais sont comparés à des résultats de calculs d'équilibre thermodynamique (voir chapitre 2). Le CO<sub>2</sub> récupéré en sortie du réacteur est du CO<sub>2</sub> n'ayant pas réagi avec la biomasse (en excès) et du CO<sub>2</sub> produit à partir de la biomasse. Le CO<sub>2</sub> n'est pas représenté dans les figures ci-dessous.

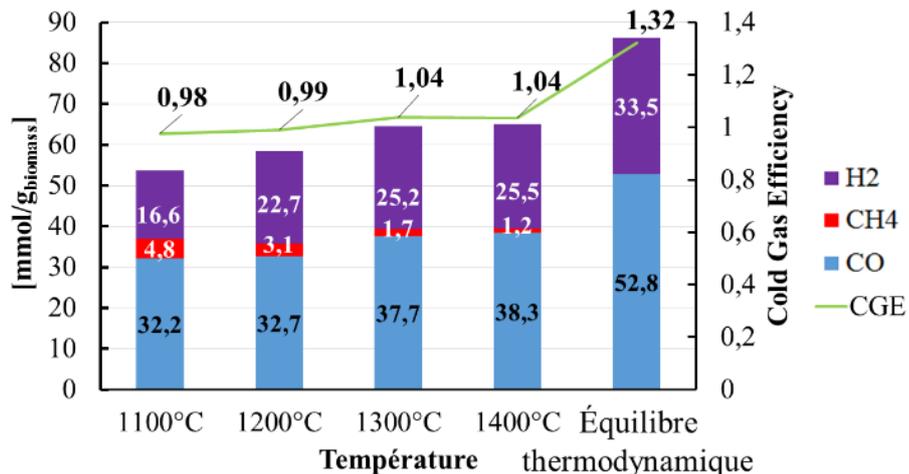


Figure 98 : Production de syngaz par gramme de biomasse sèche en fonction de la température et à l'équilibre thermodynamique lors d'essais de gazéification au CO<sub>2</sub>

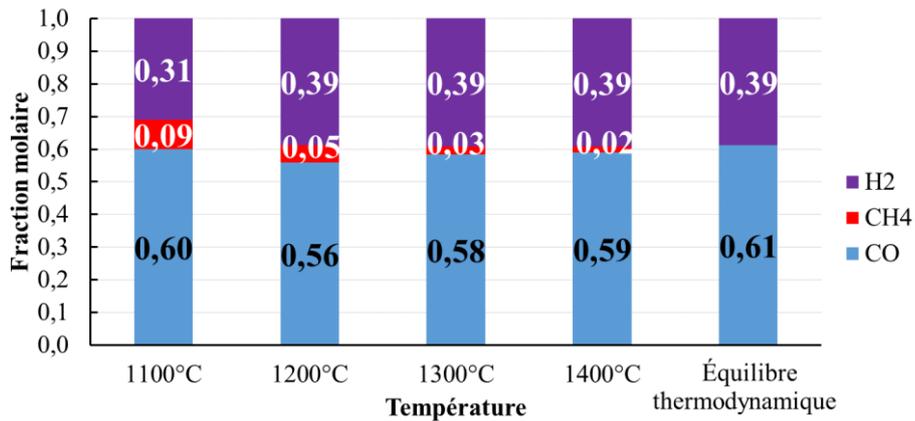


Figure 99 : Influence de la température sur la composition du syngaz produit par gazéification au CO<sub>2</sub> et comparaison avec l'équilibre thermodynamique lors d'essais de gazéification au CO<sub>2</sub>

Ces résultats n'avaient pas pu être observés correctement lors de la campagne expérimentale sur le réacteur tubulaire du fait de l'impossibilité de réaliser des bilans de matière pour des essais en CO<sub>2</sub>. L'augmentation de la température a ici la même influence que pour les essais sous vapeur d'eau, c'est-à-dire une augmentation de la quantité de H<sub>2</sub>, de CO et plus généralement de la quantité totale de gaz produite, mais aussi une augmentation du CGE et du taux de conversion du carbone ainsi qu'une diminution de la quantité de CH<sub>4</sub> produite. Concernant les fractions molaires de chaque gaz, seule celle de CH<sub>4</sub> est affectée de façon significative par la montée en température passant de 9% à 1100°C à 2% seulement à 1400°C.

Les tendances observées ici concernant l'influence de la température se confirment quelles que soient les conditions de gazéification et la biomasse injectée, cela sera démontré au fur et à mesure de ce chapitre. Les températures les plus hautes seront donc à privilégier pour une qualité de gaz de synthèse optimale. La cavité du réacteur fut cependant légèrement endommagée après la réalisation de plusieurs essais consécutifs à 1400°C. La Figure 100 présente une photo de la cavité à la suite de 3 essais consécutifs.



Figure 100 : Photo de la cavité du réacteur après 3 essais consécutifs à 1400°C

La tâche noire au centre de la cavité sur la Figure 100 est le résultat de l'accumulation de goudrons et de cendres ayant fondus et coulé au fond du réacteur. La seconde tâche noire sur la droite et collée à la première est en revanche un dommage subi par la cavité (fusion partielle ou corrosion par les cendres). La cavité fut donc traitée thermiquement de nouveau pour reformer une couche d'alumine protectrice (voir IV.1.4.1) et les essais suivants furent limités à 1300°C.

#### IV.4.3 Influence de la de l'essence de bois et de la granulométrie

Comme expliqué en IV.2.1, quatre types de biomasses différentes ont été utilisés lors de cette campagne expérimentale. La Figure 101 montre l'évolution de la quantité produite de syngaz par gramme de biomasse sèche de chaque type à 1100°C, 1200°C et 1300°C lors d'essais de gazéification avec un débit d'eau de 200 mg/min. Aucun essai n'a pu être réalisé à 1100°C en injectant de la biomasse de type C faute de temps.

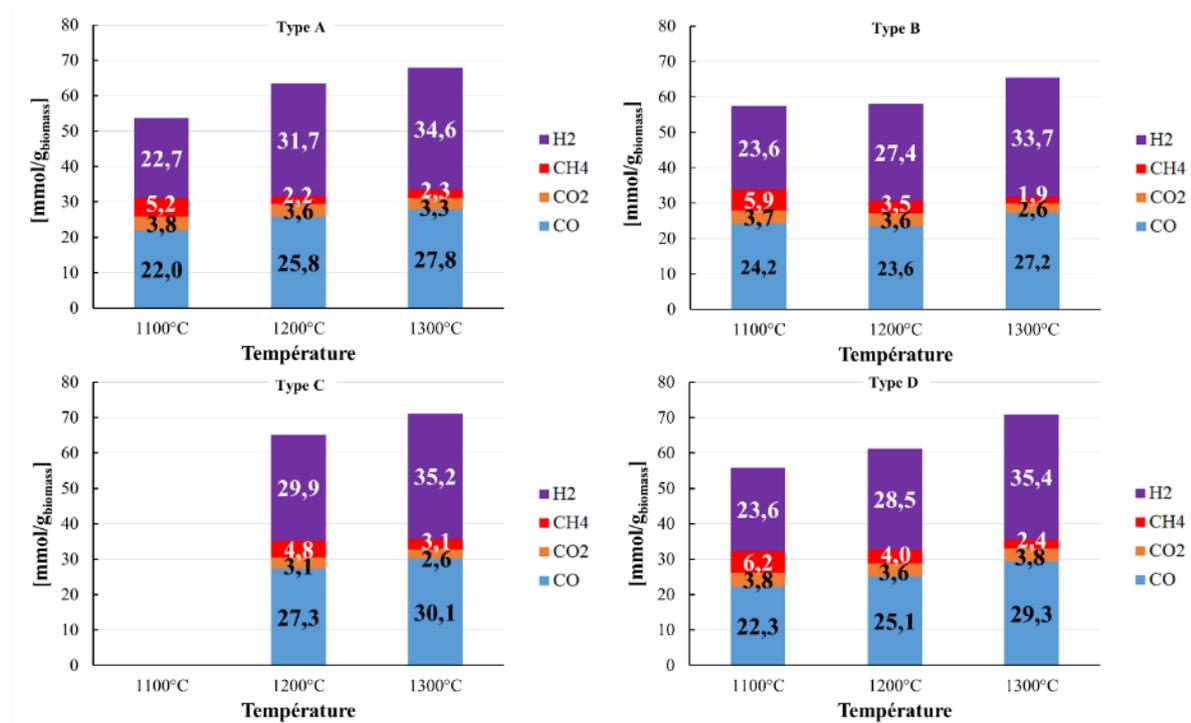


Figure 101 : Quantité produite de gaz par gramme de biomasse sèche pour différents type de charge après vapogazéification

Ces graphiques confirment l'influence de la température sur la quantité de syngaz produite et sa composition. Il est cependant à noter que cette influence ne se fait pas sentir de la même façon selon les biomasses injectées. Ainsi bien que le type B soit le type de biomasse produisant le plus de syngaz à 1100°C, la quantité produite de gaz augmente relativement peu avec la température. Le type B devient même le type de biomasse produisant le moins de gaz à 1300°C. Il est possible que ce phénomène soit lié à la taille des particules qui est différente selon chacune des biomasses (voir Tableau 19)

La taille des particules a en effet une influence à la fois sur la vitesse de gazéification de la biomasse et l'hydrodynamique du réacteur. Ces deux paramètres sont extrêmement importants pour le processus de gazéification car ils influent sur le temps de séjour nécessaire à la gazéification totale des particules et leur temps de séjour réel dans le réacteur. Il est cependant très difficile de tirer des conclusions des données expérimentales obtenues car la question de l'hydrodynamique des particules de biomasse dans un réacteur à jet est encore très peu étudiée (notamment pour ces tailles de particules). Les différences constatées restent très faibles entre les différentes biomasses. De plus, les résultats obtenus pour les mêmes expériences réalisées avec du CO<sub>2</sub> comme oxydant présentent certes la même conclusion concernant l'influence de la température mais pas en ce qui concerne les différences entre biomasses. Les résultats de ces essais au CO<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure 102. La plupart des essais y ont été reproduits, la seule différence est qu'un débit de 0,2 NL/min de CO<sub>2</sub> est utilisé comme oxydant.

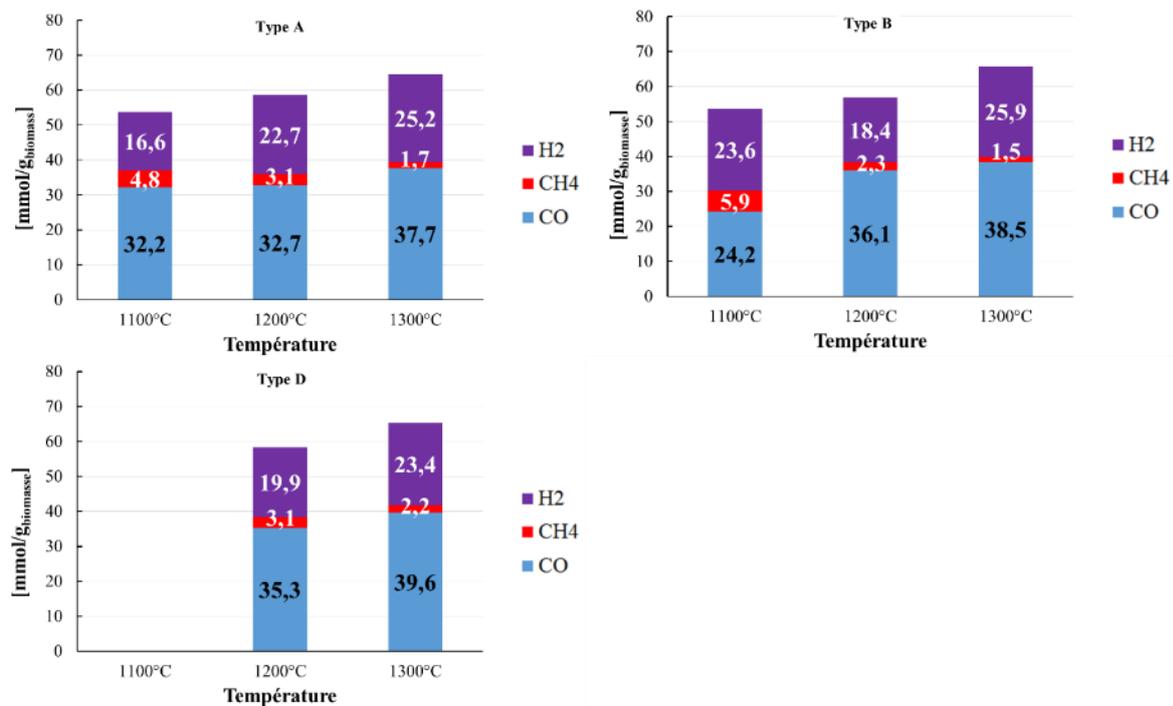


Figure 102: Quantité produite de gaz par gramme de biomasse sèche pour différentes charge après gazéification au CO<sub>2</sub>

Ces résultats confirment donc bien l'influence de la température sur le procédé de gazéification même avec un autre oxydant. Il est cependant impossible d'en tirer des conclusions plus précises sur l'influence de la taille des particules. De plus, il est à noter que la composition de chaque biomasse est différente et par conséquent le rapport stœchiométrique avec l'oxydant n'est pas le même. L'influence de ce rapport stœchiométrique est développée dans la partie suivante.

Bien que ces résultats ne permettent pas d'apporter une conclusion quant à l'influence de la taille des particules, ils ont le mérite de mettre en avant une problématique relative aux particules très fines qui mérite d'être étudiée dans le futur. De plus, si d'un point de vue de

l'étude réactionnelle ces essais n'apportent pas de conclusion évidente, ils furent très intéressants à réaliser dans le cadre de l'optimisation du fonctionnement du réacteur. En effet, il s'est avéré que la taille des particules a eu un impact très fort sur le bon fonctionnement du système d'injection. Ainsi les particules de type A (taille moyenne : 1 mm) furent les plus faciles à injecter à l'aide de la première vis sans fin (diamètre 10x14 mm). Les particules plus fines telles que le type D (taille moyenne : 0,3 mm) et le type C (taille moyenne : 0,55 mm) furent plus difficiles à injecter du fait que les particules avaient tendance à se compacter beaucoup plus dans la vis sans fin, retardant leur arrivée dans le réacteur et allant même jusqu'à boucher complètement la vis et bloquer le moteur. Pour les particules plus grosses de type B (taille moyenne : 2 mm), le passage dans la vis faisant seulement 2 mm tout autour de l'âme, les particules se retrouvent broyées en sortie lorsqu'elles sont trop grosses. Pour éviter cela, une autre vis sans fin avec une âme plus fine fut utilisée pour faciliter le passage de cette biomasse (diamètre 8x14 mm).

#### IV.4.4 Influence de l'oxydant et de la stœchiométrie

Comme pour la campagne expérimentale précédente, deux agents oxydants différents ont été utilisés pour la gazéification : l'eau et le CO<sub>2</sub>. Lors de l'exploitation des données de cette précédente campagne, il était apparu sans surprise que la composition du syngaz et plus particulièrement les taux de CO et H<sub>2</sub> variaient grandement en fonction de l'oxydant utilisé (voir III.3.3). De plus, la question de l'influence du débit d'oxydant avait été étudiée, mais à cause de limitations techniques, seuls des essais en batch avaient pu être comparés. Il s'était avéré que seule une légère augmentation du taux de CO<sub>2</sub> avec l'augmentation du débit d'eau avait été notée lors de la gazéification à l'eau. Concernant les essais au CO<sub>2</sub> aucune différence notable n'avait été relevée. De plus l'analyse des résultats était limitée du fait de l'impossibilité de réaliser des bilans de matière sur les essais en CO<sub>2</sub> (voir III.3.6).

Au cours de cette nouvelle campagne expérimentale des essais ont pu être réalisés sur des durées d'injection plus longues en utilisant 10 g de biomasse de type A pour chaque essai. Les réactions de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub> de cette biomasse à l'équilibre stœchiométrique peuvent être résumées par les équations suivantes :



Pour chacun des deux oxydants, deux débits sont utilisés : un débit correspondant au débit stœchiométrique d'oxydant nécessaire à la gazéification complète du débit de biomasse (ratio oxydant/biomasse = 1,86) et un débit supérieur à ce débit stœchiométrique (le double environ). L'humidité de la biomasse est inclus dans le calcul de ces débits et est considéré comme faisant partie du débit d'oxydant. Que ce soit dans le cas de la gazéification à l'eau ou dans celui de la gazéification au CO<sub>2</sub>, la quantité (en mole) d'oxydant pour atteindre l'équilibre stœchiométrique est la même. La quantité d'eau issue de l'humidité de la biomasse est donc prise en compte comme une quantité équivalente de CO<sub>2</sub>. De plus, il est à noter que l'équilibre stœchiométrique est calculé en fonction des débits instantanés de biomasse et d'oxydant,

cependant l'injection d'oxydant continuant après que l'ensemble de la biomasse ait été injecté, l'oxydant est toujours en sur-stœchiométrie sur la durée totale de l'essai.

#### IV.4.4.1 Influence du débit d'eau

Dans le cas de la gazéification à l'eau, des débits de 200 mg/min et 500 mg/min sont expérimentés. Ils correspondent respectivement à un ratio oxydant/biomasse de 1,6 et 3,3. La Figure 103 présente la quantité de syngaz produite par gramme de biomasse sèche (Type A) pour les deux débits d'eau et ce à quatre températures différentes. Les quantités de gaz théoriquement obtenues à l'équilibre thermodynamique sont aussi représentées. La Figure 104 présente la composition des syngaz obtenus lors de ces essais.

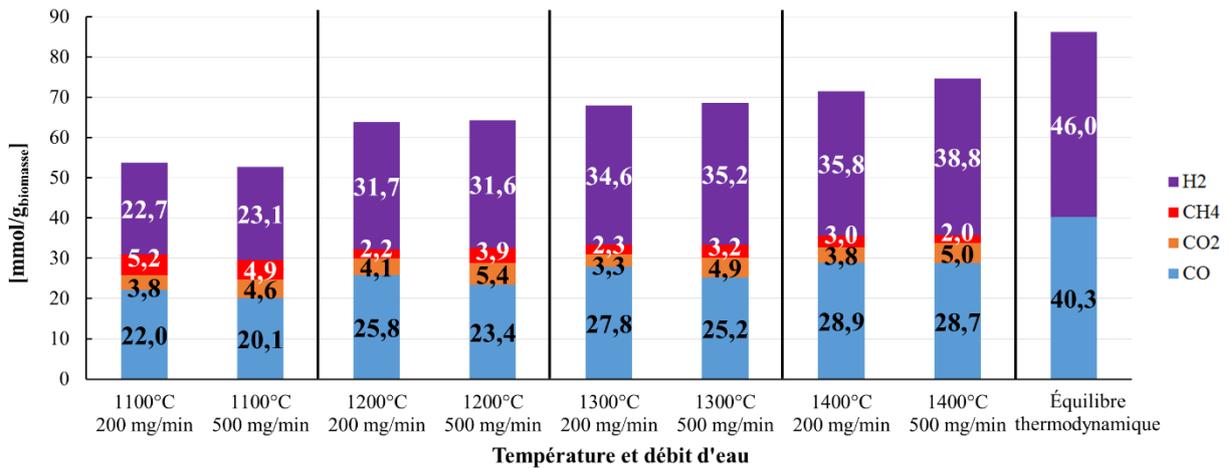


Figure 103 : Quantités de syngaz produit par gramme de biomasse sèche injectée après vaporgazéification en fonction du débit d'eau et de la température et comparaison avec l'équilibre thermodynamique

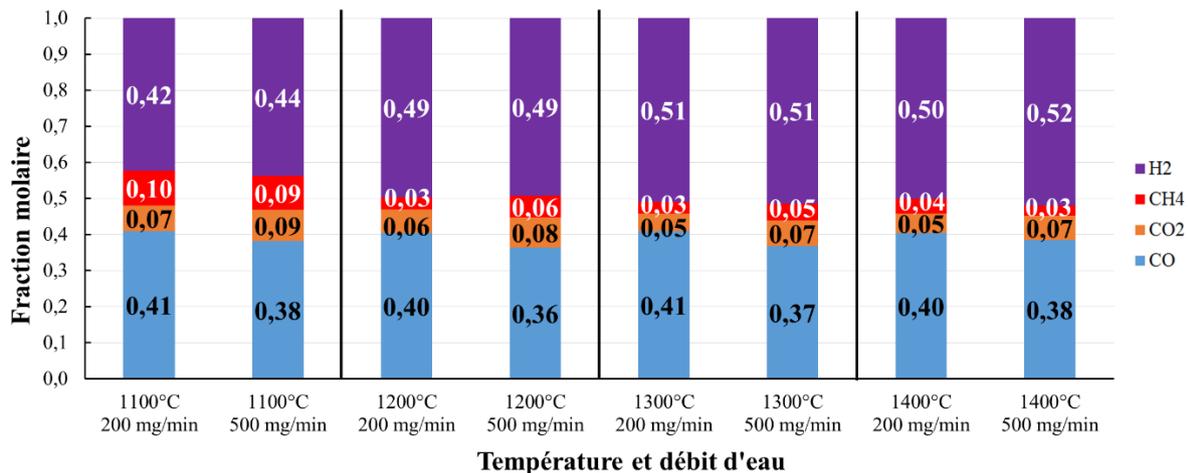


Figure 104 : Influence du débit d'eau sur la composition des syngaz produits lors d'une vaporgazéification à différentes températures

Quelle que soit la température, on observe qu'à bas débit d'eau la production et la proportion de CO sont plus importantes qu'avec un débit en sur-stœchiométrie. A l'inverse, la

production et la proportion de  $\text{CO}_2$  sont plus importantes avec un débit en sur-stœchiométrie, ce qui s'explique par le fait que le surplus d'oxygène favorise la création de  $\text{CO}_2$  à la place du  $\text{CO}$  (réaction de water-gas shift). Bien qu'il soit plus intéressant d'obtenir un gaz riche en  $\text{CO}$  et pauvre en  $\text{CO}_2$ , la tendance s'inverse concernant le  $\text{H}_2$ . En effet, le surplus d'eau apporte non seulement de l'oxygène mais aussi de l'hydrogène supplémentaire. La quantité de  $\text{H}_2$  et sa proportion dans le syngaz deviennent donc plus importantes à mesure que le débit d'eau et la température augmentent. Bien qu'à  $1300^\circ\text{C}$  la quantité de syngaz produite devienne légèrement plus importante à haut débit d'eau qu'à bas débit, c'est à  $1400^\circ\text{C}$  que la différence devient significative. De plus, le taux de conversion carbone devient lui aussi plus important à haut débit aux températures les plus élevées. Ses valeurs sont présentées sur la Figure 105 et sont comprises entre 79% et 85% à bas débit et entre 74 % et 90 % à haut débit.

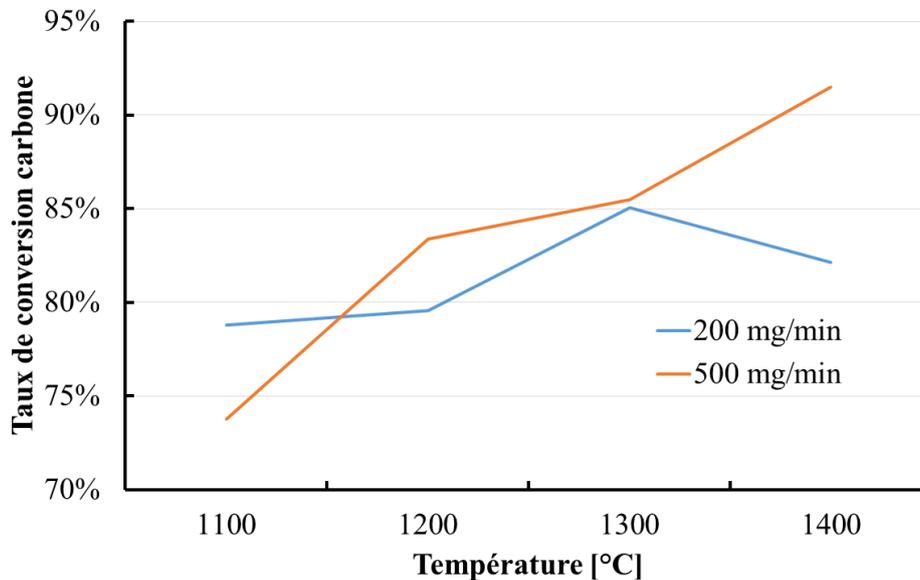


Figure 105 : Évolution du taux de conversion du carbone de la biomasse lors d'essai de vapogazéification en fonction de la température pour différents débits d'oxydant

Concernant le  $\text{CH}_4$ , selon la température, sa production et sa proportion dans le syngaz sont tour à tour légèrement plus importante ou plus faible lorsque le débit d'eau augmente. Le débit d'eau ne paraît donc pas avoir un impact significatif à ce niveau-là. Le CGE maximum obtenu lors de ces essais est de 1,1 à  $1400^\circ\text{C}$  pour un débit d'eau de 200 mg/min, à la même température mais pour un débit de 500 mg/min le CGE est de 1,09. Le débit d'eau semble donc aussi avoir un impact peu significatif sur le CGE.

Il est à noter que l'augmentation de la température semble avoir un effet bien plus important sur la composition du syngaz et la quantité produite que le débit d'eau injecté.

#### IV.4.4.2 Influence du débit de $\text{CO}_2$

Pour la gazéification au  $\text{CO}_2$ , les deux débits traités sont de 0,2 NL/min pour le débit stœchiométrique et 0,6 NL/min pour le débit en sur-stœchiométrie. Les ratios oxydant/biomasse pour ces débits sont de 1,5 et de 3,2 (l'humidité de la biomasse étant prise en compte). La Figure

106 présente la quantité de syngaz produite par gramme de biomasse sèche à ces deux débits et trois températures ainsi que la production idéale de syngaz à l'équilibre thermodynamique. La Figure 107 présente la composition des syngaz produits. Comme précédemment, l'hypothèse est faite que le CO<sub>2</sub> récupéré en sortie du réacteur est du CO<sub>2</sub> n'ayant pas réagi avec la biomasse et du CO<sub>2</sub> produit à partir de la biomasse. Le CO<sub>2</sub> n'est donc pas représenté dans les figures ci-dessous.

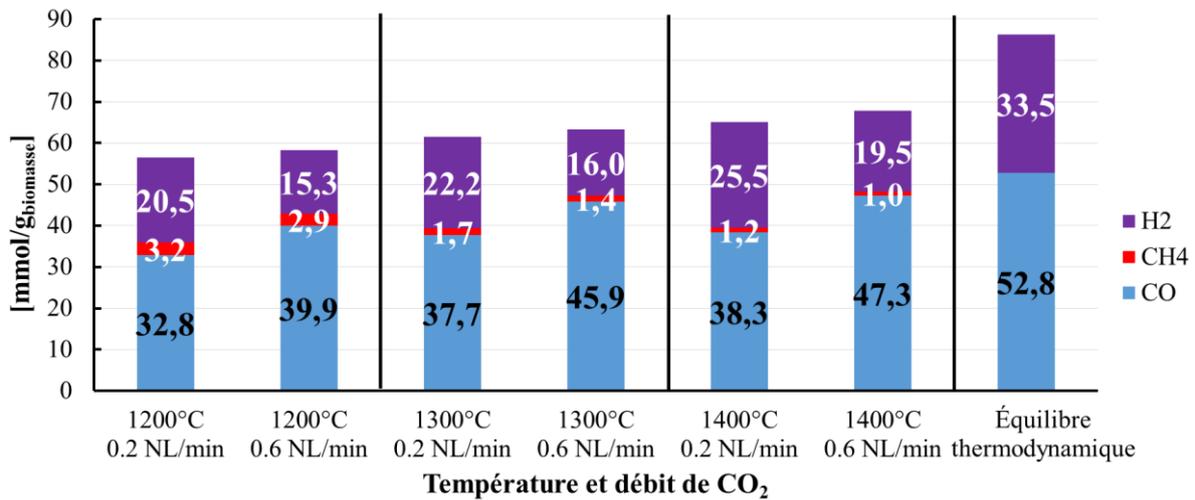


Figure 106 : Quantité produite de syngaz par gramme de biomasse sèche injecté après gazéification au CO<sub>2</sub> en fonction du débit de CO<sub>2</sub> et de la température et à l'équilibre thermodynamique

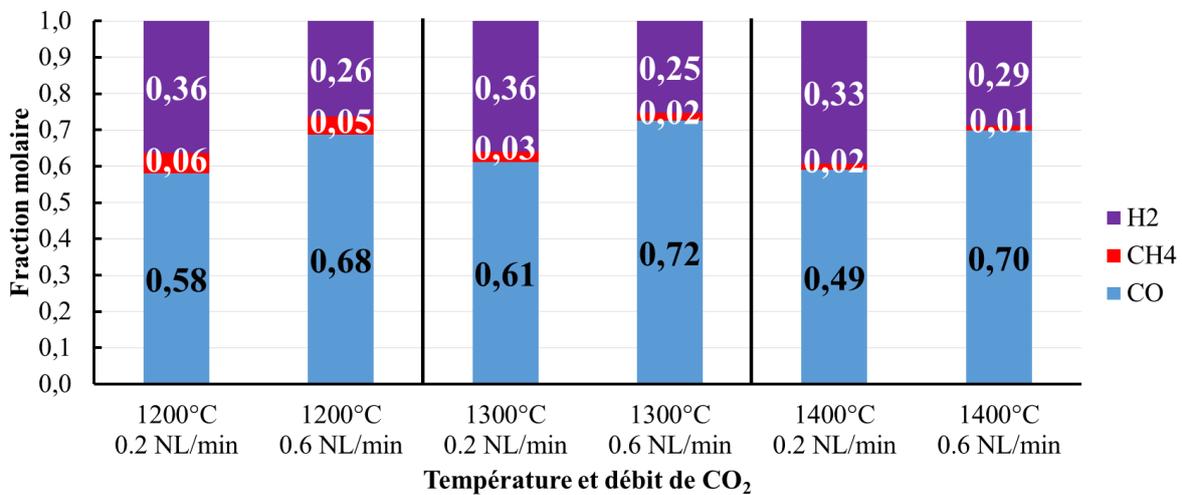


Figure 107 : Influence du débit de CO<sub>2</sub> sur la composition des syngaz produits lors d'une gazéification au CO<sub>2</sub> à différentes températures

Pour ces essais au CO<sub>2</sub> l'influence du débit d'oxydant est beaucoup plus prononcée que dans le cas de la gazéification à l'eau. En effet, l'augmentation du débit de CO<sub>2</sub> provoque une augmentation de la quantité totale de syngaz produite. Cependant, cette augmentation n'est pas la même selon les espèces gazeuses. Ainsi, la quantité de CO augmente de manière significative avec l'augmentation du débit de CO<sub>2</sub> mais la quantité de H<sub>2</sub>, elle, diminue lorsque ce débit augmente. L'augmentation de la quantité de CO est due au fait que la présence de CO<sub>2</sub> en sur-stœchiométrie favorise la réaction de gazéification des chars par le CO<sub>2</sub> (Eq. I.7). Le taux de

conversion carbone s'en trouve alors augmenté, il est compris entre 81.1% et 85.2% avec un débit de CO<sub>2</sub> bas et entre 86,3 % et 97,1% à débit haut comme le montre la Figure 108. Le CGE s'en retrouve lui aussi impacté atteignant un maximum de 1,16 à 1400°C pour un débit de 0,6 NL/min alors qu'il atteint un maximum de 1.08 avec un débit de 0,2 NL/min.

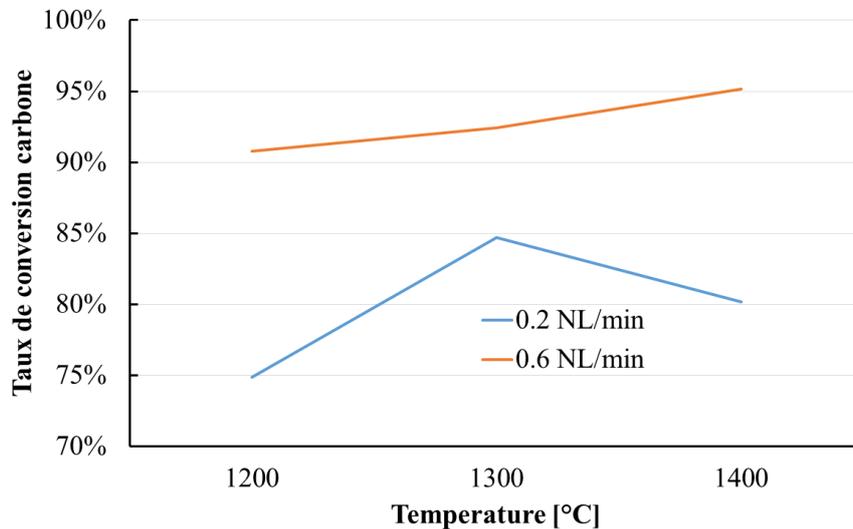


Figure 108 : Évolution du taux de conversion du carbone de la biomasse lors d'essais de gazéification au CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour différents débits d'oxydant

Pour ce qui est du CH<sub>4</sub> la quantité produite et sa proportion dans le syngaz diminuent très légèrement lorsque le débit de CO<sub>2</sub> est augmenté.

Concernant la diminution de la quantité de H<sub>2</sub> produit, celle-ci est due à l'inversion de la réaction de Water-Gas shift (Eq. I.11). Comme observé au Chapitre 2 (II.2.3.2), l'excès de CO<sub>2</sub> dans le mélange a pour effet la production d'eau à partir de H<sub>2</sub>. Cette eau est captée par les pièges à condensables et n'apparaît pas aux analyses, faisant ainsi diminuer la quantité d'hydrogène mesurée par les analyseurs.

En ce qui concerne la composition du syngaz, celle-ci n'est impactée que par le débit d'oxydant et ne semble être que très peu influencée par l'augmentation de la température si ce n'est la diminution progressive du taux de CH<sub>4</sub>.

IV.4.4.3. *Comparaison des gaz de synthèse avec différents oxydants*

Les bilans de matière sur le syngaz étant impossibles à dresser pour les essais avec CO<sub>2</sub> lors de la campagne expérimentale précédente, il était impossible de comparer les rendements gazeux des deux types de procédés que sont la vapogazéification et la gazéification au CO<sub>2</sub>. Les figures ci-dessous présentent donc une comparaison des deux modes de gazéification selon leur rendement gazeux (Figure 109 et Figure 111) et la composition du syngaz (Figure 110 et Figure 112) le tout pour les débits d'oxydant bas (stœchiométrie) et haut (sur-stœchiométrie).

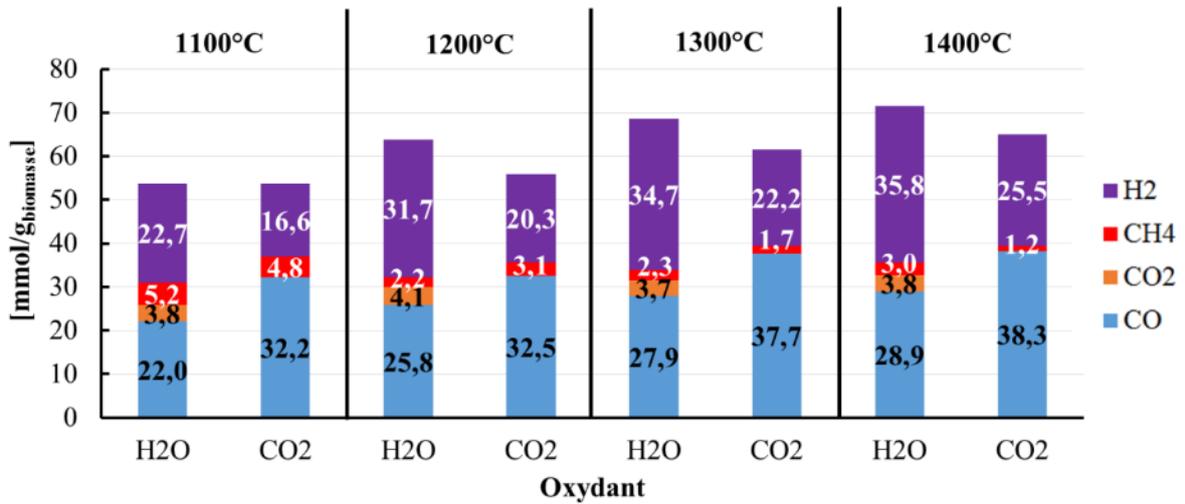


Figure 109 : Comparaison des quantités produites de syngaz à bas débit d'oxydant (stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 200 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.2 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub>

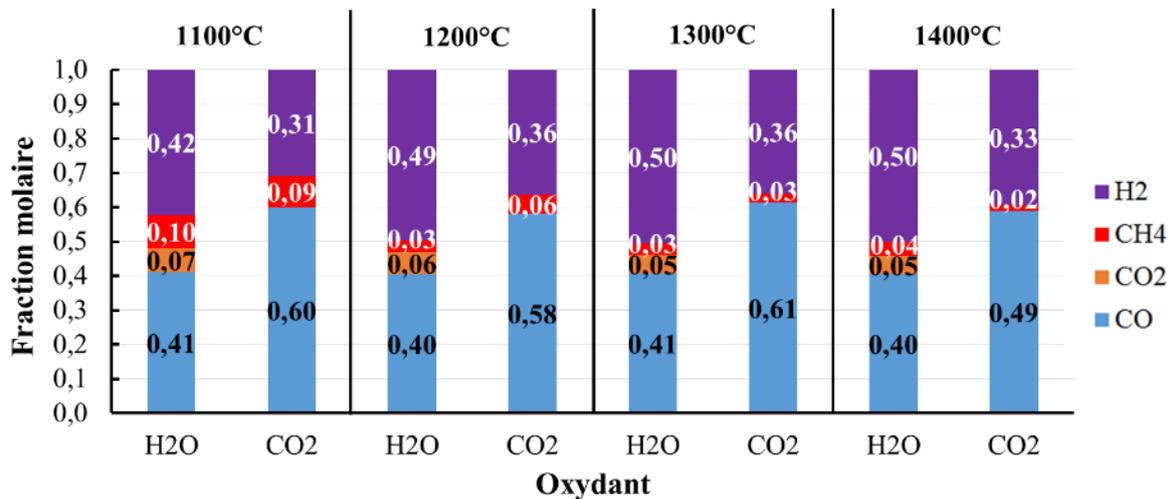


Figure 110 : Composition des syngaz produits à bas débit d'oxydant (stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 200 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.2 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub>

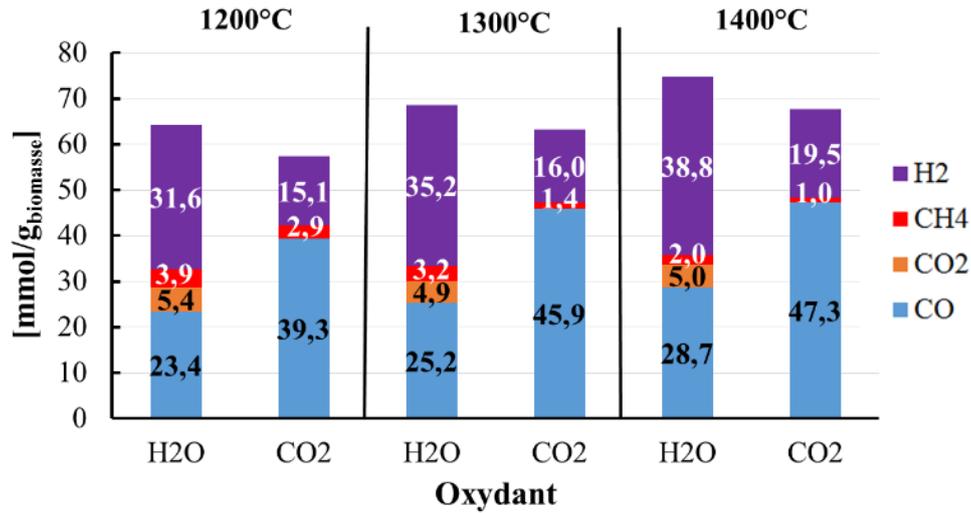


Figure 111 : Comparaison des quantités produites de syngaz à hauts débits d'oxydant (sur-stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 500 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.6 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub>

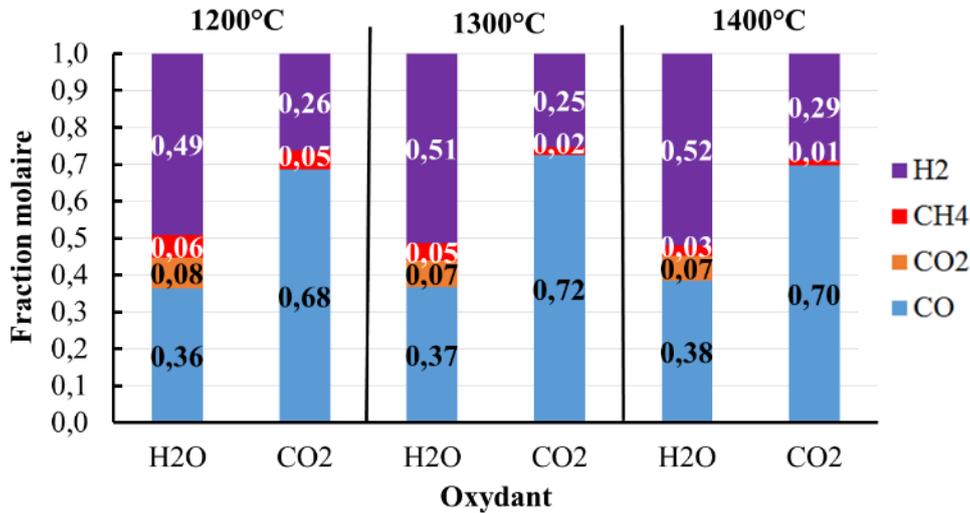


Figure 112 : Composition des syngaz produits à hauts débits d'oxydant (sur-stœchiométrie ; H<sub>2</sub>O : 500 mg/min ; CO<sub>2</sub> : 0.6 NL/min) lors de gazéification à l'eau et au CO<sub>2</sub>

On observe donc que la quantité de gaz produite est plus importante dans le cas d'une vapogazéification et ce quelle que soit la quantité d'oxydant ou la température et bien que les taux de conversion carbone soient plus élevés dans le cas d'une gazéification au CO<sub>2</sub> (Figure 105, Figure 108). Cela s'explique en partie par la possibilité que l'eau ait de réagir avec le CO pour former du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub> (Eq. I.11). Une quantité plus importante d'oxydant est alors consommée et intégrée au syngaz sous forme de H<sub>2</sub>. Cela est d'autant plus vrai en sur-stœchiométrie lorsque la production de CO<sub>2</sub> est plus importante. A l'inverse, lors d'une gazéification au CO<sub>2</sub>, il a été vu en IV.4.4.2 que l'augmentation du débit d'oxydant favorise la création d'eau qui n'est pas comptabilisée dans le syngaz. Concernant la quantité de CH<sub>4</sub> dans le syngaz, il apparaît que la gazéification au CO<sub>2</sub> en produit beaucoup moins. Cela s'explique par le fait que l'abondance de CO<sub>2</sub> favorise la réaction de reformage à sec du CH<sub>4</sub> (Eq. I.10) produisant ainsi plus de CO,

mais aussi par le fait que la proportion de H<sub>2</sub> disponible pour former du CH<sub>4</sub> est plus faible que lors d'un essai de vapogazéification.

#### **IV.4.5 Essais avec injection différée de l'oxydant**

Lors de la campagne expérimentale précédente, des essais d'injection d'oxydant en différé avait été réalisés. Il s'agissait de séparer la phase de pyrolyse de celle de la gazéification afin de montrer l'impact de la présence d'oxydant dans le processus de gazéification. Ces essais ont été réalisés à nouveau lors de cette campagne expérimentale en utilisant cette fois ci des quantités de biomasse plus importantes, passant de 1g à 10g et une durée d'injection passant de 20 s à 5 min.

Pour réaliser cette étude, de la biomasse est injectée dans le réacteur chaud sans ajout d'oxydant afin que la pyrolyse se fasse. Une fois la production de gaz de pyrolyse terminée, l'oxydant est injecté afin de gazéifier les chars et tars restants dans la cavité. L'absence d'oxydant lors de la phase de pyrolyse empêche certaines réactions en phase gazeuse telles que la réaction de Water-Gas shift ou le reformage du méthane.

##### ***IV.4.5.1 Injection d'eau différée***

La Figure 113 présente un comparatif de l'évolution de la production des quatre principaux gaz produits (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) au cours d'essais de gazéification avec des injections d'eau à la stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé. Ces essais ont été réalisés à 1300°C avec une injection de 10 g en 5 min de biomasse type A dans tous les cas.

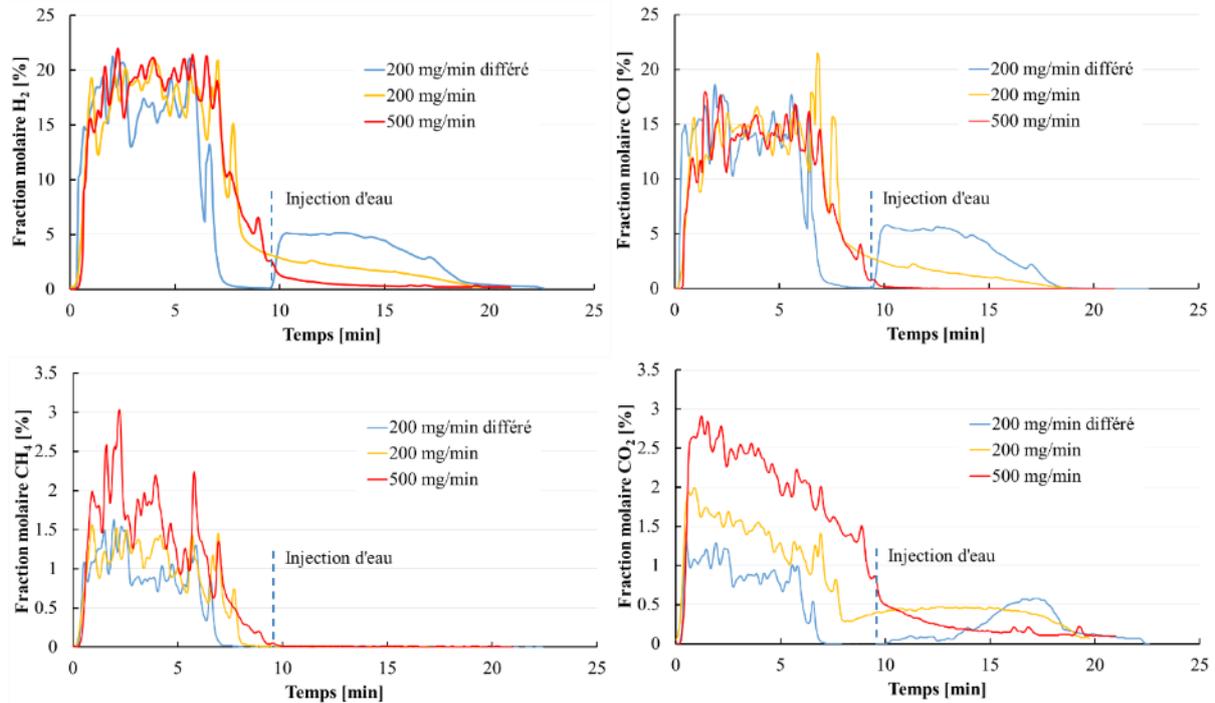


Figure 113 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire (argon inclus) de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  lors d'essais de gazéification avec injection d'eau en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé à  $1300^\circ C$

Il apparait clairement que les quantités de gaz produites lors de la phase sans oxydant de l'essai avec injection d'eau en différé sont moins importantes que pour les essais avec oxydant. Après injection d'eau, on observe une deuxième phase de production de gaz avec la gazéification des chars et une production quasi-équimolaire de  $H_2$  et  $CO$  (Eq. I.6). Il est intéressant de noter que dans le cas de l'injection en différé, la production de  $CH_4$  n'a lieu que lors de la phase de pyrolyse. Concernant le  $CO_2$ , bien qu'une certaine quantité soit produite lors de l'injection d'oxydant, la quantité totale produite est inférieure à celle obtenue lors d'essais avec injection d'oxydant en continu. De plus, la quantité totale de gaz produite lors d'un essai en injection différée est plus faible que dans les autres cas, comme en atteste la Figure 114 présentant les quantités de gaz produites dans chacun des cas étudiés. Cette différence s'explique par un taux de conversion du carbone plus faible dans le cas de l'injection en différé. Ce taux est de 80% pour l'injection en différé contre 85% et 85,4% pour les injections avec débit d'oxydant en proportion stœchiométrique et sur-stœchiométrique, respectivement.

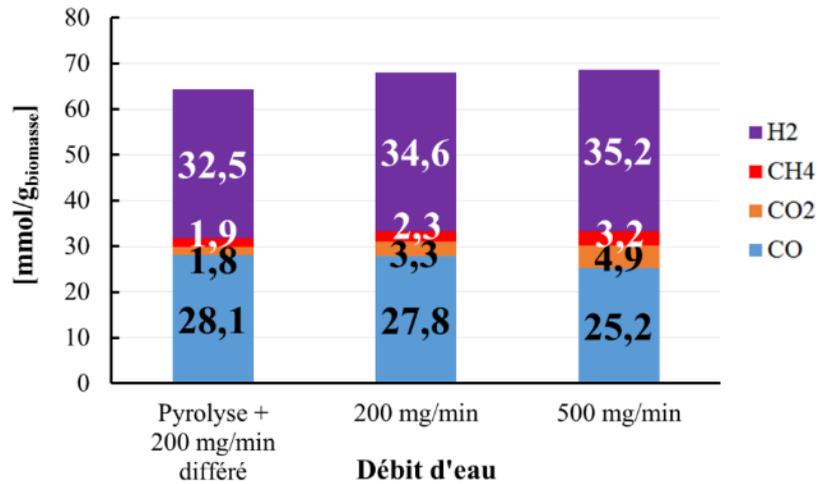


Figure 114 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essais de gazéification à 1300°C avec injection d'eau en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différée

Ces essais ont aussi été réalisés à 1200°C et sont présentés sur la Figure 115 avec le même comparatif que précédemment. Les quantités de gaz produites sont comparées sur la Figure 116.

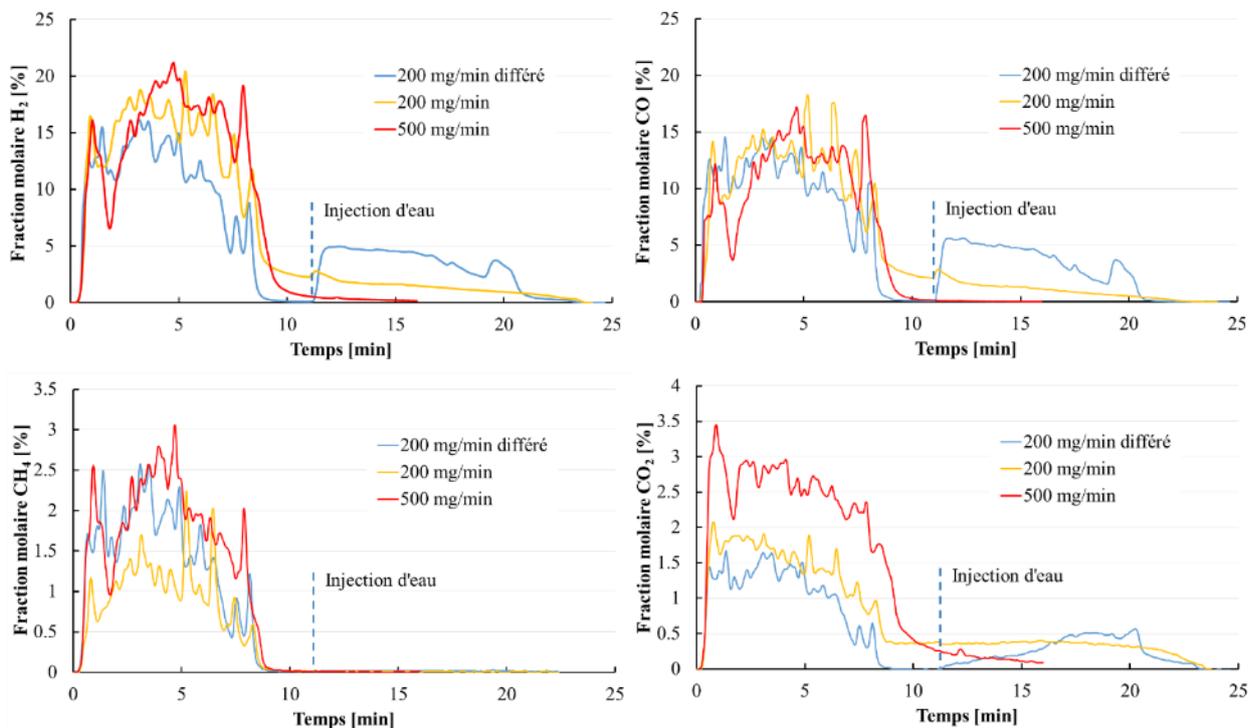


Figure 115 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire (argon inclus) de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> lors d'essais de gazéification avec injection d'eau en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différée à 1200°C

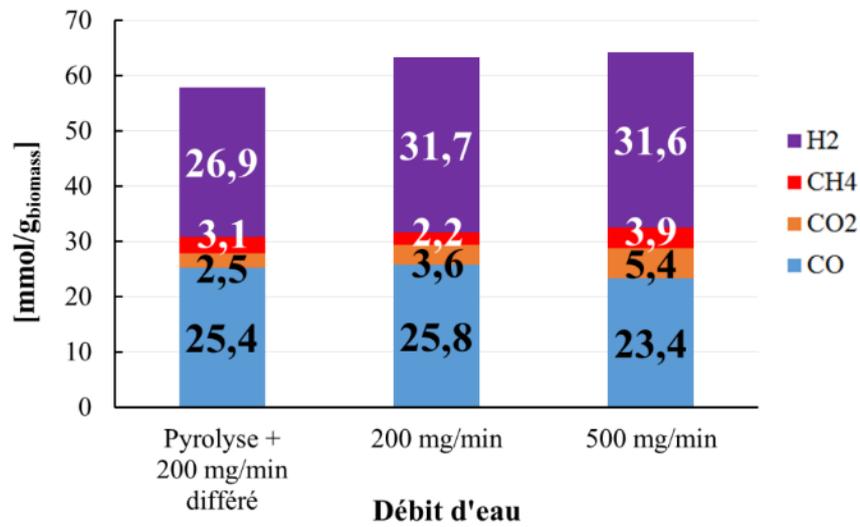


Figure 116 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essais de gazéification à 1200°C avec injection d'eau en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différée

Ces données confirment la reproductibilité des résultats présentés sur la Figure 113, les observations que l'on peut faire à 1200°C étant les mêmes que pour les essais à 1300°C. Les seules différences observées sont celles relatives aux variations de température déjà discutées en IV.4.2. Ces résultats viennent néanmoins confirmer les observations précédentes.

#### IV.4.5.2 Injection de CO<sub>2</sub> différée

Les mêmes essais ont été réalisés en injectant cette fois-ci du CO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions (stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différée). L'évolution de la production de gaz lors de ces essais est présentée sur les graphiques de la Figure 117 et les quantités totales de gaz produites rapportées à la masse de biomasse sur la Figure 118.

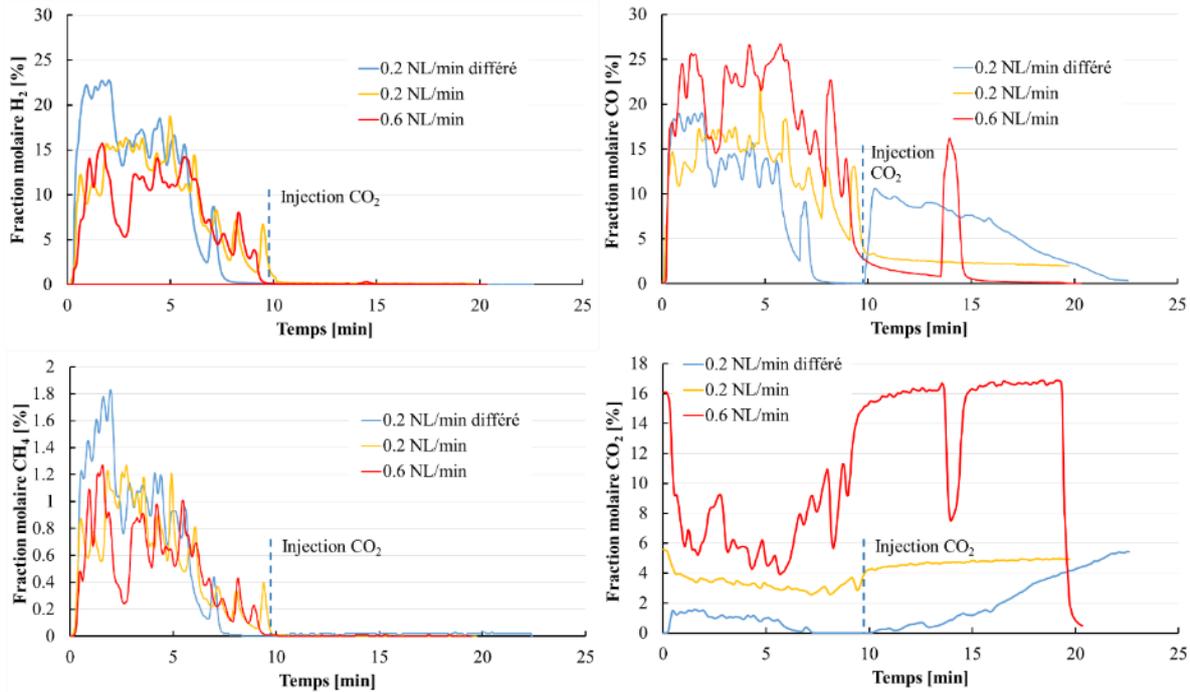


Figure 117 : Comparaison de l'évolution de la fraction molaire de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$  lors d'essais de gazéification avec injection de  $CO_2$  en stœchiométrie, en sur-stœchiométrie et en différé à  $1300^\circ C$

De la même manière que pour les essais à l'eau, la production de  $CH_4$  n'a lieu que lors de la phase de pyrolyse, mais dans le cas de la gazéification au  $CO_2$  il en va de même pour le  $H_2$ . Cela signifie que tout le  $H_2$  contenu dans la biomasse est produit lors de la phase de pyrolyse. Seule la production de  $CO$  est détectée lors de l'injection différée de  $CO_2$ , en accord avec la réaction de gazéification du char (Eq I.7). Concernant l'essai en sur-stœchiométrie (0,6 NL/min), il est à noter que la production ponctuelle de  $CO$  à la quatorzième minute est due à une chute de chars présents dans le tube d'injection dans la cavité. Cela montre donc que la pyrolyse débute dans le tube d'injection de la biomasse, ce qui paraît logique étant donné que la biomasse n'a pas besoin d'être au contact de l'oxydant pour se pyrolyser.

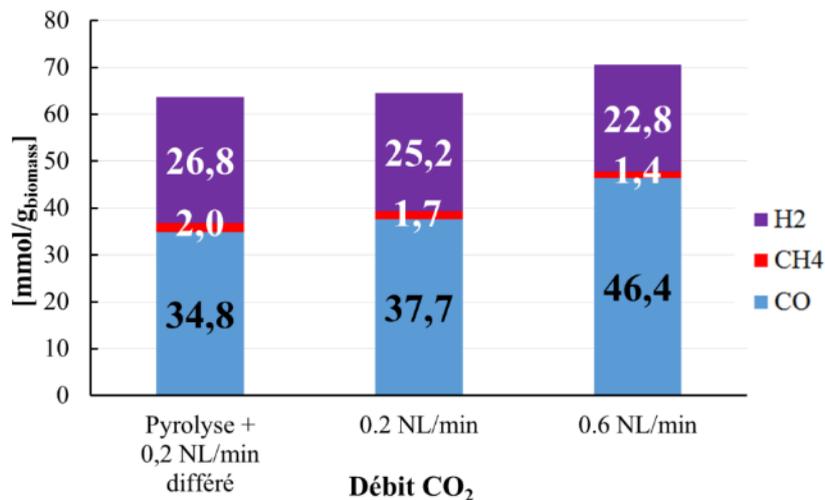


Figure 118 : Comparaison des quantités de gaz produites par gramme de biomasse sèche lors d'essai de gazéification avec injection de  $CO_2$  en stœchiométrie, sur-stœchiométrie et différé

Alors que pour les essais similaires à l'eau, l'essai en différé produisait la plus faible quantité de  $\text{CH}_4$ , dans le cas du  $\text{CO}_2$  c'est l'essai en différé qui en produit la quantité la plus importante. Cela s'explique une fois de plus par le fait que la présence de  $\text{CO}_2$  en quantité importante favorise la réaction de reformage du méthane à sec (Eq I.10) et que celle-ci est plus rapide que la réaction de reformage à la vapeur. De la même façon, la quantité de  $\text{H}_2$  est plus importante pour l'essai en pyrolyse car la gazéification au  $\text{CO}_2$  favorise la réaction de Water-Gas Shift inverse (Eq. I.11).

#### **IV.4.6 Variation du débit d'injection de biomasse**

Bien que cela fût difficile à réaliser à cause du faible couple du moteur, un essai à plus faible débit de biomasse a pu être réalisé. Pour cela, la biomasse de type B fût utilisée. Cette biomasse dont la granulométrie est plus élevée nécessite que le moteur reçoive une tension plus importante (7V) pour que le débit massique de biomasse soit à peu près le même que pour les autres biomasses. En alimentant le moteur à 4V comme c'est le cas pour les autres biomasses, on obtient ainsi un débit massique de biomasse type B d'environ 1 g/min. Il est à retenir que ces débits se sont trouvés être plus faibles une fois la trémie raccordée au réacteur chaud. Pour chacun des essais, 10 g de biomasse (humidité incluse) furent injectées dans le réacteur à  $1300^\circ\text{C}$  sous un flux de vapeur de 200 mg/min. La Figure 119 montre l'évolution de la production de syngaz dans le temps.

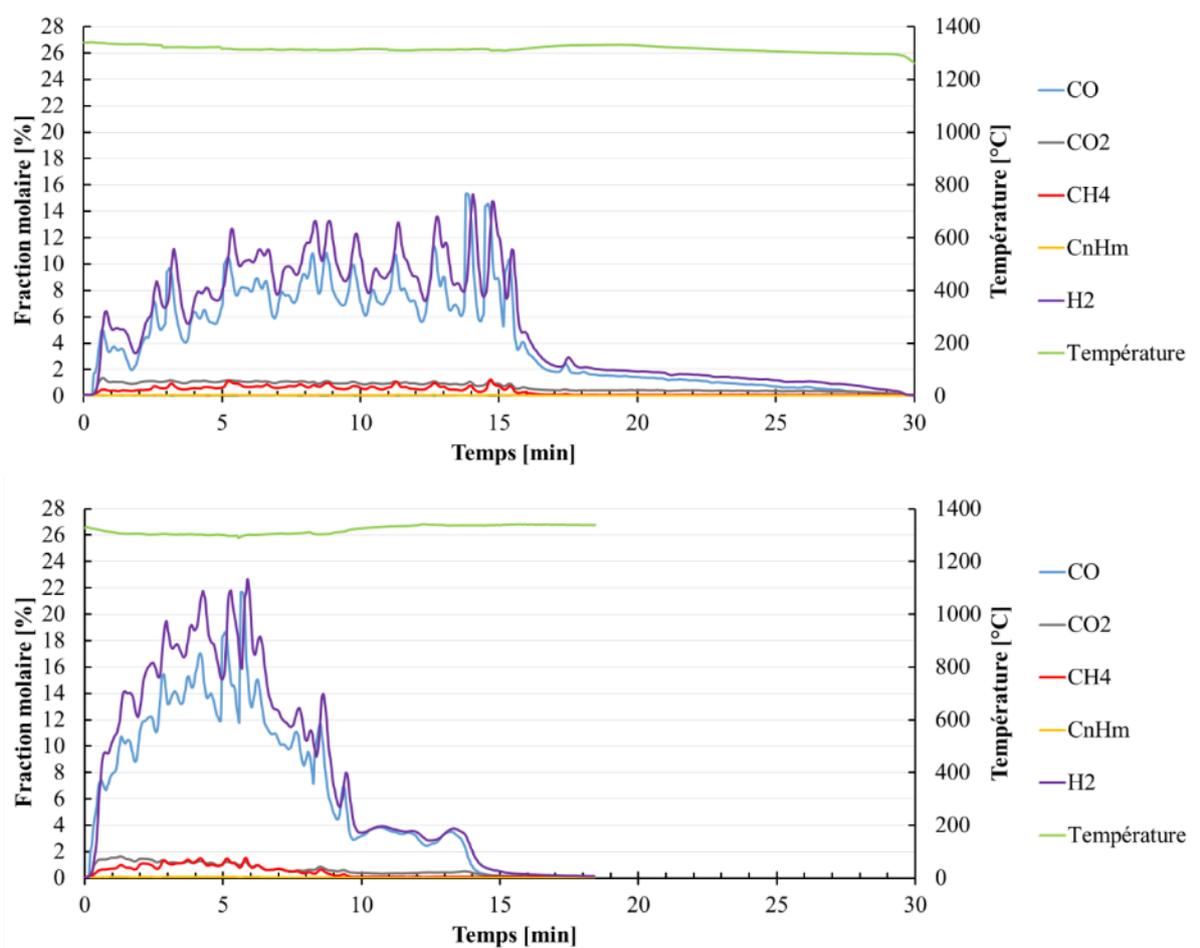


Figure 119 : Influence du débit de biomasse sur la fraction molaire des principaux gaz produits (argon inclus dans le calcul). En haut : débit bas 10 g en 16 min (tension moteur : 4V) ; en bas : débit haut >8 g en 10 min (tension moteur : 7V).

Pour une même quantité totale de biomasse injectée, on constate très clairement une différence de production de gaz dans le temps. A bas débit, l'injection et donc la majeure partie de la production, se fait sur 15 min contre 10 min à haut débit. Cependant la quantité totale de gaz produite est similaire dans les deux cas, comme en atteste le Tableau 21 qui présente les quantités de chaque gaz produites. Le taux de conversion de carbone calculé est le même dans les deux cas : 80,4%.

Tableau 21 : Quantités de gaz produites lors d'essais de vapogazéification avec différentes tensions d'alimentation du moteur d'injection de la biomasse

Alimentation moteur	Quantité produite de gaz (mole)					Total
	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	
4 V	0.229	0.287	0.041	0.020	0.002	0.579
7 V	0.248	0.307	0.027	0.017	0.001	0.601
Différence	7.85%	6.55%	-53.45%	-16.63%	-41.10%	3.63%

Si la quantité totale de gaz produite varie très peu, la quantité de chaque gaz prise individuellement change significativement. Ainsi la production de CO et H<sub>2</sub> est supérieure pour un haut débit de biomasse. Concernant les hydrocarbures, les quantités produites étant très faibles et l'analyseur assez peu fiable à cette échelle, il n'est pas prudent de conclure dessus. En revanche, la quantité de CO<sub>2</sub> diminue très clairement à haut débit de biomasse. Cela peut s'expliquer par le fait que diminuer le débit de biomasse revient à augmenter le ratio oxydant/biomasse comme cela était le cas en IV.4.4.1. L'oxydant se retrouve alors en sur-stœchiométrie (environ le double) et le surplus d'oxygène permet la formation de plus de CO<sub>2</sub> au détriment du CO. Cependant, l'augmentation du débit d'eau s'accompagne d'une augmentation de la quantité de H<sub>2</sub> produite, ce qui n'est pas le cas ici. Au contraire, la quantité de H<sub>2</sub> produite est réduite lorsque le débit de biomasse est réduit. Cependant, un seul essai comparatif ayant pu être réalisé à cause des problèmes de motorisation expliqués précédemment, il paraît peu avisé de conclure sur l'influence du débit de biomasse sur la production de H<sub>2</sub> surtout lorsque cette augmentation n'est que de 6,5%. Néanmoins des pistes de réflexion peuvent être envisagées. Ainsi, il serait intéressant d'étudier la question d'un point de vue énergétique, l'énergie reçue sur la durée totale de l'injection étant plus importante lorsque le débit de biomasse est réduit (injection sur un temps plus long) et la puissance consommée pour chauffer les réactifs plus faible. Un débit plus faible de biomasse implique donc un rendement énergétique plus faible du réacteur, les pertes thermiques devenant alors plus importante et le débit de gaz produit plus faible. Cependant un débit trop fort de biomasse empêcherait de maintenir le réacteur à la température de réaction dégradant la qualité du syngaz obtenu. Il serait donc intéressant de chercher à obtenir un débit de biomasse optimal pour le bon fonctionnement du réacteur en fonction de la température de réaction et de la puissance solaire disponible.

### **IV.4.7 Ensoleillement direct et indirect**

L'un des attraits principaux du réacteur REACSOL est de pouvoir choisir entre irradier directement les particules de biomasse ou bien le faire de manière indirecte grâce au rayonnement infrarouge réémis à l'intérieur de la cavité par une plaque de SiC soumise au flux direct. Le premier cas est censé permettre une gazéification plus rapide de la biomasse grâce à une puissance absorbée par la biomasse plus importante, tandis que le second permet de protéger le hublot du réacteur des produits de la gazéification en sacrifiant une partie de la puissance disponible. La Figure 120 montre les quantités de syngaz produites en ensoleillement direct et indirect lors de vapogazéification avec un débit d'oxydant de 200 mg/min à différentes températures. La Figure 121 compare les compositions de ces syngaz.

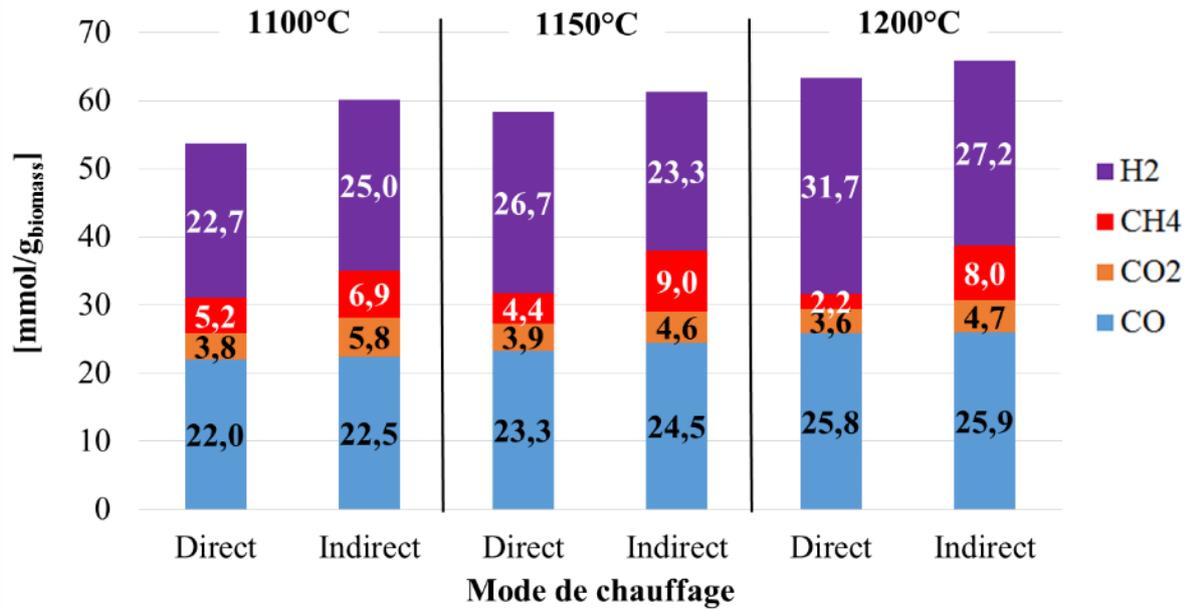


Figure 120 : Comparaison des quantités produites de syngaz lors d'essais de vapogazéification en flux direct et indirect

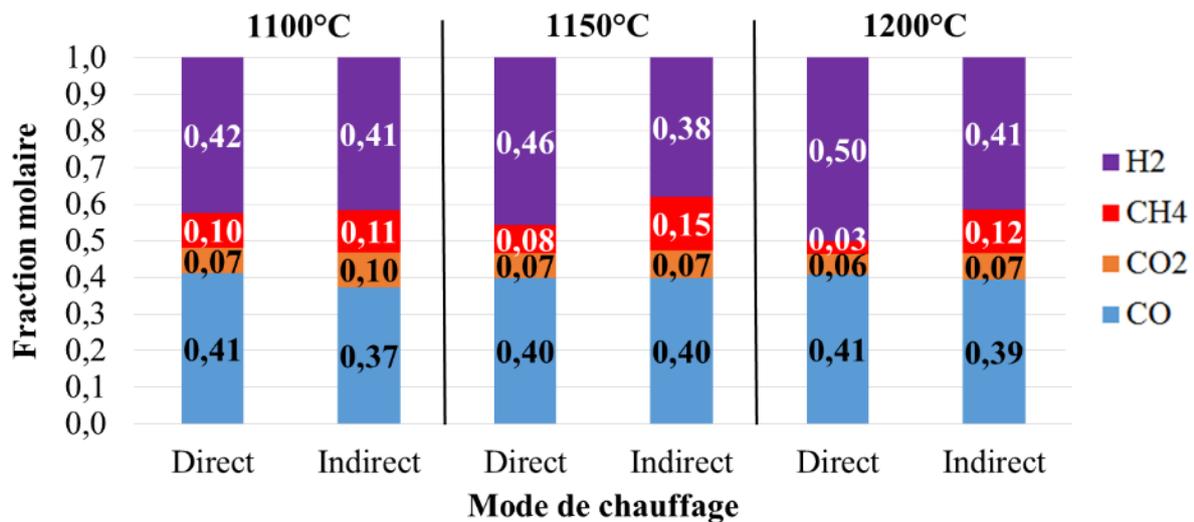


Figure 121 : Composition des syngaz produits lors d'essais de vapogazéification en ensoleillement direct et indirect

En terme de quantité produite de gaz, il apparaît très clairement que la quantité de gaz produite lors des essais en ensoleillement indirect est plus importante que celle des essais en chauffage direct. Cela se traduit par un taux de conversion du carbone calculé allant de 78,8 % à 83,4 % en direct contre 88,1 % à 97 % en indirect. Cette augmentation de la quantité de gaz produite semble se faire uniquement au travers de l'augmentation de la quantité de CH<sub>4</sub> produite au détriment de la quantité de H<sub>2</sub> produite. De plus, contrairement aux essais en flux direct, la quantité de CH<sub>4</sub> minimale est obtenue à la plus basse température. La différence se creuse donc à mesure que la température augmente et la quantité de CH<sub>4</sub> produite à 1200°C est alors quatre fois supérieure en flux indirect qu'en direct.

Une explication potentielle à ce phénomène vient du constat fait sur la plaque émettrice en SiC qui semble s'oxyder au cours des essais. En effet une fine couche argentée est retrouvée sur la plaque émettrice ou du moins une partie de celle-ci après chacun de ces essais. La Figure 122 montre une photo de la plaque émettrice après un essai de gazéification à la vapeur. Il s'avère de plus que les conditions de température et de pression partielle d'eau sont favorable à l'oxydation du SiC (Jacobson et al., 1990). La réaction d'oxydation du SiC à l'eau est la suivante :

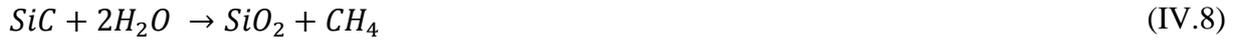


Figure 122 : Plaque émettrice en SiC après essais de gazéification à l'eau

Lors de chaque essai, l'eau est injectée avant la biomasse, or aucune trace de  $\text{CH}_4$  n'est détectée avant l'injection de la biomasse. De la même manière, la production de  $\text{CH}_4$  s'arrête lorsque la biomasse a fini d'être gazéifiée et que seule de l'eau et de l'argon sont encore injectés dans le réacteur. La présence d'eau ne semble donc pas être le facteur principal expliquant la formation accrue de  $\text{CH}_4$ . L'injection de la biomasse provoque une montée en pression dans le réacteur et il a été démontré qu'une pression plus importante favorise l'oxydation du SiC (Yoshimura et al., 1986). Bien que les variations de pression dans le réacteur (+ 200 mbar) soit faibles comparées à celles de l'étude citée (plusieurs bars), cette variation est peut être responsable de l'oxydation de la plaque émettrice. Cependant il est à noter que les particules de SiC au fond du réacteur ne sont pas oxydées, quel que soit les conditions.

Un autre facteur qui pourrait avoir une influence sur la formation de  $\text{CH}_4$  supplémentaire serait un changement dans l'hydrodynamique du réacteur dû à la présence de la plaque. En effet l'argon injecté dans le hublot ne rentre plus dans la cavité directement par l'ouverture du chapeau mais s'infiltre entre la cavité et l'isolant pour regagner la cavité à travers les différentes ouvertures réalisés pour les passages des gaz et des thermocouples. Ce changement dans l'hydrodynamique du réacteur pourrait influencer sur le temps de séjour des gaz qui deviendrait alors plus court favorisant ainsi la formation de  $\text{CH}_4$  au détriment du  $\text{H}_2$ .

Comparativement aux essais réalisés dans le réacteur tubulaire à chauffage indirect présentés dans le chapitre 3, la proportion de CH<sub>4</sub> dans le gaz de synthèse produit reste tout de même plus faible. En effet, la proportion de CH<sub>4</sub> dans le cas du réacteur REACSOL en chauffage indirect ne dépasse pas 15% tandis qu'elle est comprise entre 17% et 21% aux mêmes températures dans le réacteur tubulaire. Cela est dû aux importantes différences de temps de séjour des gaz qui favorisent le reformage du méthane dans le réacteur REACSOL.

#### IV.4.8 Essais longue durée en continu

L'un des objectifs derrière la conception du réacteur REACSOL est de démontrer la possibilité d'un procédé de gazéification solaire continu. Des essais ont donc été réalisés en injectant entre 30 et 50g de biomasse sur une durée allant de 15 à 30 min. Il ne fut pas possible de réaliser d'essais de plus longue durée à cause de la puissance limitée du moteur. En effet, dans le cas d'une injection de 30 ou 50 g, il est facile lors de la préparation de l'essai de concentrer la biomasse dans la trémie en un point proche de la sortie de cette dernière. De cette façon, le contact entre la vis et la biomasse est réduit au minimum nécessaire. Plus on rajoute de biomasse dans la trémie, plus celle-ci devra s'étaler dans la trémie pour se loger. A mesure que la biomasse s'étale dans la trémie, une plus grande partie de la vis est en contact avec de la biomasse sollicitant ainsi un plus grand effort de la part du moteur allant jusqu'à le bloquer complètement.

Ces essais sont aussi l'occasion de calculer le rendement énergétique du réacteur. En effet, sur les essais à courte durée d'injection, les rendements sont calculables sur des périodes de temps courtes ce qui les rend beaucoup plus sensibles aux aléas expérimentaux (blocage temporaire de l'injection, variation temporaire du DNI...). Sur les essais de plus longue durée, l'impact de ces aléas est amoindri et la valeur calculée est donc plus représentative du rendement du réacteur.

Différentes conditions opératoires ont pu être testées en procédé continu et le Tableau 22 présente la liste des essais continus réalisés, leurs conditions opératoires et les performances du réacteur.

Tableau 22 : liste des essais continus réalisés, de leurs conditions opératoires et des performances obtenues

Essai n°	Paramètres					Syngaz				Rendement conv. éner. solaire	Rendement réacteur
	Température	Oxydant	Débit Oxydant	Biomasse	Masse injectée	Temps de séjour gaz moy.	Taux de conv. carbone	H2/CO	CGE		
52	1200°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	50g	0,64 s	92,17%	1,05	1,09	25,32%	23,44%
55	1200°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	30g	0,60 s	83,78%	1,14	1,02	16,95%	16,24%
56	1300°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	30g	0,65 s	84,26%	1,17	1,03	15,89%	15,61%
57	1300°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	30g	0,54 s	85,58%	1,29	1,10	26,40%	24,63%
58	1100°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	30g	0,71 s	79,63%	1,08	0,95	39,76%	29,24%
63	1300°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type A	50g	0,54 s	90,23%	1,28	1,17	27,91%	25,99%
66	1300°C	CO <sub>2</sub>	0.2 NL/min	Type A	30g	0,53 s	82,36%	0,81	1,09	29,07%	25,79%
68	1300°C	H <sub>2</sub> O	200 mg/min	Type D	30g	0,74 s	76,19%	1,31	1,05	21,15%	16,26%
69	1300°C	H <sub>2</sub> O	500 mg/min	Type A	30g	0,63 s	94,74%	1,37	1,21	34,49%	30,86%

Tous les essais présentés dans ce tableau ont été réalisés avec le mode de chauffage direct. D'un point de vue expérimental, un paramètre important à surveiller lors de ces essais

fut la pression dans le réacteur, de façon à éviter que le hublot ne casse à cause de la différence de pression avec l'extérieur. En effet, la gazéification rapide de la biomasse provoque une montée en pression soudaine dans le réacteur. Pour aider à l'évacuation des gaz et ainsi réduire la pression dans le réacteur, une pompe à air comprimé type Venturi fut installée en sortie du circuit de gaz. Malgré cela des variations de pression de plus de 200 mbar ont été mesurées au cours de ces essais. Les tubes de sortie étant relativement fins et s'encrassant au fur et à mesure de l'essai, la pression dans le réacteur avait tendance à continuer de monter tout au long des expériences.

#### IV.4.8.1 Continuité du procédé

La Figure 123 présente l'évolution de la fraction molaire des principaux gaz produits au cours de l'un de ces essais longue durée. Il s'agit d'un essai de vapogazéification effectué dans le réacteur initialement chauffé à plus de 1300°C avec un débit d'eau de 200 mg/min. Au cours de cet essai, 50 g de biomasse de type A sont injectés sur 31 min. La quantité de gaz produite ainsi que le bilan de matière de cet essai sont présentés dans le Tableau 23. La masse de résidus donnée dans le tableau inclue l'eau condensée, les chars, les cendres et les potentiels goudrons. Ces résidus étant mélangés dans le bulleur, il n'est pas possible de connaître la masse exacte de chacun.

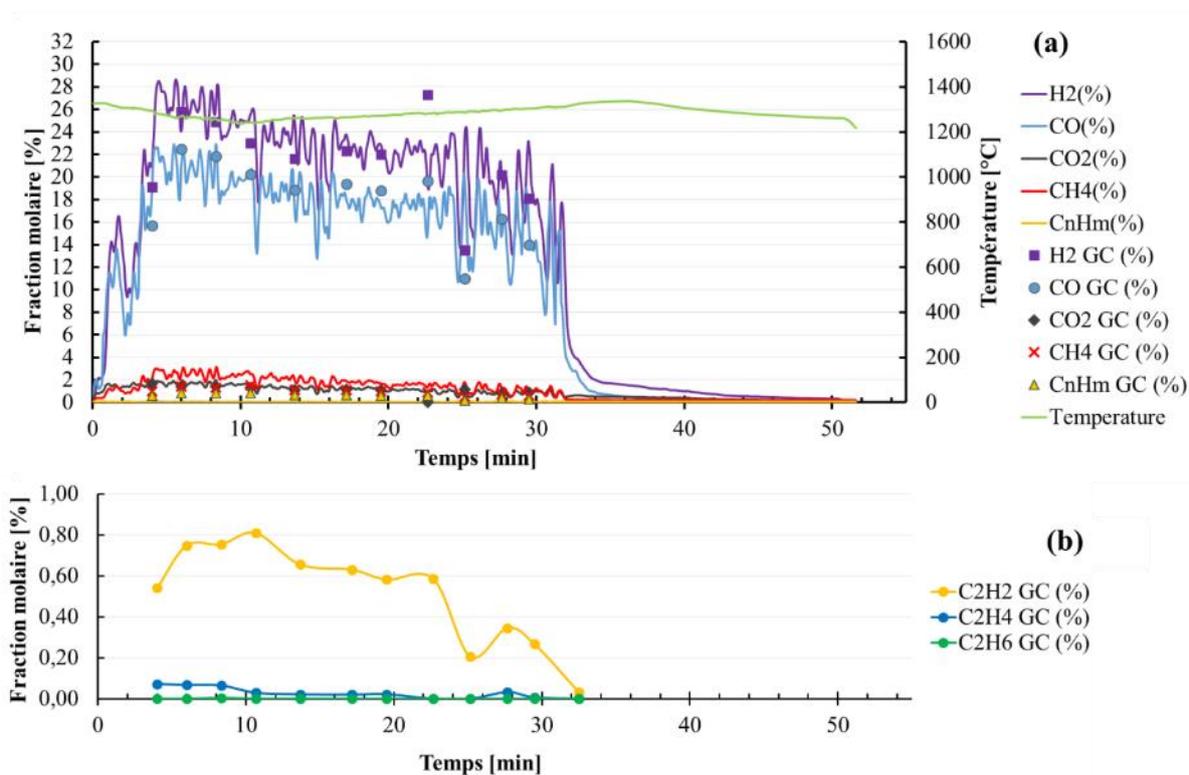


Figure 123 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures gazeux (b) lors d'un essai longue durée de vapogazéification de 50 g de biomasse à 1300°C (argon inclus)

Tableau 23 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 50 g de biomasse à 1300°C

Production de gaz [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]				Bilan matière [g]				Bouclage Bilan Matière
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Réactifs		Produits		
				Biomasse	H <sub>2</sub> O	Gaz	Résidus	
35,3	27,7	2,2	3,0	50	10,7	49,73	8,05	96,20%

En plus des mesures faites par l'analyseur (trais continus), ces graphiques montrent aussi les mesures réalisées par le chromatographe au cours de ces essais. Les mesures des hydrocarbures gazeux autres que CH<sub>4</sub> ont été réalisées au chromatographe uniquement. Mis à part quelques points de mesures au cours de l'essai, les valeurs mesurées par l'analyseur correspondent à celles du chromatographe et sont donc cohérentes. La comparaison des deux analyseurs est présentée dans le chapitre 3 (III.1.6).

Bien que lors de cet essai, l'injection se soit faite sans problème, le débit de biomasse n'est pas parfaitement stable pour autant. Cela s'explique par le fait qu'entre l'extrémité de la vis sans fin et la cavité du réacteur, la biomasse doit parcourir une courte section de tube en étant uniquement poussée par la biomasse derrière. Ainsi, il arrive régulièrement que la biomasse reste dans cette partie du réacteur quelques instants avant de tomber en bloc dans la cavité, ce qui donne une production de gaz en dent de scie.

Bien que l'injection ne soit pas parfaitement régulière, les performances du réacteur restent très bonnes, le taux de conversion du carbone calculé pour cet essai atteint même 90,2%. Le syngaz produit est lui aussi de très bonne qualité puisque le CGE (Cold Gas Efficiency) est de 1,16, ce qui représente donc une amélioration du pouvoir calorifique de la biomasse initiale de 16%. Le ratio molaire H<sub>2</sub>/CO sur la production totale est ici de 1,28. Cet essai fut réalisé dans de bonnes conditions d'ensoleillement avec un DNI compris entre 1010 W/m<sup>2</sup> et 1030 W/m<sup>2</sup> tout au long de l'essai. L'énergie totale absorbée par le réacteur lors de la période d'injection est de 5,33 MJ. Pour ce qui est du rendement énergétique du réacteur lui-même, le rendement de conversion de l'énergie ( $\eta_c$ ) est de 27,9% dans ces conditions de fonctionnement. Le rendement ( $\eta$ ) du réacteur est de 26%.

Avant que cet essai ne soit réalisé, un autre essai dans les mêmes conditions avait été réalisé mais en injectant 30 g de la même biomasse (Figure 124 et Tableau 24).

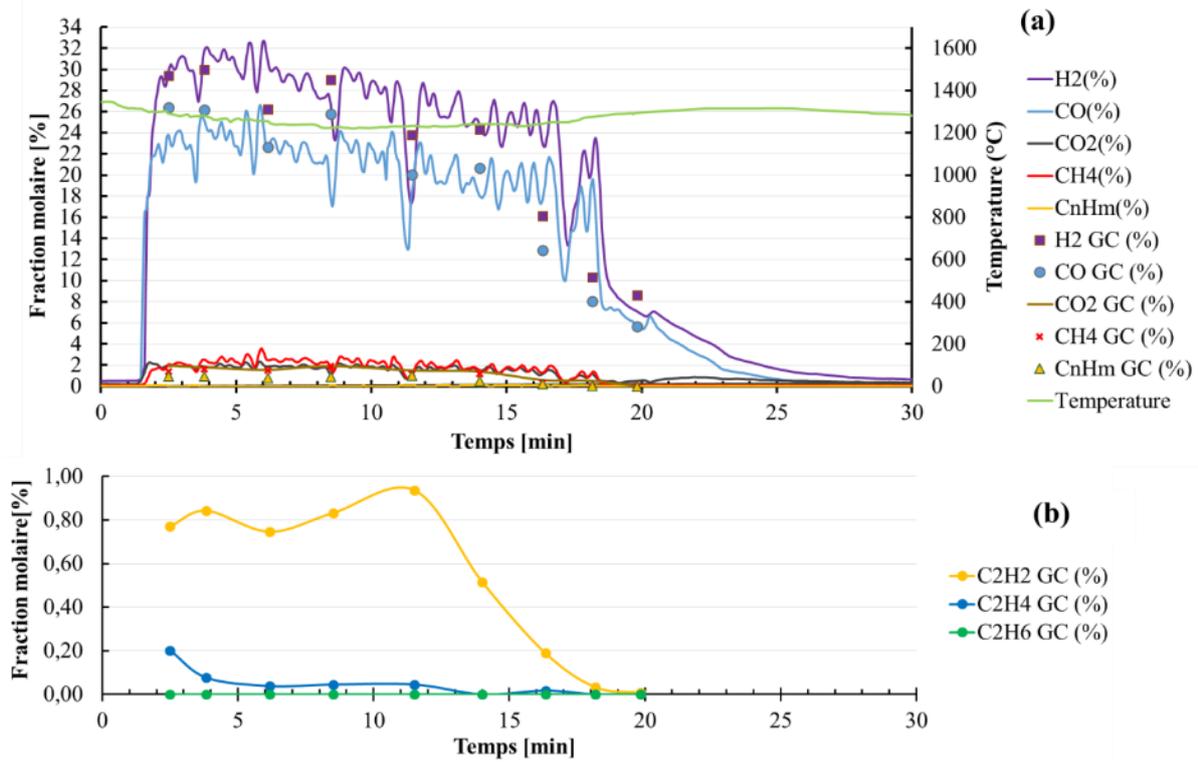


Figure 124: Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai longue durée de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1300°C (argon inclus)

Tableau 24 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1300°C

Production de gaz [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]				Bilan matière [g]				Bouclage Bilan Matière
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Réactifs		Produits		
				Biomasse	H <sub>2</sub> O	Gaz	Résidus	
34,2	26,5	2,3	2,5	30,00	6,00	28,58	5,30	94,10%

Le syngaz obtenu avait alors une composition équivalente à celui obtenu après une injection de 50 g. Cependant, le taux de conversion obtenu était plus faible, seulement 85,6 % faisant tomber le CGE à 1,10. Le ratio molaire H<sub>2</sub>/CO était le même ou presque avec une valeur de 1,29 pour cet essai. Les performances du réacteur étaient elles aussi les mêmes avec un rendement de conversion énergétique de 26,4% et un rendement du réacteur de 24,6%. Cela s'explique par le fait que les conditions d'ensoleillement sont sensiblement les mêmes avec un DNI très constant d'une valeur toujours autour de 1000 W/m<sup>2</sup>. Les résultats expérimentaux obtenus sur deux essais avec des conditions similaires sont donc reproductibles.

Il apparaît donc que plus la quantité de biomasse injectée est importante et donc plus le procédé tend à être continu, plus le taux de conversion et donc l'intérêt énergétique du procédé est manifeste. Cela se voit encore d'avantage lorsque l'on sait que l'essai réalisé dans des conditions similaires avec une injection de 10 g seulement dans le même réacteur ne produisait un syngaz avec un CGE égal à 1,03 seulement. Cependant, étant donné les problèmes rencontrés avec le moteur de la vis lors de ces essais, il ne fut pas facile de réaliser des essais avec 50 g de biomasse à chaque fois. C'est pourquoi la plupart des essais de longues durées ont été réalisés avec des injections de 30 g. Cette quantité maximise les chances de réaliser correctement les

injections, un blocage à ce niveau pouvant signifier la fin prématurée d'un essai et donc la perte d'une demi-journée de travail.

L'essai présenté sur la Figure 124 est utilisé comme référence pour évaluer l'influence de différents paramètres expérimentaux lors d'injections continues de biomasse.

#### IV.4.8.2 Influence de la température

Un essai similaire au précédent a été réalisé à 1100°C avec une injection de 30 g de biomasse de type A et une injection de 200 mg/min d'eau. Excepté la température, les conditions sont similaires à l'essai présenté sur la Figure 124. L'évolution de la production de gaz au cours de cet essai est présentée sur la Figure 125 et la production de gazeuse et le bilan de matière dans le Tableau 25.

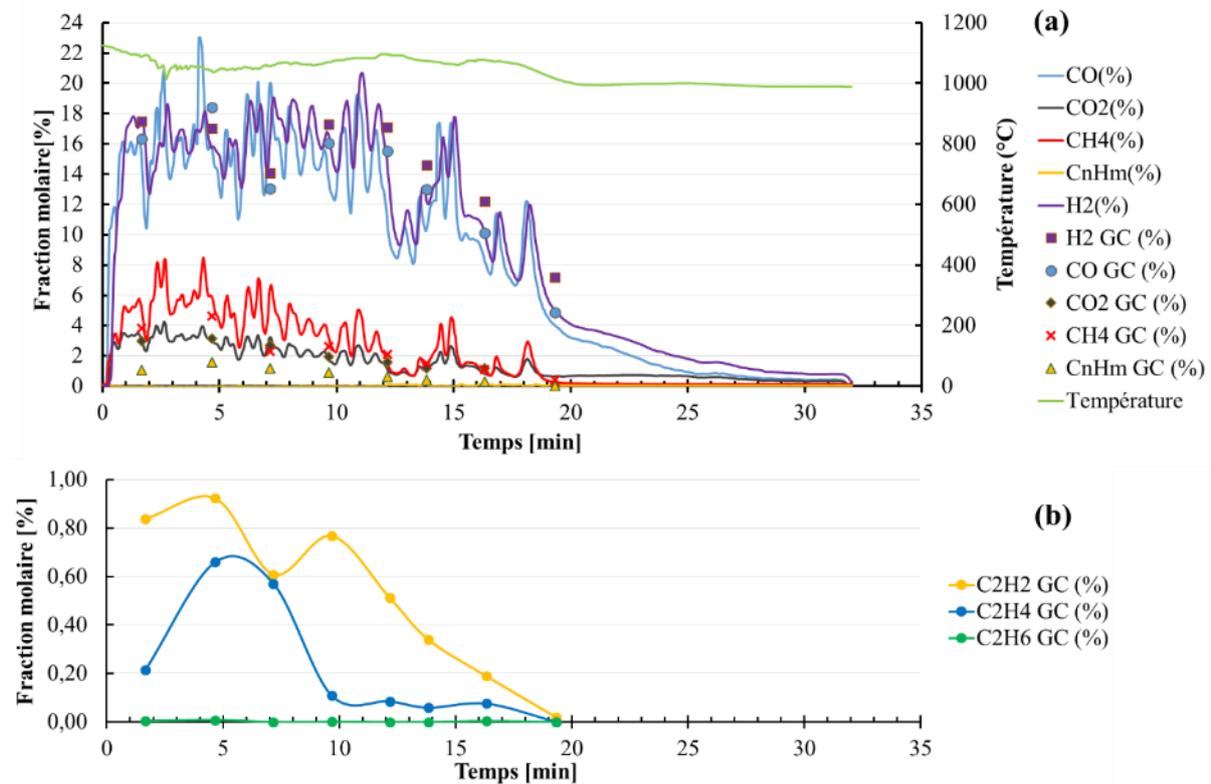


Figure 125 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (en haut) et des hydrocarbures légers (en bas) lors d'un essai longue durée de vapogazéification à 1100°C (argon inclus)

Tableau 25 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse à 1100°C

Production de gaz [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]				Bilan matière [g]				Bouclage Bilan Matière
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Réactifs		Produits		
				Biomasse	H <sub>2</sub> O	Gaz	Résidus	
22,0	20,4	3,4	5,2	30,00	6,33	25,56	8,46	93,65%

Les différences liées au niveau de température apparaissent clairement sur ces courbes. En effet, le taux de CH<sub>4</sub> est bien plus haut que pour l'essai à 1300°C, de même que les taux de

CO et CO<sub>2</sub> semblent bien plus bas dans le cas présent. Le ratio H<sub>2</sub>/CO tombe alors à 1,08. Cela a une conséquence importante au niveau énergétique, le CGE du syngaz produit tombant à 0,95. Ceci veut donc dire que le syngaz produit lors de cet essai a un potentiel énergétique plus faible que la biomasse initialement injectée. Cela s'explique aussi par le fait que le taux de conversion du carbone n'est que de 79,6%, l'un des plus faibles calculés lors de cette campagne expérimentale et le plus faible concernant les essais continus sur de longues durées.

En revanche, l'efficacité du réacteur est bien plus intéressante lors de cet essai à basse température. En effet, le rendement de conversion énergétique du réacteur est de 39,8%, ce qui s'explique par le fait que même si l'énergie de chauffe des réactifs est plus faible, la puissance solaire reçue par le réacteur pour le maintenir à température est en proportion encore plus faible. Ainsi, la quantité totale d'énergie absorbée par le réacteur lors de la période d'injection est de 2,05 MJ seulement. Mais le rendement global du réacteur sur cet essai n'est pas en reste et atteint 29,2 %. Ceci s'explique une fois de plus par le fait que même si le CGE du syngaz est inférieur à 1, l'énergie reçue par le réacteur nécessaire pour la transformation de la biomasse est bien moins importante elle aussi.

Même si les performances du réacteur sont plus élevées dans le cas présent, cette configuration à basse température n'est pas intéressante du point de vue de la valorisation énergétique de la biomasse comme en atteste le CGE.

#### ***IV.4.8.3 Essai continu sous CO<sub>2</sub>***

Une autre injection continue de 30 g de biomasse type A à 1300°C fut réalisée en utilisant cette fois ci du CO<sub>2</sub> comme agent oxydant à un débit de 0,2 NL/min. L'évolution de la production gazeuse au cours de l'essai peut être visualisée sur la Figure 126. Le bilan de matière de l'essai et la production de gaz rapportée à la masse de biomasse sont présentés dans le Tableau 26.

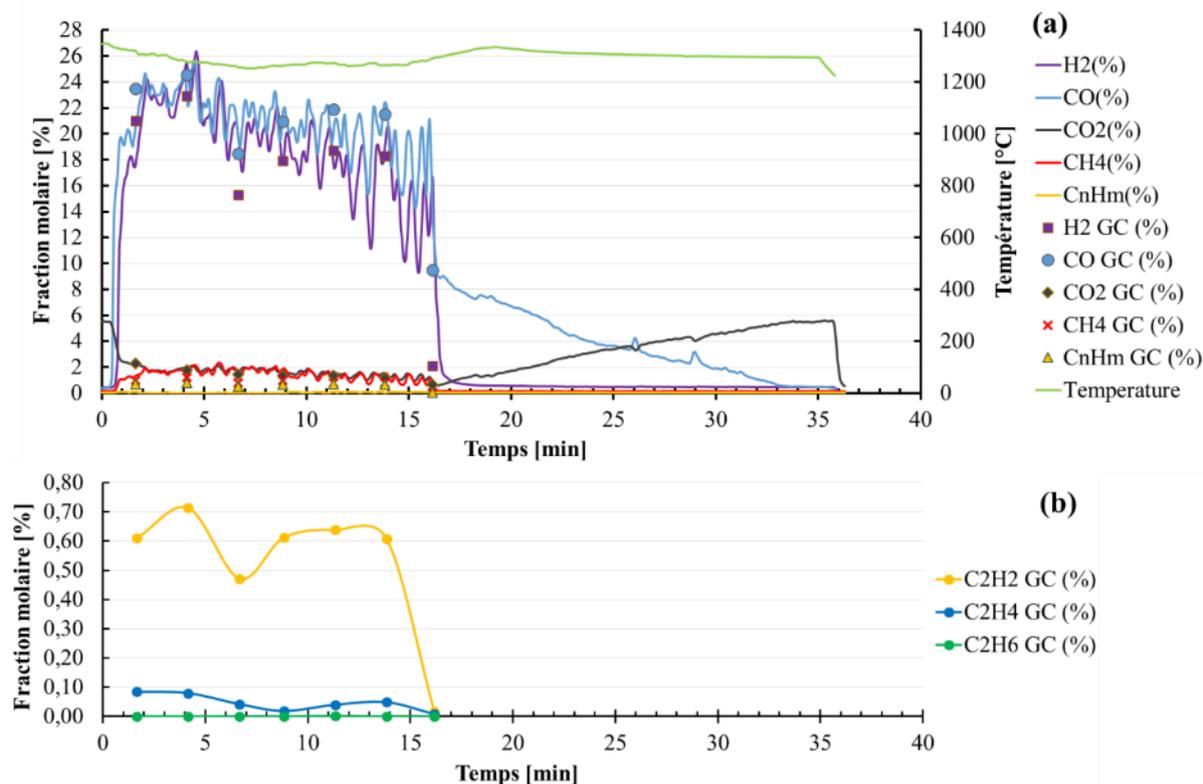


Figure 126 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai longue durée de gazéification au CO<sub>2</sub> à 1300°C (argon inclus)

Tableau 26 : Production de gaz et bilan de matière d'un essai de gazéification au CO<sub>2</sub> de 30 g de biomasse à 1300°C

Production de gaz [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]				Bilan matière [g]				Bouclage Bilan Matière
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Réactifs Biomasse	Produits CO <sub>2</sub>	Gaz	Résidus	
26,4	32,4	-	2,2	30,00	14,06	38,05	2,60	92,27%

Il est à noter que le CO<sub>2</sub> n'est pas compté dans la production gazeuse mais qu'il est inclus dans les gaz pour le bilan matière. La masse de résidus ne concerne donc que les chars et les cendres produits au cours de l'essai.

Sur ces courbes, on aperçoit très clairement l'influence du type d'oxydant comparé aux essais sous H<sub>2</sub>O, la production de CO devenant supérieure à celle de H<sub>2</sub>. La fraction molaire de CH<sub>4</sub> est similaire à celle obtenue dans des conditions similaires lors d'une gazéification à l'eau. Cependant, le taux de conversion du carbone lors de cet essai n'est que de 82,4 %, ce qui est la plus faible valeur obtenue lors d'un essai en continu à cette température. Le CGE aussi est un peu plus faible et n'est que de 1,09. D'un point de vue des performances du réacteur, celles-ci sont assez similaires voire légèrement meilleures que dans le cas de la gazéification à l'eau. Ainsi le rendement de conversion énergétique est de 29,1% et le rendement du réacteur de 25,8%.

Sur la dernière partie de la courbe, on peut voir que la production de CO continue longtemps après l'injection de biomasse tandis que la production de H<sub>2</sub> s'arrête brutalement après la fin de l'injection de la biomasse. Cela s'explique par le fait que la gazéification au CO<sub>2</sub>

est un procédé plus lent que la gazéification à l'eau et que tout le H<sub>2</sub> provient de la phase de pyrolyse qui est un processus beaucoup plus rapide que la gazéification des chars. Il serait donc intéressant de réaliser à l'avenir des essais de gazéification au CO<sub>2</sub> de plus longue durée afin de savoir si le réacteur finit par être saturé de char à cause de la lenteur de la réaction ou bien si suffisamment de particules de char parviennent à s'échapper par la sortie des gaz pour assurer un fonctionnement continu du réacteur.

#### IV.4.8.4 Influence du débit d'oxydant

De la même façon que présenté en IV.4.4.1, un essai en sur-stœchiométrie d'eau (500 mg/min) fut réalisé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à 1300°C avec une injection de 30g de biomasse de type A. L'évolution de la production des différents gaz au cours de cet essai est présentée sur la Figure 127.

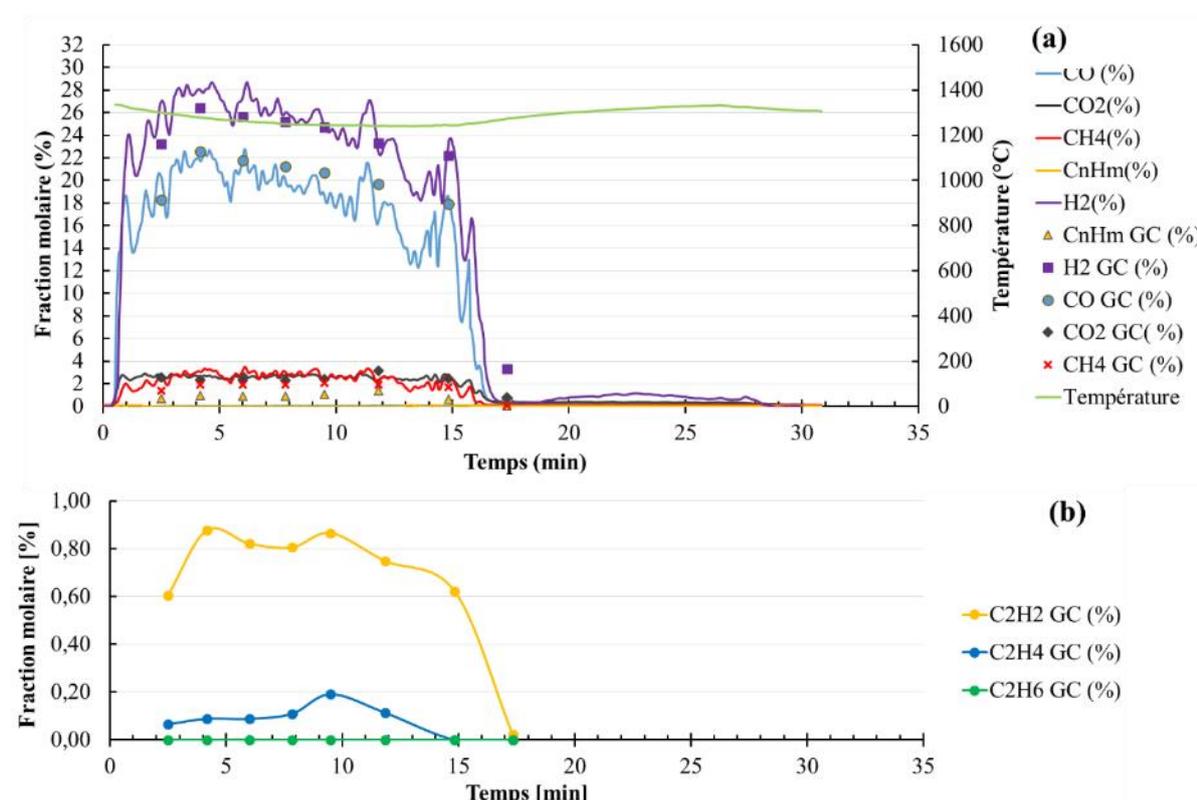


Figure 127 : Évolution de la fraction molaire des principaux gaz (a) et des hydrocarbures légers (b) lors d'un essai de vapogazéification longue durée avec injection d'eau en sur-stœchiométrie à 1300°C (argon inclus)

Tableau 27 : Production de gaz et bilan matière d'un essai de vapogazéification de 30 g de biomasse avec injection d'eau en sur-stœchiométrie à 1300°C

Production gazeuse [mmol/g <sub>biomasse</sub> ]				Bilan matière [g]				Bouclage Bilan Matière
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Réactifs		Produits		
				Biomasse	H <sub>2</sub> O	Gaz	Résidus	
35,8	26,9	4,0	3,7	30,00	14,79	31,89	11,68	97,27%

De la même façon que pour l'essai au CO<sub>2</sub>, la production de gaz diminue brutalement après la fin de l'injection, à la fois pour H<sub>2</sub> et CO dans ce cas, ce qui confirme que la gazéification à l'eau est plus rapide. Cette chute dans la production de gaz survenant après 15 min, il est clair que dans le cas présent le débit de biomasse réel correspond à peu près au débit théorique de 2 g/min. Dans le cas de l'essai à la stœchiométrie présenté en IV.4.8.1, il est difficile de savoir si le fait que la production dure 30 min pour 50 g injecté est dû au fait que le débit réel de biomasse est légèrement plus faible que le débit théorique ou bien que le fait que l'oxydant ne soit pas en sur-stœchiométrie ralentisse le processus.

D'un point de vue énergétique, cet essai est le meilleur réalisé lors de cette campagne expérimentale. En effet, avec un ratio H<sub>2</sub>/CO de 1,37, le CGE du gaz atteint une valeur de 1,21, soit une augmentation de 21 % du potentiel énergétique de la biomasse initiale, pour un taux de conversion carbone de 94,7 %. Ce haut taux de conversion du carbone se traduit par une production totale de gaz supérieur à 2,15 mole, soit plus de  $7,85 \times 10^{-2}$  mole par gramme de biomasse sèche injecté, ce qui est la plus forte production réalisée lors de cette campagne expérimentale. Il en va de même pour les performances du réacteur, son rendement de conversion énergétique est alors de 34,5 % et son rendement global de 30,9 %.

Aucun n'essai n'a pu être réalisé avec un débit d'oxydant CO<sub>2</sub> en sur-stœchiométrie

Les essais réalisés lors d'injections de biomasse sur de longues durées affichent donc la même sensibilité aux différentes conditions expérimentales que les essais de plus courtes durées, mais présentent des performances énergétiques bien plus intéressantes. Alors que le CGE atteignait un maximum de 1,1 lors des essais de courte durée, il atteint 1,21 dans des conditions similaire pour un essai de longue durée.

## Conclusion

La conception d'un nouveau réacteur solaire pour la gazéification de biomasse s'est achevée avec succès par la fabrication d'un premier prototype de 1,5 kW solaire baptisé REACSOL. Ce prototype fut testé avec succès sous flux solaire concentré lors d'une campagne expérimentale au laboratoire PROMES-CNRS.

Une étude paramétrique du fonctionnement du réacteur fut réalisée au cours de la campagne expérimentale. Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux obtenus lors de la campagne expérimentale sur le réacteur solaire tubulaire. Les résultats concernant certains paramètres expérimentaux et notamment la température de réaction qui avait alors été identifiée comme le facteur ayant le plus d'influence ont été confirmés. La composition du gaz de synthèse obtenu diffère cependant de celle de la campagne précédente du fait que le fonctionnement du réacteur soit différent. La plus grande différence concerne le temps de séjour des gaz qui fut nettement allongé par rapport au réacteur tubulaire. La production de  $\text{CH}_4$  est alors largement réduite, améliorant ainsi la qualité du gaz de synthèse.

Des essais avec des durées d'injections de biomasse plus longues ont permis d'attester de la viabilité du procédé développé lors d'un fonctionnement continu. Il fut constaté que les performances du réacteur REACSOL sont plus hautes au cours de ces essais de longues durées notamment au travers de l'étude du CGE. Le CGE maximum obtenu au cours de cette campagne expérimentale fut de 1,21 ce qui représente donc une amélioration du potentiel énergétique de la biomasse de 21%. Cette performance est comparable à celle obtenue sur le réacteur tubulaire, cependant la quantité de biomasse traitée est ici deux fois supérieure dans le réacteur REACSOL que dans le réacteur tubulaire pour une puissance consommée seulement 50% plus importante.

Le bon fonctionnement du réacteur REACSOL a donc été validé au cours de cette campagne expérimentale, mais l'observation de son fonctionnement au cours de ces essais laisse à penser que des points d'amélioration sont envisageables pour de futurs prototypes. Ces améliorations concernent essentiellement l'aspect hydrodynamique du réacteur. Le comportement exact des particules dans le réacteur est en effet très difficile à caractériser expérimentalement et bien que le jaillissement des particules ait pu être observé lors de certains essais, le fonctionnement du jet n'est pas encore maîtrisé. Qui plus est, l'injection d'argon dans le réacteur joue un rôle essentiel dans son fonctionnement mais l'impact de ces injections sur l'hydrodynamique et le procédé en général n'est pas bien connu. L'influence du débit de biomasse et de la taille des particules sur les performances du réacteur est également un domaine à caractériser de façon plus approfondi afin notamment d'identifier des paramètres optimaux.

Pour aider à la compréhension du réacteur, améliorer son fonctionnement et éventuellement imaginer une mise à l'échelle supérieure, de nouveaux travaux de thèse débiteront à la suite de ceux présentés ici. Ces travaux se concentreront notamment sur la simulation du réacteur REACSOL, de son hydrodynamique interne et des réactions y prenant place. Avant cela, une première étude visant à simuler le réacteur d'un point de vue thermique fut réalisée au cours de

cette thèse et les résultats de ces travaux sont présentés dans le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit.



# **V Chapitre 5**

## **Simulation thermique du réacteur solaire à jet**

## **Introduction**

Le bon fonctionnement du réacteur a été démontré dans le chapitre précédent mais certaines zones d'ombres concernant son hydrodynamique interne et le comportement des particules subsistent. Étant données les conditions opératoires extrêmes du réacteur et sa géométrie, il est impossible d'observer l'intérieur du réacteur. Pour tenter de comprendre plus en détail son fonctionnement, il fut donc décidé de recourir à une modélisation du réacteur.

Une étude complète du réacteur implique une modélisation des échanges thermiques, de l'écoulement des fluides et des particules et du processus de gazéification de ces dernières. Un travail aussi complet requiert un temps considérable et sera donc l'objet d'une thèse faisant suite aux travaux présentés ici. Une première modélisation du réacteur d'un point de vue thermique fut cependant réalisée au cours de cette thèse avec l'aide d'Houssame Boujjat, alors stagiaire au LSHT, qui poursuivra cette étude au cours de sa thèse. La suite de logiciel ANSYS 18.0 fut utilisé.

Un premier modèle simplifié du réacteur en deux dimensions avec axisymétrie, requérant un temps de calcul limité, est d'abord réalisé pour tester certaines hypothèses de travail et fonctionnalités du logiciel. Les questions de la modélisation de la source radiative et de l'intégration d'un puits de chaleur représentant les pertes dues à l'endothermicité de la réaction de gazéification sont des points importants abordés avec ce modèle. A partir des résultats obtenus sur ce premier modèle, un modèle en 3 dimensions reprenant la géométrie exacte du réacteur est développé. Les modes de chauffage direct et indirect du réacteur sont modélisés et les résultats obtenus sur les modèles sont comparés aux données expérimentales pour les valider. Dans tous les cas les modèles développés ici sont des modèles statiques.

## **V.1 Simulation thermique 2D**

### **V.1.1 Modèle 2D**

Ce premier modèle est réalisé en 2D par axisymétrie selon l'axe vertical central du réacteur. Cette méthode permet des temps de calculs maîtrisés pour obtenir rapidement des résultats permettant de valider des hypothèses de travail qui seront ensuite utilisées sur un modèle 3D.

### V.1.1.1 Géométrie

Ce modèle fut réalisé sous ANSYS DesignModeler en respectant les dimensions du réacteur tel que décrit en Annexe B. La configuration de ce premier modèle est représentée sur la Figure 128.

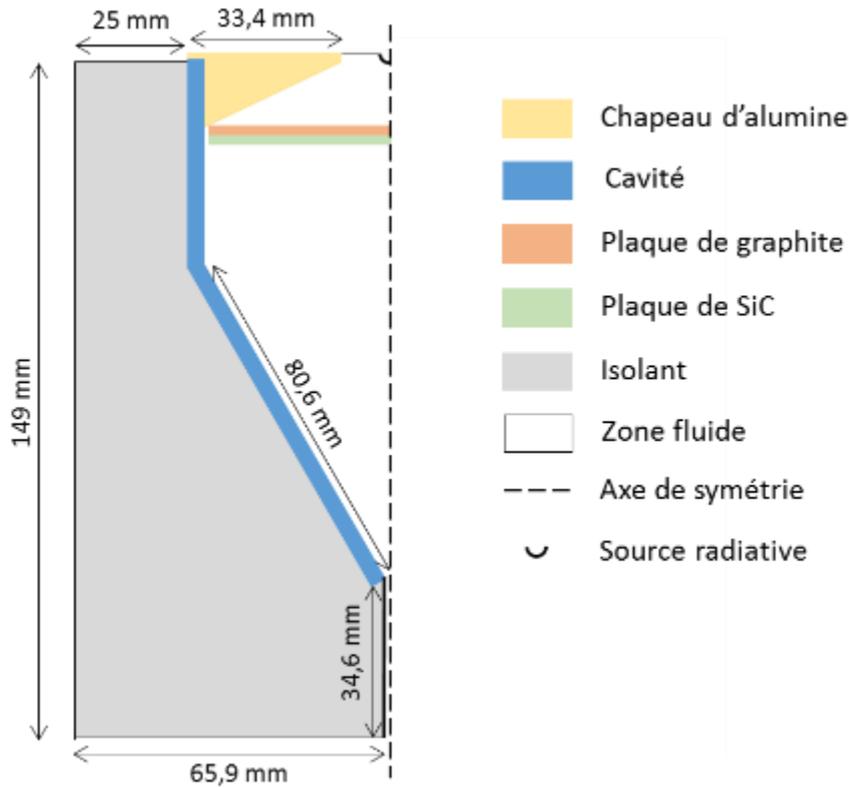


Figure 128 : Modèle 2D axisymétrique du réacteur REACSOL

Ce modèle ne permet pas de représenter toute la complexité de la géométrie du réacteur et certaines pièces, comme le tube et la vis d'injection de la biomasse ou encore le tube de sortie des gaz, ne peuvent être représentées. Une injection de gaz est tout de même conservée et est réalisée au niveau de l'ouverture du chapeau du réacteur, la sortie des gaz se faisant par le fond du réacteur. Cette configuration n'est certes pas représentative de l'hydrodynamique réelle du réacteur mais est suffisante dans le cadre de cette première étude.

Au centre de l'ouverture du chapeau d'alumine (sur l'axe de symétrie) une paroi semi-transparente permet de simuler le rayonnement solaire concentré.

Deux modèles sont réalisés, l'un pour l'étude du chauffage direct (sans plaques) et le second pour l'étude du chauffage indirect (avec plaques). Dans le cas du modèle avec plaques, un espace de 1 mm est laissé entre les plaques et la paroi de la cavité pour permettre le passage du gaz.

V.1.1.2 Conditions aux limites

Les différentes conditions aux limites utilisées dans ce modèle sont décrites sur la Figure 129.

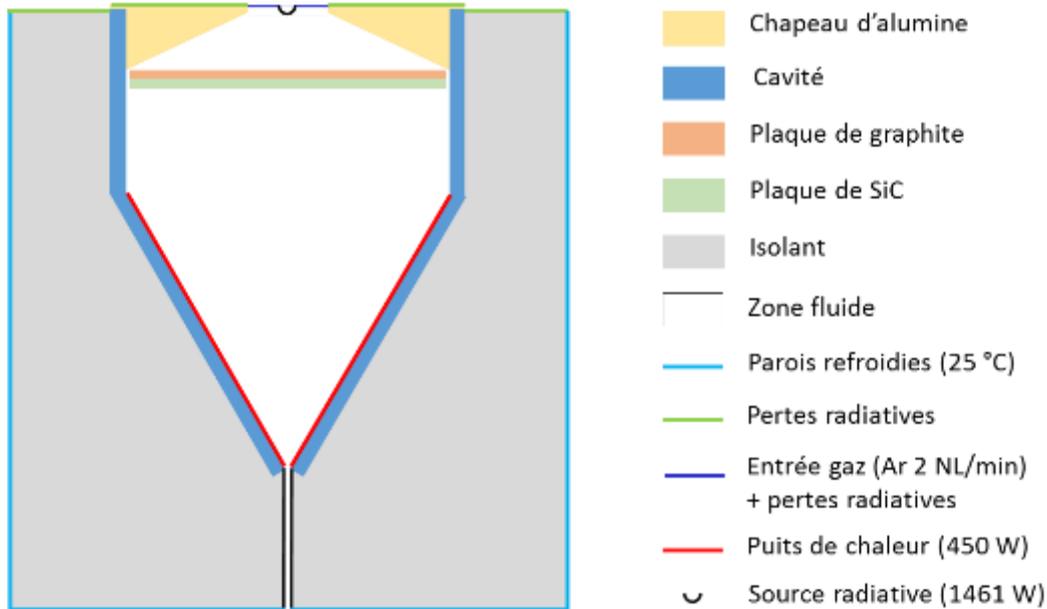


Figure 129 : Conditions aux limites du modèle 2D REACSOL

Une paroi semi-transparente hémisphérique de 2 mm de diamètre est utilisée pour simuler le rayonnement solaire concentré incident. Cette source de chaleur a une puissance fixée à 1461 W, ce qui correspond à la puissance reçue par le réacteur au niveau de l'ouverture pour un DNI de 1 kW/m<sup>2</sup>. Plusieurs modèles ont été imaginés pour que cette source radiative soit la plus représentative possible du rayonnement solaire concentré atteignant le réacteur. Le choix du modèle de la source radiative et sa configuration exacte sont développés plus tard (voir V.1.5.1). De l'argon est injecté par la surface autour de la source radiative à un débit de 2 NL/min et à une température de 25°C, ce qui correspond au débit effectivement injecté au niveau du hublot lors du fonctionnement du réacteur REACSOL. L'échappement du gaz se fait par le fond du réacteur dans le cadre de ce modèle et la pression à l'intérieur du réacteur est supposée constante et égale à la pression atmosphérique sur les lieux de test du réacteur REACSOL (850 mbar).

Les parois refroidies en inox n'étant pas représentées sur ce modèle, une condition de température fixe (25°C) est imposée à toutes les parois normalement refroidies par ce biais. Ce modèle étant purement thermique, l'injection de biomasse et la réaction de gazéification ne sont pas intégrées. Dans le réacteur les réactifs froids absorbent une partie de la chaleur et l'endothermicité de la réaction affecte aussi la température dans le réacteur. Un puits de chaleur surfacique représentant ces pertes est donc appliqué au niveau du cône de la cavité pour représenter l'impact de cette réaction. La puissance absorbée par ce puits de chaleur a été calculée de façon à correspondre à la puissance nécessaire pour la chauffe du bois et des gaz injectés à 1400°C ainsi que la puissance nécessaire à la réaction endothermique. Les calculs réalisés sont les mêmes que pour estimer  $P_{chauffe}$  et  $P_{réaction}$  dans le chapitre 4 (voir IV.4.1.4).

Cette puissance a été estimée à 450 W pour un fonctionnement du réacteur à 1400°C avec un débit d'eau de 200 mg/min et un débit de biomasse de 2g/min.

Les particules de biomasses ne sont donc pas représentées dans le modèle ce qui a certainement une influence sur le rayonnement. Lors des essais, le rayonnement est en effet absorbé en partie par les particules se trouvant dans le réacteur et non complètement par les différentes parois du réacteur comme c'est le cas dans ce modèle. De plus le gaz de synthèse normalement produit lors de la gazéification n'est pas représenté non plus.

Pour simuler les pertes radiatives au niveau de la surface supérieur du réacteur, une condition de type radiation est imposée aux parois. ANSYS Fluent permet en effet la simulation d'échanges radiatifs avec une surface externe (outer surface) d'une taille très supérieure à celle de la paroi rayonnante. Cette surface externe est caractérisée par une émissivité ('external emissivity', considérée égale à son absorptivité) et une température ('external temperature'). La surface rayonnante est considérée comme échangeant avec le miroir de la parabole, une émissivité faible de 0,1 et une température de 25°C sont donc choisies. Cette fonction du logiciel permet aussi de rajouter une couche virtuelle d'un matériau en surface sans avoir besoin de la représenter sur le modèle. Une couche de zirconium représentant le feutre protecteur présent sur le dessus du réacteur lors des essais est donc ajouté. Les pertes convectives sur ces parois sont négligées

### V.1.1.3 Matériaux

Les matériaux utilisés pour ces simulations sont les mêmes que ceux utilisés pour la fabrication du réacteur et présentés dans la partie IV.1.4. Les propriétés de ces matériaux utilisés pour les calculs sont données dans le Tableau 28. Elles sont susceptibles de changer avec la température mais très peu de données sont disponibles pour les températures considérées. Les valeurs sont donc données à 25°C (sauf précision contraire) et l'hypothèse sera faite que ces valeurs sont constantes et ne dépendent pas de la température. Le chapeau et le tube de sortie étant tous les deux constitués d'alumine, leurs caractéristiques sont identiques.

Tableau 28 : Propriétés physique des matériaux à 25°C

Élément	Densité [kg/m <sup>3</sup> ]	Capacité thermique [kJ/kg.k]	Conductivité thermique [W/m <sup>2</sup> .K]	Émissivité
Chapeau	4000	795	7	0,96
Cavité	7100	800 (1400°C)	35 (1400°C)	0,97
Isolant	400	800	0,22 (1200°C)	
Plaque Graphite	1400	710	25	0,98
Plaque SiC	3100	750	120	0,96
Feutre Zirconium	5700	500	2,2	
Tube de sortie	4000	795	7	0,96

Pour cette étude, les parois internes du réacteur sont considérées comme des corps gris et opaques. Ces parois sont caractérisées sous ANSYS Fluent par une émissivité (voir V.1.1.3) et une fraction de diffusion. La fraction de diffusion est un nombre entre 0 et 1 qui

permet de quantifier la fraction du rayonnement réfléchi par une paroi de manière diffuse par rapport au rayonnement réfléchi de manière spéculaire. Une valeur de 1 indiquant que la totalité du rayonnement est réfléchi de manière diffuse. Pour cette étude, la valeur de la fraction de diffusion de toutes les parois internes sera prise égale à 1.

## V.1.2 Nombres adimensionnels

Du fait de l'injection de gaz et de l'arrivée du rayonnement solaire concentré, de nombreux phénomènes physiques ont lieu dans la cavité du réacteur au cours de son fonctionnement. Au niveau thermique, ces phénomènes sont le rayonnement, la convection forcée et la convection naturelle. S'il est évident que le rayonnement joue un rôle important dans le bon fonctionnement du réacteur, il est plus difficile d'estimer l'importance de la convection forcée et de la convection naturelle. Pour travailler de façon efficace sous ANSYS Fluent, il convient de se faire une idée de l'importance de ces phénomènes physiques grâce au calcul des nombres adimensionnels que sont le nombre de Reynolds et le nombre de Grashof.

### V.1.2.1 Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds permet de caractériser la nature d'un écoulement en étudiant le rapport entre les forces d'inertie appliquées au fluide et la viscosité de ce fluide et est défini de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} \quad (\text{V. 1})$$

Le réacteur est ici parcouru d'argon à un débit de 2 NL/min et le calcul est donc réalisé pour ce débit en considérant le diamètre du cylindre de la cavité du réacteur (78 mm) comme étant la longueur caractéristique  $L$ . La viscosité dynamique de l'argon est prise à 27°C et a une valeur de  $\mu = 22,9 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  (Lide, 2005). N'ayant pas d'autres valeurs disponibles, l'hypothèse sera faite que cette valeur ne varie pas en fonction de la température. Pour faciliter le calcul on considère que le réacteur est en mode chauffage direct et que les plaques ne sont donc pas présentes. La valeur ainsi calculée pour le nombre de Reynolds est de  $Re = 660$  à 1400°C.

Pour un écoulement interne, un Reynolds inférieur à 2300 indique que l'écoulement est laminaire. Il est cependant à noter qu'un certain nombre d'hypothèses ont dû être faites pour réaliser ce calcul, la valeur trouvée reste donc à considérer avec précaution. De plus, la longueur caractéristique ici utilisée pour le calcul est celle utilisée pour le cas de tube cylindrique à diamètre constant, la géométrie réelle du réacteur est plus complexe et induit potentiellement plus de turbulences dans l'écoulement. Enfin, la température n'est pas constante dans le réacteur, ce qui est susceptible de provoquer des turbulences. Pour toutes ces raisons, le modèle sera donc considéré comme turbulent et un modèle de turbulence sera choisi. Le calcul présenté ici permet cependant d'estimer un ordre de grandeur pour le nombre de Reynolds qui sera utile par la suite.

### V.1.2.2 Nombre de Grashof

Le nombre de Grashof est un autre nombre adimensionnel qui permet de caractériser l'importance de la convection naturelle due à un changement de densité d'un fluide suite à une variation de température. Ce nombre peut être mis en relation avec le nombre de Reynolds pour estimer l'importance de la convection forcée par rapport à la convection naturelle. Le nombre de Grashof est défini par la formule suivante :

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TL^3\rho^2}{\mu^2} \quad (\text{V. 2})$$

Le coefficient de dilatation  $\beta$  n'étant pas connu il a été estimé en utilisant la bibliothèque Coolprop<sup>5</sup> développée sous Python. Sa valeur est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Les autres hypothèses restent les mêmes que pour le calcul du nombre de Reynolds. La valeur du nombre Grashof est donc estimée à  $Gr = 42.10^5$

Pour limiter le temps de calcul sous ANSYS Fluent, il est possible de ne pas prendre en compte la convection naturelle ou la convection forcée dans les calculs, c'est pourquoi il faut connaître l'importance de ces phénomènes. Le réacteur étant parcouru par un débit d'argon, il apparaît évident que la convection forcée soit prise en compte mais ce n'est pas le cas de la convection naturelle. La convection naturelle n'est intégrée au calcul que si elle a un impact important sur les résultats. Pour estimer cet impact, le rapport  $\frac{Gr}{Re^2}$  est utilisé. Ce rapport permet de comparer l'importance de la convection naturelle par rapport à la convection forcée. Si  $\frac{Gr}{Re^2} \gg 1$  alors la convection naturelle est prédominante et la convection forcée peut être négligée, à l'inverse si  $\frac{Gr}{Re^2} \ll 1$  alors la convection naturelle peut être négligée. Si aucune de ces conditions n'est remplie alors les deux types de convections doivent être prises en compte. Ce rapport peut être aussi calculé directement par la formule suivante :

$$\frac{Gr}{Re^2} = \frac{g\beta\Delta TL}{V^2} \quad (\text{V. 3})$$

Dans le cas présent la valeur calculée est de  $\frac{Gr}{Re^2} = 9,6$ . La convection naturelle et la convection forcée seront donc toutes les deux prises en compte dans les calculs.

<sup>5</sup> <http://www.coolprop.org/>

### V.1.3 Équations et modèles physiques

Pour représenter les différents phénomènes physiques du modèle, plusieurs équations et modèles physiques sont utilisés. Le réacteur fonctionnant à petite échelle, l'hypothèse est faite qu'il fonctionne à pression constante proche de la pression atmosphérique. L'argon sera alors décrit comme un gaz parfait incompressible permettant l'utilisation du modèle 'incompressible ideal gas'. Ce modèle repose sur l'équation des gaz parfaits en prenant pour variable de pression une valeur constante (operating pressure) représentative de la pression dans le réacteur au cours des essais (850 mbar). L'équation des gaz parfaits est définie de la façon suivante :

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (\text{V. 4})$$

Afin que le calcul converge dans le cas où la convection naturelle est présente, la discrétisation spatiale de la pression 'PRESTO !' a été utilisée. Le solveur sélectionné pour la simulation est un 'pressure based solver' recommandé par ANSYS dans le cadre d'écoulement sans onde de choc et à faible mach comme c'est le cas ici.

Les équations de Navier Stokes représentant la conservation de la quantité de mouvement, de la masse et de l'énergie sont utilisées pour la résolution du modèle. Ces équations sont simplifiées dans le cadre de cette étude puisque le modèle développé ici est un modèle statique sur lequel la composante temporelle n'a pas d'influence. Les équations simplifiées utilisées par ANSYS Fluent sont les suivantes :

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho u \cdot \nabla u = -\nabla p + \mu \Delta u + \rho g \quad (\text{V. 5})$$

Conservation de la masse :

$$u \cdot \rho u = 0 \quad (\text{V. 6})$$

Conservation de l'énergie :

$$\nabla \cdot (u(\rho E + p)) = \nabla \cdot (K_{eff} \nabla T) + S_h \quad (\text{V. 7})$$

Dans le cas présent, le terme source  $S_h$  est fixé en fonction du choix du modèle de transfert radiatif.

Les équations présentées ici sont résolues par ANSYS Fluent sous forme moyennée par la décomposition de Reynolds et dépendent alors du choix du modèle de turbulence. La décomposition de Reynolds permet de décrire une variable  $N$  en la décomposant en sa moyenne  $\bar{N}$  et ses fluctuations  $N'$ . Dans le cas d'un modèle stationnaire et donc ne dépendant pas du temps, on a :

$$N(x, y, z) = \bar{N}(x, y, z) + N'(x, y, z) \quad (\text{V. 8})$$

En décomposant le champ de vitesse de la sorte, il est possible de moyenner les équations de Navier Stokes. Le terme  $\rho \overline{V'_i V'_j}$  appelé tenseur de Reynolds ou contrainte de Reynolds apparaît alors. Pour résoudre ce terme, il est souvent fait usage de l'hypothèse de Boussinesq qui introduit le concept de la viscosité turbulente  $\mu_t$ . Le tenseur de Reynolds peut alors être défini de la manière suivante :

$$\rho \overline{u_i' u_j'} = \mu_t \left( \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial y_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial y_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (\text{V. 9})$$

Il convient alors de choisir un modèle de turbulence pour exprimer la fonction  $\mu_t$ . Le modèle k- $\varepsilon$  est le modèle le plus couramment utilisé et sera utilisé dans le cadre de ces simulations. Ce modèle considère la viscosité turbulente comme une fonction de l'énergie cinétique turbulente  $k$  et du taux de dissipation turbulente  $\varepsilon$ . La viscosité turbulente est alors définie de la façon suivante :

$$\mu_t = 0,09 \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{V. 10})$$

Avec :

$$k = \frac{1}{2} \overline{u_i'^2} \quad (\text{V. 11})$$

$$\varepsilon = \nu \overline{\frac{\partial u_i'}{\partial y_j} \frac{\partial u_j'}{\partial y_i}} \quad (\text{V. 12})$$

Enfin pour ce qui est des transferts radiatifs, le modèle DO (Discrete Ordinates) est utilisé car il permet de modéliser des parois semi transparentes, ce qui sera utile pour la modélisation de la source radiative (voir V.1.5.1). Ce modèle repose sur la résolution directe de l'équation de transfert radiatif selon un nombre fixe d'angles solides déterminé par la discrétisation de l'espace angulaire  $4\pi$ . L'équation de résolution du modèle est la suivante :

$$\nabla \cdot (I(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s}) + (a + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega \quad (\text{V. 13})$$

## V.1.4 Maillage

Le maillage du modèle fut réalisé sous ANSYS DesignModeler. Pour s'assurer de la bonne qualité du maillage deux critères de qualité furent étudiés : l'orthogonalité et l'inclinaison des cellules. Plusieurs maillages du modèle furent réalisés et le choix du modèle définitif fut fait en fonction de ces deux critères.

### V.1.4.1 Inclinaison

Dans l'idéal un maillage est composé de cellules ayant la forme de carrés ou de triangles équilatéraux ou encore d'un mélange des deux. L'inclinaison des cellules (*skewness*,  $Skw$ ) est un nombre allant de 0 à 1, calculé pour chaque cellule et permettant de mesurer à quel point les cellules d'un maillage se rapprochent de cette forme idéale. Le calcul de l'inclinaison se fait grâce à la formule suivante (ANSYS, 2015) :

$$Skw = \max \left[ \frac{\theta_{max} - \theta_e}{180 - \theta_e}, \frac{\theta_e - \theta_{min}}{\theta_e} \right] \quad (\text{V. 14})$$

La valeur de l'angle idéal  $\theta_e$  est prise égale à  $60^\circ$  dans le cas d'une cellule triangulaire et à  $90^\circ$  dans le cas d'une cellule carrée. Plus la valeur se rapproche de 0, plus la cellule a une forme proche de celle d'une cellule parfaite, à l'inverse plus la valeur se rapproche de 1, plus la cellule est de mauvaise qualité. La Figure 130 présente des exemples de cellules parfaites et de mauvaises qualités issues de la documentation en ligne d'ANSYS ainsi que les critères de qualité des cellules en fonction de la valeur d'inclinaison.

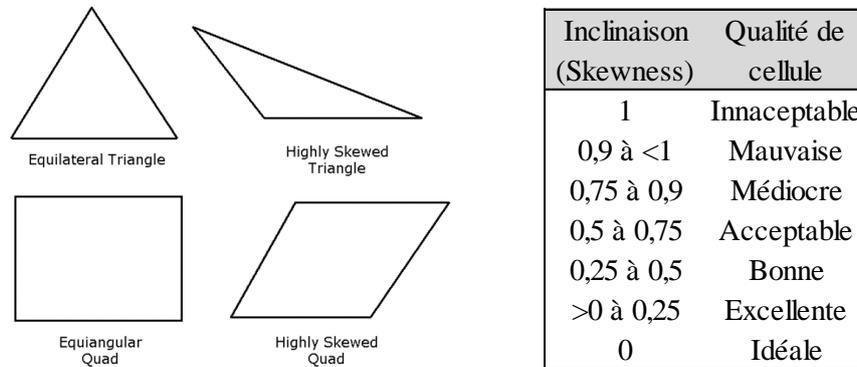


Figure 130 : Critère de qualité de forme d'une cellule 2D d'un maillage et exemples de cellules (ANSYS, 2015)

#### V.1.4.2 Orthogonalité

L'autre critère de qualité étudié est l'orthogonalité des cellules. Dans un cas idéal, le vecteur normal à la surface commune de deux cellules passe par le barycentre de ces deux cellules. Le calcul de l'orthogonalité permet de mesurer à quel point cette condition est respectée ou non. L'orthogonalité doit donc être calculée pour chacun des côtés d'une cellule et est définie par la formule suivante :

$$ort = \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{e}_i}{\|\vec{A}_i\| \|\vec{e}_i\|} \quad (V. 15)$$

La Figure 131 représente graphiquement les vecteurs utilisés pour ces calculs.

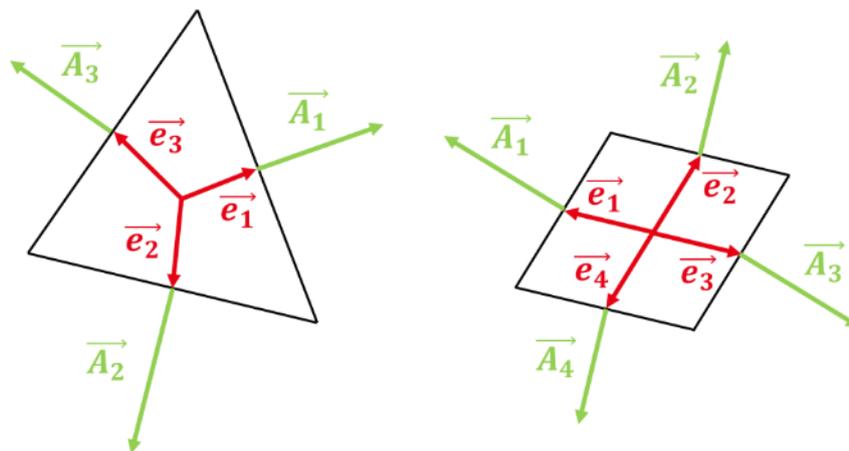


Figure 131 : Représentation graphique des vecteurs utilisés pour les calculs d'orthogonalité en 2D

L'orthogonalité est toujours comprise entre 0 et 1 et plus le résultat est proche de 1, plus le maillage est de bonne qualité.

### V.1.4.3 Choix du maillage

Dans le cas de ce modèle, plusieurs maillages ont été réalisés avec des cellules quadrilatérales et triangulaires et chacun de ces modèles comporte un nombre de cellules différent. Une réduction du nombre de cellule réduit le temps de calcul au risque de diminuer la qualité du maillage et donc la pertinence des résultats obtenus lors des simulations. Le Tableau 29 donne le nombre de cellules de chacun des trois maillages réalisés ainsi que l'inclinaison et l'orthogonalité moyennes calculées pour ces maillages (calculs réalisés automatiquement par ANSYS DesignModeler).

Tableau 29 : Caractéristiques des différents maillages étudiés

Maillage	Nombre de cellules	Inclinaison	Orthogonalité
Grossier	1270	0,177	0,946
Moyen	11020	0,062	0,99
Fin	26331	0,057	0,991

Si l'on se réfère aux critères d'inclinaison et d'orthogonalité, le maillage moyen est déjà un maillage d'une qualité suffisante pour l'étude. Cependant les temps de calculs restant relativement courts avec le maillage fin (< 20 min), il fut utilisé pour l'étude.

### V.1.5 Calculs et Résultats

Tous les résultats obtenus en effectuant des simulations du modèle 2D sont présentés dans cette partie. Pour faciliter l'interprétation des résultats, les profils de température obtenus lors de différentes simulations sont comparés selon un axe et une paroi du réacteur. La désignation de cet axe et de ces parois est donnée sur la Figure 132. Cette figure montre aussi la position des thermocouples  $T_1$  et  $T_2$  utilisés lors des essais sur le réacteur REACSOL ainsi que le point de mesure du pyromètre sur la plaque. Lorsque la plaque n'est pas présente le pyromètre mesure la température du fond du réacteur. Les températures obtenues lors des simulations pourront ainsi être comparées avec celles obtenues lors de la campagne expérimentale dans des conditions similaires.

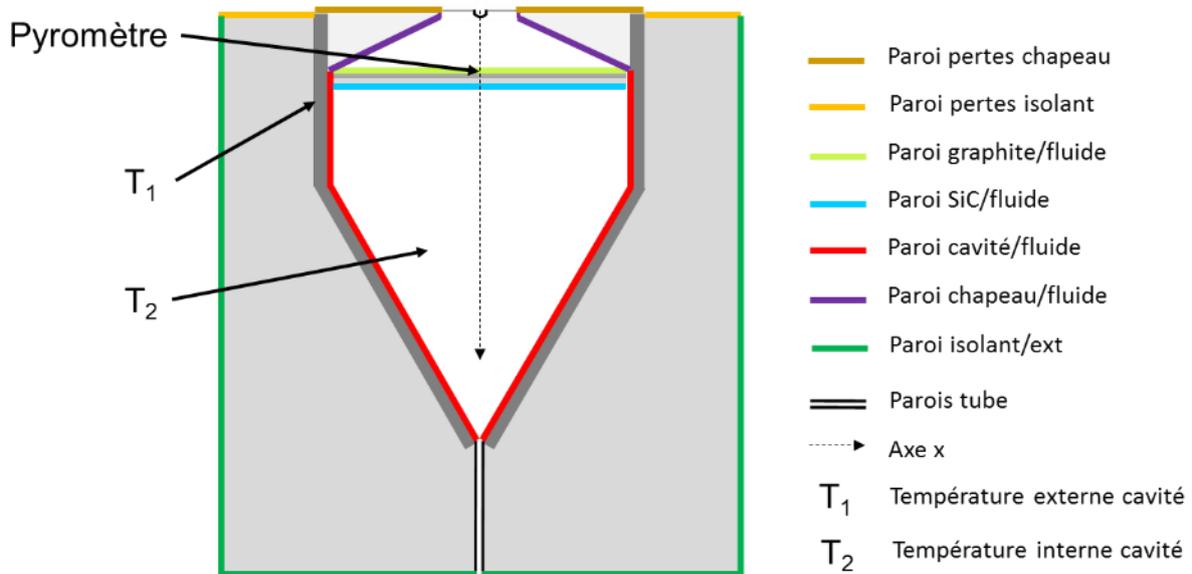


Figure 132 : Désignation des différentes parois du réacteur et position des points de mesure de température

L'axe x est situé sur l'axe de symétrie du modèle et prend son origine à la limite supérieure du modèle, au même niveau que l'entrée du gaz ou la face supérieure du chapeau. La désignation de ces parois restera la même pour le modèle 3D.

Afin que la comparaison soit valide, elle est faite avec des essais dont la puissance du flux entrant est équivalente à celle du flux entrant du modèle. La Figure 133 représente les profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage direct avec un flux entrant moyen de 1455 W et la Figure 134 représente les profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage indirect avec un flux entrant moyen de 1450 W. Ce sont ces essais qui serviront de référence pour la comparaison avec les résultats des simulations. Ils ont été réalisés avec une injection d'eau de 200 mg/min et une injection de biomasse de presque 2 g/min ce qui correspond aux conditions pour lesquelles le puits de chaleur a été calculé (Essais n°21 et n°64, voir IV.4). Sur ces deux figures un trait rouge marque les points de mesures de références utilisés pour la comparaison avec le modèle, ces valeurs sont des mesures instantanées et sont donc susceptibles de varier de quelques degrés au cours de l'essai.

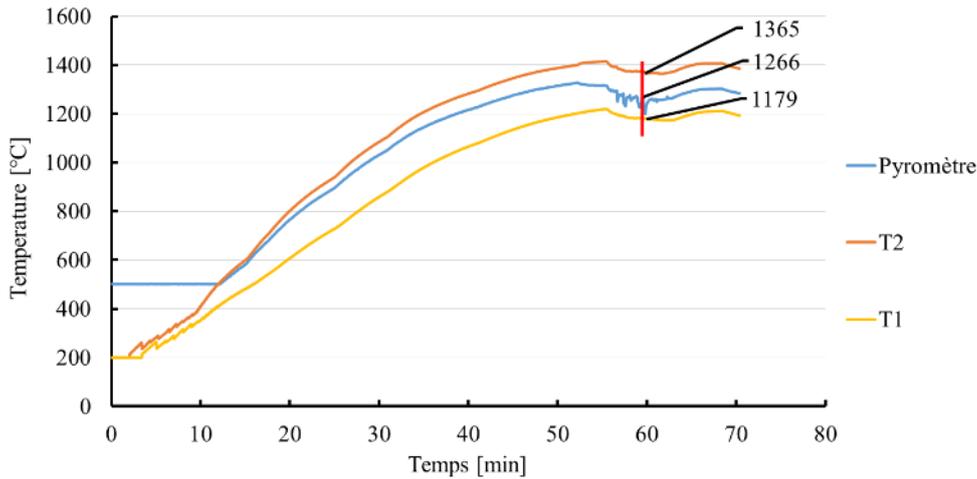


Figure 133 : Profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage direct avec un flux entrant de 1455 W

Sur ces profils de température le réacteur atteint sa température de fonctionnement (1400°C) en 55 min. Une chute des températures de 40°C environ est observable tout de suite après et correspond à l'injection de biomasse. La température durant la période d'injection décroît puis remonte une fois l'injection terminée (68<sup>e</sup> min). Les températures de référence pour les comparaisons avec le modèle correspondent aux températures mesurées durant la phase d'injection (60<sup>e</sup> min).

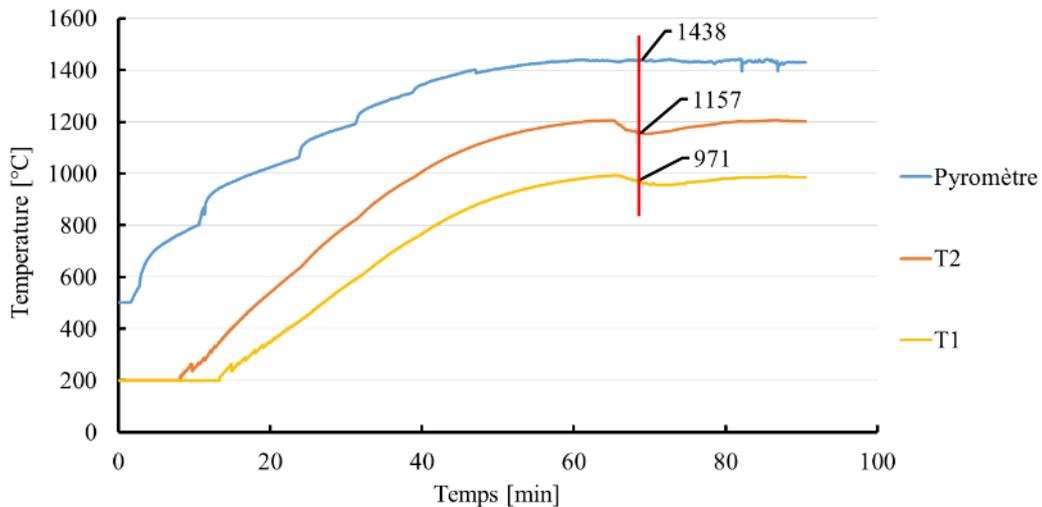


Figure 134 : Profils de température mesurés lors d'un essai en chauffage indirect avec un flux entrant de 1450 W

Concernant le chauffage indirect, l'injection de biomasse a lieu à la 65<sup>e</sup> minute et fait chuter la température T<sub>2</sub> de 50°C environ et la température T<sub>1</sub> de 40°C. La mesure du pyromètre reste stable lors de l'injection. Comme pour le mode direct, ce sont les mesures obtenues lors de l'injection de biomasse qui serviront de références.

Il est à noter que dans tous les cas, le thermocouple T<sub>2</sub> est inséré dans une gaine protectrice en alumine recevant le rayonnement, qu'il soit direct ou indirect, ce qui impacte la mesure T<sub>2</sub>. Pour la comparaison avec le modèle il est plus prudent de considérer la mesure T<sub>2</sub> comme étant une mesure proche ou équivalente de la température de la paroi interne de la cavité à la même hauteur.

**V.1.5.1 Choix de la source radiative**

Aucun modèle de rayonnement concentré n'existe pour ANSYS Fluent, il a donc fallu trouver le moyen de modéliser ce phénomène. Plusieurs modèles de sources radiatives ont été envisagés avant de trouver une solution satisfaisante. Ces trois modèles ainsi que les résultats des simulations obtenus avec sont présentés sur la Figure 135.

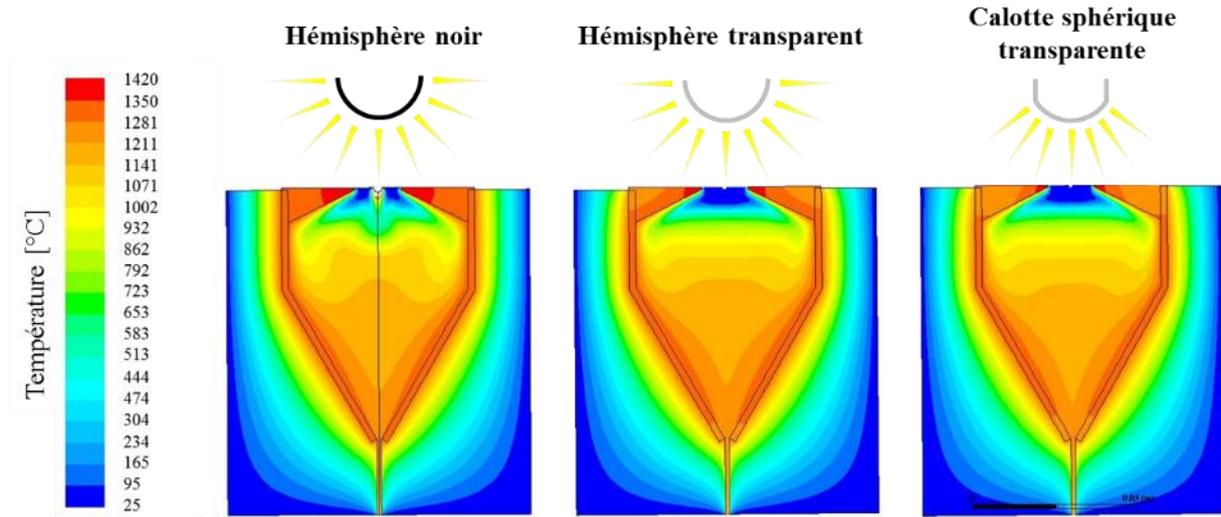


Figure 135 : Les trois modèles de source radiative étudiés

Le premier modèle est une surface hémisphérique noire d'un rayon de 1 mm dont le centre est situé sur l'axe de symétrie au niveau de l'entrée de gaz. Le flux entrant total de 1461 W est reparti de façon surfacique sur cet hémisphère. ANSYS Fluent calcule alors une température pour l'hémisphère de sorte que la surface émette le flux désiré. La température à proximité de l'hémisphère est alors très importante et l'argon atteint des températures anormalement hautes allant jusqu'à 1800°C (hors échelle) au voisinage proche de l'hémisphère.

Pour éviter ce problème, le second modèle utilise cette fois-ci un hémisphère transparent. Le modèle de rayonnement DO choisi pour ces simulations permet de fixer une valeur de rayonnement direct et diffus arrivant au niveau de la surface transparente. En décochant l'option 'Apply Direct Irradiation Parallel to the Beam' alors proposée, le logiciel fera entrer le flux fixé dans le domaine de calcul de manière parallèle aux vecteurs normaux de facettes des mailles de l'hémisphère. La surface hémisphérique n'absorbe alors pas le rayonnement et reste à la température du gaz avoisinant. Ce second modèle présente cependant un problème de géométrie. En effet, le flux rentre ici dans le domaine de calcul réparti sur un angle à 180° du fait de la forme hémisphérique de la source radiative, ce qui n'est pas représentatif du flux réel entrant. En réalité le flux solaire concentré arrive dans le réacteur selon un angle équivalent à celui de l'ouverture du chapeau, ainsi le flux irradie la cavité sans irradier directement le chapeau. Pour corriger cela, le troisième modèle se base sur le même principe que le second mais en utilisant une calotte sphérique dont l'angle est équivalent à celui de l'ouverture du chapeau. Cela a d'ailleurs pour effet de réduire la température du chapeau, en particulier au niveau de la paroi chapeau/fluide où la variation est d'environ 60°C entre les deux modèles. Cette différence de température au niveau de la paroi chapeau/fluide est présentée sur la Figure 136.

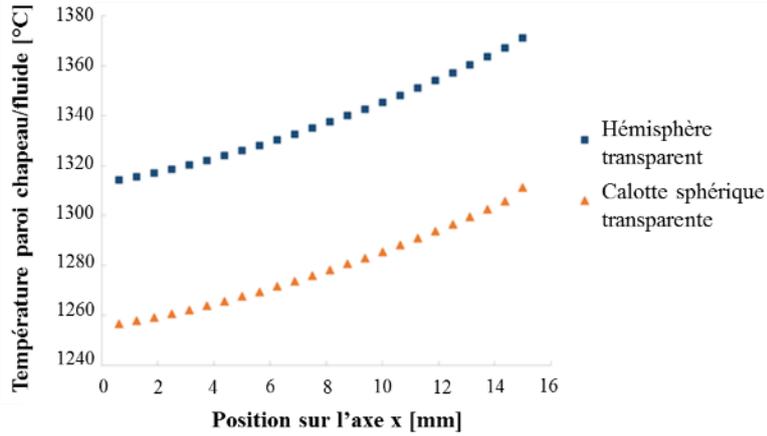


Figure 136 : Température au niveau de la paroi chapeau/fluide selon les deux modèles de source radiative avec surface transparente

Cette modélisation du flux solaire concentré grâce à une calotte sphérique transparente sera conservée pour la modélisation 3D.

### V.1.5.2 Comparaison chauffage direct et indirect

Des simulations ont été réalisées dans les deux configurations possibles du réacteur, en chauffage direct (sans plaques) et indirect (avec plaques). Les résultats de ces deux simulations sont présentés sur la Figure 137.

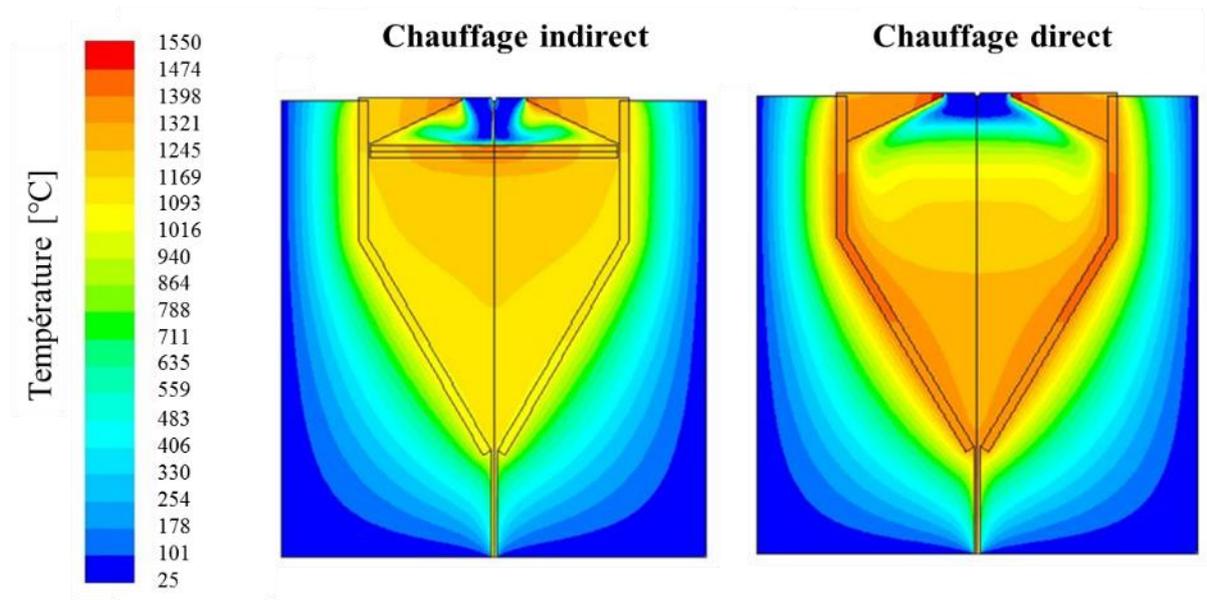


Figure 137 : Comparaison des profils de températures obtenus par simulations des modèles 2D avec chauffage direct et indirect du réacteur.

Il apparaît clairement que les températures sont plus élevées dans le réacteur avec un mode de chauffage direct. Une différence de 200°C à 250°C est constatée en moyenne entre les deux modes de chauffages. Il est à noter que dans le cas du chauffage direct, la température est plus importante au niveau des parois de la cavité qu'à l'intérieur de la cavité alors que le

phénomène inverse est observé pour le chauffage indirect. Dans la réalité, la température mesurée sur la paroi externe de la cavité (emplacement  $T_1$ ) est toujours plus faible que celle mesurée à l'intérieur du réacteur (emplacement  $T_2$ ) d'environ  $200^\circ\text{C}$ , il s'agit donc ici d'une première limite du modèle. Dans le cas de ces résultats de simulations, les températures de gaz dans la partie conique de la cavité restent relativement proches de celle de la paroi de la cavité à la même hauteur.

Concernant les valeurs de ces températures, les valeurs calculées au niveau de la paroi externe de la cavité sont toujours plus importantes que celles mesurées lors de la campagne expérimentale par le thermocouple  $T_1$  pour une puissance de flux équivalente. En chauffage direct, une température d'environ  $1180^\circ\text{C}$  est mesurée tandis que la température calculée est de  $1290^\circ\text{C}$  soit une différence de  $110^\circ\text{C}$ . Cette différence reste peu significative étant donné la perturbation et les pertes induites par la présence du thermocouple. Pour le chauffage indirect, cette différence est sensiblement la même mais les températures sont alors de  $970^\circ\text{C}$  pour la valeur mesurée et de  $1080^\circ\text{C}$  pour la valeur calculée.

Concernant la mesure  $T_2$ , les valeurs mesurées sont très proches de celles calculées. En chauffage indirect, la valeur  $T_2$  est mesurée à environ  $1160^\circ\text{C}$  tandis que les résultats de simulation indiquent une température autour de  $1120^\circ\text{C}$  sur la paroi conique du réacteur. Dans le cas du chauffage direct, les températures calculées avoisinent les  $1350^\circ\text{C}$  dans la partie conique du réacteur alors que les températures mesurées dans cette zone atteignent  $1365^\circ\text{C}$ . Le modèle est donc très proche de la réalité de cette zone du réacteur. En surface de la plaque de graphite, la température maximale atteinte est de  $1450^\circ\text{C}$  ce qui est très proche de la température obtenue lors de l'essai en chauffage indirect ( $1440^\circ\text{C}$ ). Le modèle développé ici reste très simple et des comparaisons plus pertinentes avec les valeurs mesurées pourront être faites avec le modèle 3D.

### ***V.1.5.3 Évaluation des pertes***

ANSYS Fluent calcule les pertes thermiques sur l'ensemble du modèle. Ces pertes ont lieu de plusieurs manières différentes. Tout d'abord une partie du flux réémis par les parois est perdu au niveau de l'ouverture du chapeau par laquelle le flux est reçu et le gaz est injecté, le reste du flux est absorbé par les parois. Ce flux absorbé est perdu par rayonnement au niveau des parois supérieures du réacteur (Paroi pertes chapeau et Paroi pertes isolant, Figure 132) ou bien par conduction (refroidissement Paroi isolant/ext). Enfin une partie des pertes thermiques est dû à l'échappement de l'argon chauffé par le tube de sortie. La Figure 138 représente graphiquement la répartition des différentes pertes pour le chauffage direct et le chauffage indirect. Les valeurs chiffrées de ces pertes sont présentées dans le Tableau 30.

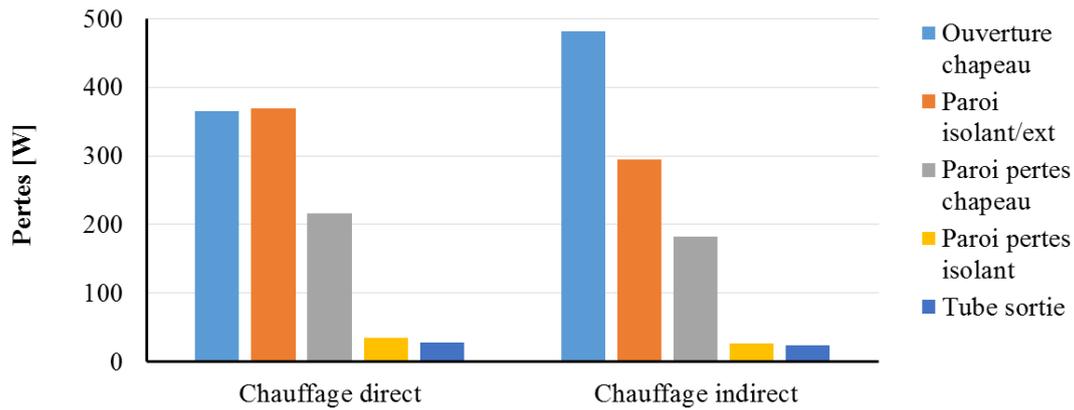


Figure 138 : Répartitions des pertes thermiques calculées sur les modèles 2D en chauffage direct et indirect

Tableau 30 : Pertes thermiques calculées pour un flux entrant de 1461 W et un puits de chaleur de 450 W

Pertes [W]	Ouverture chapeau	Paroi isolant/ext	Paroi pertes chapeau	Paroi pertes isolant	Tube sortie
Chauffage direct	364,9	369	215,7	35	28,5
Chauffage indirect	481,7	295,2	182,7	26,9	24
Différence	-116,8	73,8	33	8,1	4,5
Écart	-32,0%	20,0%	15,3%	23,1%	15,8%

Il apparait donc qu'une part importante des pertes thermiques est due aux réémissions à travers l'ouverture du chapeau. Cette part de perte est encore plus importante dans le cas du chauffage indirect puisque ces pertes représentent alors presque la moitié des pertes totales et sont plus importantes que le puits de chaleur représentant la réaction de gazéification. Cette augmentation de 32% des pertes à ce niveau est due à la présence des plaques, ce qui limite de ce fait la température à l'intérieur de la cavité et donc explique la différence de température. La deuxième source de perte thermique dans le réacteur est le refroidissement externe du réacteur suivi des pertes radiatives au niveau du chapeau qui ne sont pas non plus négligeables. Les pertes radiatives au niveau de l'isolant et les pertes dues à la sortie de l'argon restent faibles comparées au reste dans les deux cas.

Le calcul des pertes permet aussi de s'assurer que le bilan énergétique est bouclé et donc que les critères de convergences des simulations sont bons. Dans les deux cas présents, la somme des pertes et du puits de chaleur est égale à la puissance du flux entrant à 2 W près, la convergence est donc correcte.

#### V.1.5.4 Répartition du rayonnement

En plus de pertes thermiques, la répartition du rayonnement sur les différentes parois du réacteur est calculée par ANSYS Fluent. Pour comparer les deux configurations, les plaques utilisées en mode de chauffage indirect sont considérées comme des sources uniquement, et seul le rayonnement sur les autres parois est comptabilisé. La puissance reçue par chaque paroi est présentée dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Répartition du rayonnement sur les parois internes du réacteur

Puissance reçue [W]	Paroi chapeau/fluide	Paroi cavité/fluide	Paroi tube sortie
Chauffage direct	245	821,9	0,7
Chauffage indirect	436,3	522,2	0,45
Différence	-191,3	299,7	0,25
Écart	-78,1%	36,5%	35,7%

Sans surprise, la puissance reçue par la cavité est bien plus importante dans le cas du chauffage direct tandis que la puissance reçue par le chapeau est plus importante dans le cas du chauffage indirect. Il est à noter que la somme des puissances reçues n'est pas égale entre les deux cas. Cela s'explique par le fait qu'une partie du rayonnement issue de la plaque de graphite est directement réémis au travers de l'ouverture du chapeau et donc n'apparaît pas dans ce tableau. Cette puissance perdue est de 108,7 W.

Ce premier modèle 2D a donc permis de réaliser une première modélisation du réacteur REACSOL moyennant un certain nombre d'hypothèses vouées à disparaître par la suite. Les profils de températures obtenus sont du même ordre de grandeur que les températures réelles malgré une différence d'une centaine de degrés avec le système réel. Ainsi, ce premier modèle a permis de mettre en avant les différences fondamentales entre les deux modes de chauffage du réacteur et leur conséquence sur la thermique du réacteur. Ces simulations ont de plus permis la mise au point d'un modèle réaliste pour simuler le rayonnement solaire concentré. Ces éléments vont être utilisés dans la partie suivante pour une modélisation 3D du réacteur dont la géométrie sera plus proche de celle du réacteur réel.

## V.2 Simulation thermique 3D

### V.2.1 Modèle 3D

Un second modèle est réalisé en 3D, ce qui permet de reproduire plus fidèlement la géométrie du réacteur, modifiant par la même occasion l'écoulement des gaz à l'intérieur du modèle et certaines conditions aux limites.

#### V.2.1.1 Géométrie

Grâce à la modélisation 3D, l'entrée et la sortie latérales de gaz peuvent être représentées. La Figure 139 présente une capture d'écran du modèle 3D réalisé sous ANSYS DesignModeler.

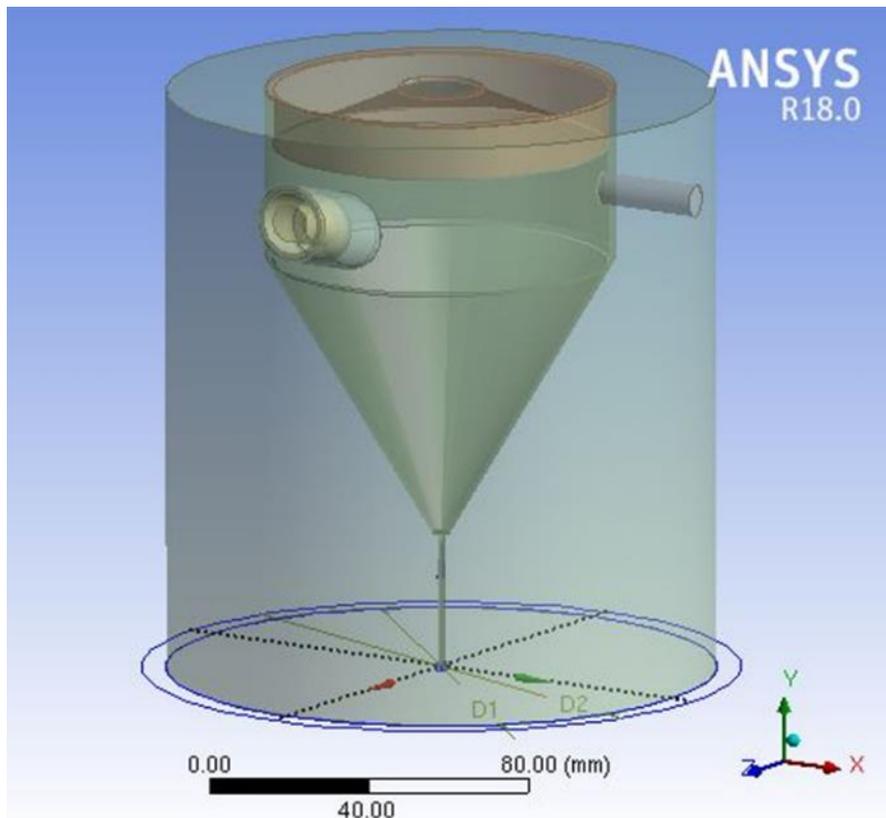


Figure 139 : modèle 3D du réacteur REACSOL

L'ajout de ces conduites supplémentaires permet une modélisation plus proche du réacteur réel puisque les écoulements de gaz seront représentatifs des écoulements réels. En effet, le tube qui servait auparavant de sortie sur le modèle 2D peut ici être utilisé pour son usage initial comme tube d'injection à la base du cône de la cavité et ainsi former le 'jet' du réacteur. La seconde entrée de gaz est toujours présente à l'ouverture de la cavité comme dans le modèle 2D (gaz inerte servant à protéger la zone supérieure de remontées de gaz vers le hublot). Le tube d'injection de la biomasse est représenté sur ce nouveau modèle ainsi que la

vis sans fin. L'injection de gaz réalisée au travers de ce tube lors des essais est aussi modélisée mais pas l'injection de particules. Pour simplifier la représentation de la vis sans fin, seule l'âme de l'extrémité de la vis est représentée. La cannelure de la vis n'est pas représentée et un débit de gaz est injecté à travers l'espace entre l'âme de la vis et le tube de la trémie contenant la vis. Ce même tube est lui-même en contact par sa face externe avec un tube du même matériau que la cavité (Kanthal APM). L'âme de la vis et les tubes l'entourant sont représentés sur la Figure 140.

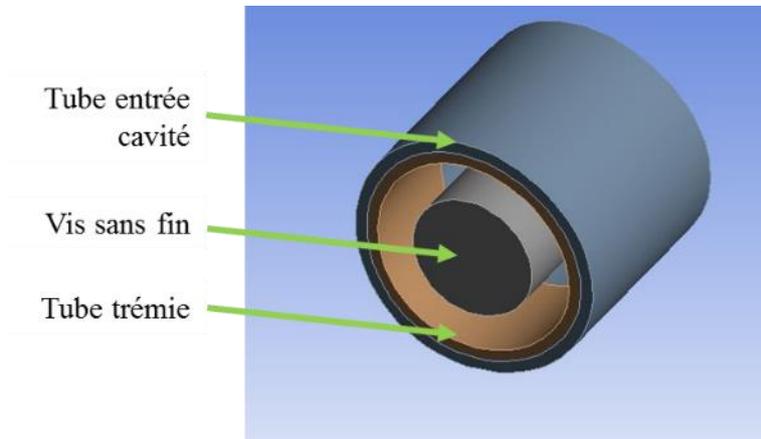


Figure 140 : Modèle 3D de la vis sans fin et du tube d'injection de biomasse dans le réacteur REACSOL

Concernant le tube de sortie, comme pour le réacteur REACSOL, il s'agit d'un tube en alumine traversant la couche d'isolant pour atteindre l'enveloppe du réacteur et permettre l'évacuation des gaz.

De la même manière que pour le modèle 2D, toutes les dimensions de ce modèle sont celles du réacteur REACSOL présenté en Annexe B. De plus deux modèles ont été réalisés, l'un pour le chauffage direct et l'autre pour le chauffage indirect.

#### V.2.1.2 Conditions aux limites

Les conditions aux limites des parois restent les mêmes que pour le modèle 2D (voir V.1.1.2) mais les entrées et les sorties de gaz sont différentes. La Figure 141 présente ces différentes entrées de gaz et la nouvelle sortie avec les débits correspondants. Seul de l'argon est injecté pour toutes les entrées.

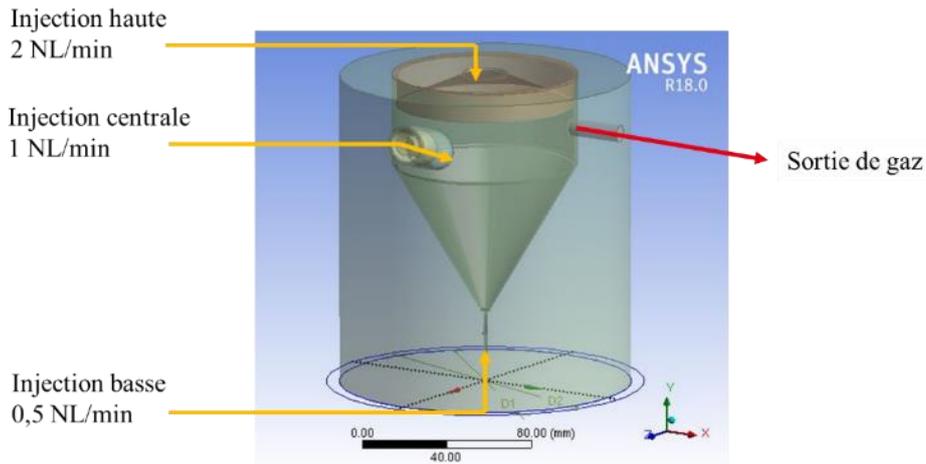


Figure 141 : Entrées et sortie de gaz du modèle 3D

Le flux entrant dans le réacteur est toujours de 1461 W et le puits de chaleur est lui aussi toujours égal à 450 W.

### V.2.1.3 Matériaux

Ce modèle utilise les mêmes matériaux que le modèle 2D (voir V.1.1.3) auxquels s'ajoute l'acier inox dont sont faits la vis sans fin et le tube de la trémie. Le nouveau tube de sortie est en alumine tout comme le chapeau et le tube d'entrée de la trémie est fait du même matériau que la cavité elle-même (Kanthal APM). Les propriétés des nouveaux matériaux sont données dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Propriétés physiques des matériaux des pièces exclusives au modèle 3D à 25°C

Élément	Densité [kg/m <sup>3</sup> ]	Capacité thermique [kJ/kg.k]	Conductivité thermique [W/m <sup>2</sup> .K]	Émissivité
Vis sans fin	7960	502	16,3	0,85 (800°C)
Tube trémie	7960	502	16,3	0,85 (800°C)
Tube de sortie	4000	795	7	0,96
Tube entrée cavité	7100	800 (1400°C)	35 (1400°C)	0,97

De la même manière que pour le modèle 2D, l'écoulement sera considéré comme turbulent et les convections naturelle et forcée seront prises en compte comme pour le modèle 2D.

## V.2.2 Équations et modèles physiques

Les équations et modèles utilisés sont les mêmes que pour le modèle 2D (voir V.1.3) à la différence que les équations seront résolues en trois dimensions au lieu de deux. Le modèle de turbulence k-ε est utilisé en considérant toujours les gaz comme incompressibles et les transferts radiatifs sont modélisés avec le modèle DO.

## V.2.3 Maillage

La définition de l'inclinaison pour un maillage 3D reste la même que pour un maillage 2D excepté que c'est l'inclinaison de chaque face de la cellule en 3D qui est désormais calculée. Pour ce qui est de l'orthogonalité, la définition change en trois dimensions. En effet, dans un maillage 3D idéal, le vecteur partant du barycentre d'une cellule jusqu'au barycentre d'une cellule adjacente passe par le barycentre de la face commune aux deux cellules. Pour vérifier à quel point cette condition est vérifiée ou non, l'orthogonalité est calculée grâce à la formule suivante :

$$ort = \min \left[ \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{f}_i}{\|\vec{A}_i\| \|\vec{f}_i\|}, \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{c}_i}{\|\vec{A}_i\| \|\vec{c}_i\|} \right] \quad (V. 16)$$

Par soucis de compréhension, les différents vecteurs utilisés dans cette formule sont présentés sur la Figure 142.

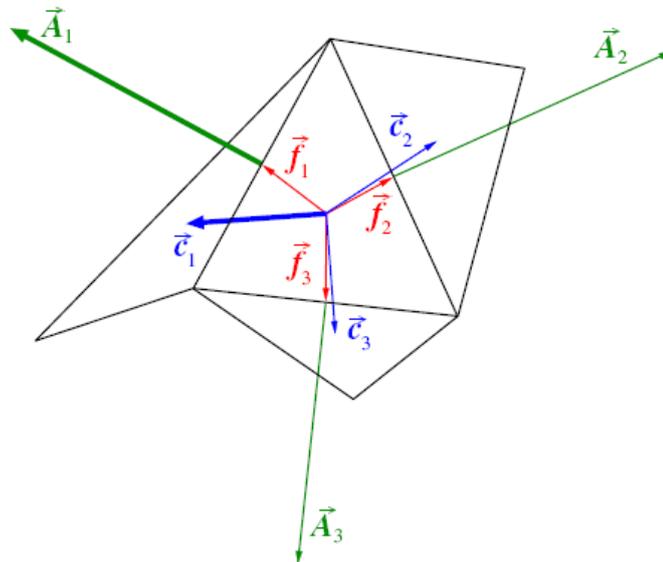


Figure 142 : Représentation graphique des différents vecteurs utilisés pour le calcul de l'orthogonalité de cellules 3D

Un maillage fin de 107 351 éléments tétraédraux fut réalisé sous ANSYS DesignModeler pour ce modèle. L'algorithme 'patch conforming' du mailleur a été utilisé pour affiner le maillage à proximité des parois courbées du modèle. Le maillage est de bonne qualité avec une inclinaison moyenne de 0,24 pour un écart type de 0,15 et une orthogonalité moyenne de 0,75 avec un écart type de 0,15.

## V.2.4 Calculs et résultats

L'ensemble des résultats obtenus avec le modèle 3D est présenté dans cette partie. Les désignations des parois restent les mêmes que pour le modèle 2D (voir V.1.5, Figure 132) à la différence près que le tube de sortie en 2D devient le tube d'injection basse auquel s'ajoute le nouveau tube de sortie et le tube d'injection central.

Les températures réelles de références sont les mêmes que pour le modèle 2D (voir V.1.5, Figure 133 et Figure 134)

### V.2.4.1 Comparaison chauffage direct et indirect

Des simulations 3D ont été réalisées à partir des deux modèles 3D (chauffage direct et indirect). Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 144. Étant donné la difficulté de représenter l'ensemble des températures dans le volume du réacteur, deux coupes sont réalisés pour faciliter l'observation du champ de température. Ces deux coupes sont effectuées verticalement et sont perpendiculaires l'une à l'autre. La première coupe est effectuée le long du tube d'injection central et la seconde le long du tube de sortie. La Figure 143 présente ces deux plans de coupe sur le modèle 3D.

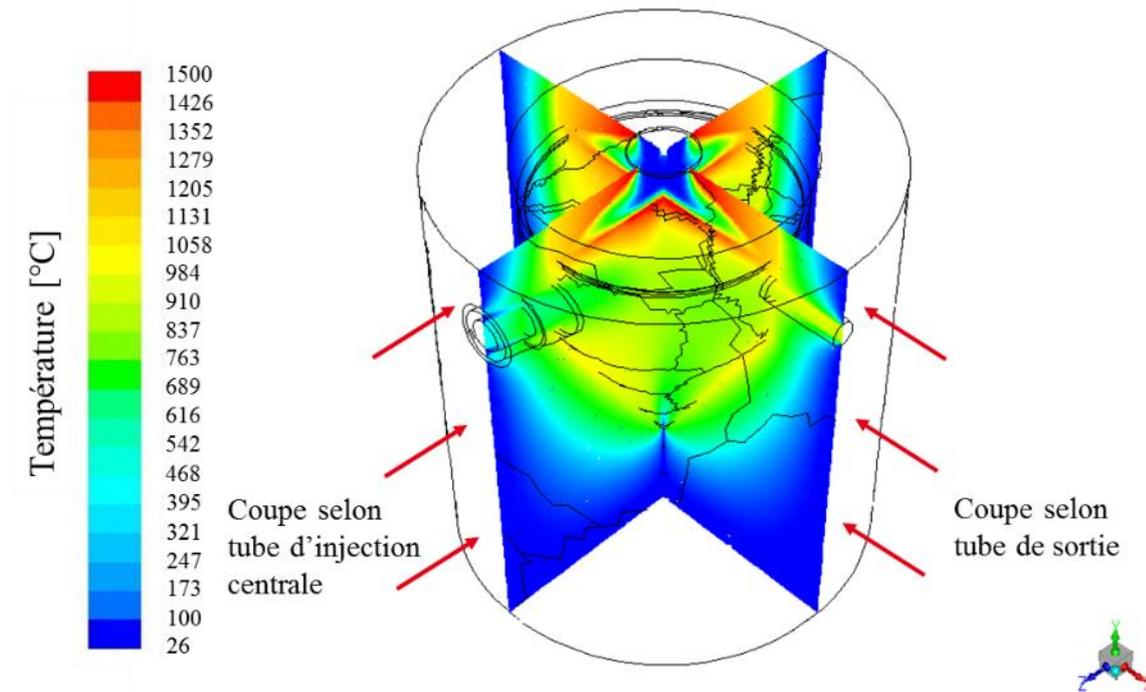


Figure 143 : Plan de coupe du modèle 3D

La Figure 144 présente les résultats des simulations selon ces deux plans de coupe pour le chauffage direct et indirect. ANSYS Fluent ne permet cependant pas d'afficher le contour du modèle 3D lors de l'affichage des températures.

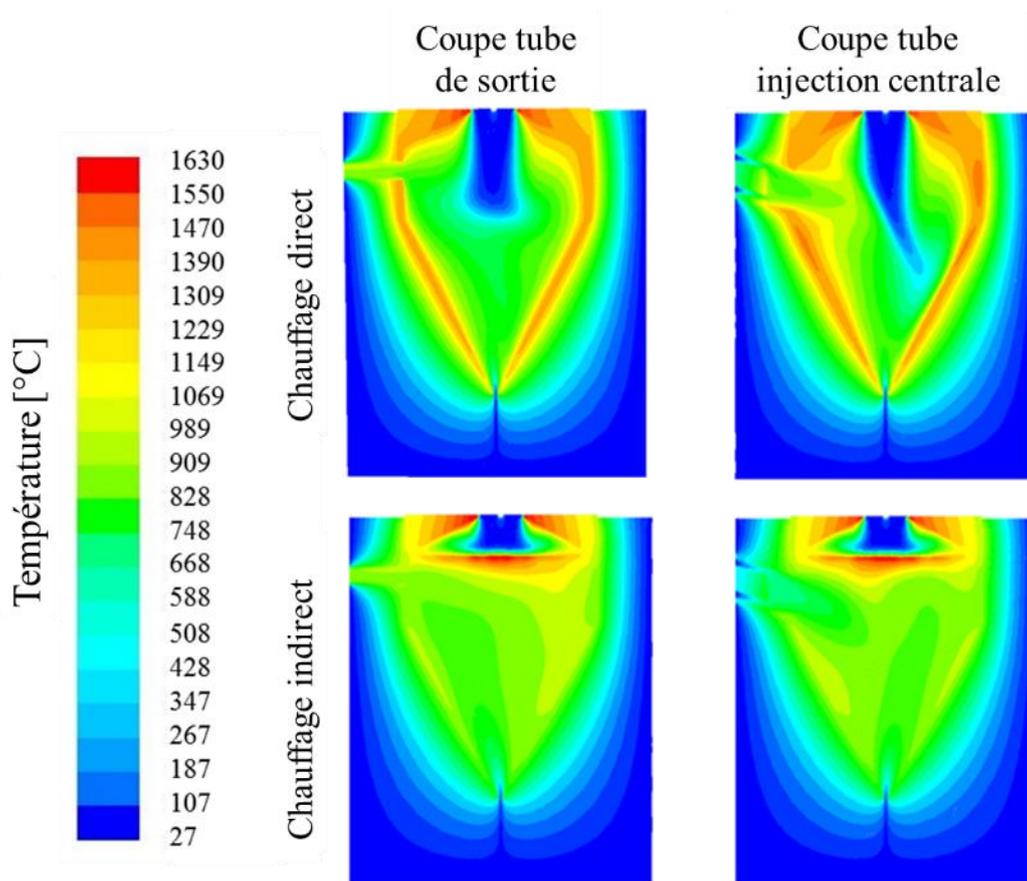


Figure 144 : Comparaison des profils de température obtenus par simulations des modèles 3D avec mode de chauffage direct et indirect

Pour faciliter la comparaison des profils de température, la Figure 145, la Figure 146 et la Figure 147 comparent les températures obtenues en surface du chapeau, du tube d'injection centrale et de la zone fluide respectivement.

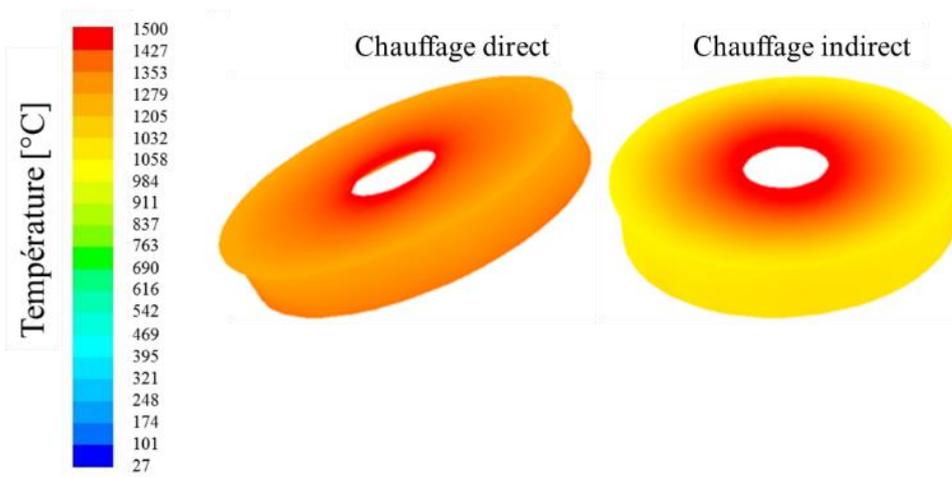


Figure 145: Comparaison des températures en surface du chapeau

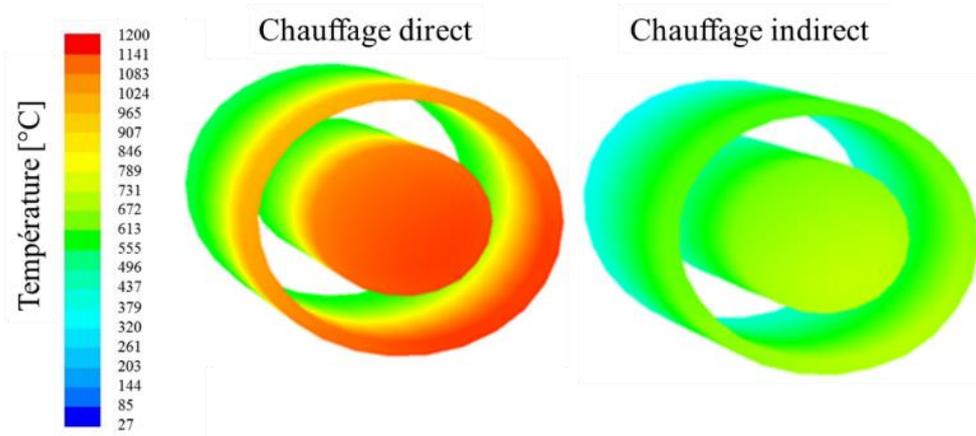


Figure 146 : Comparaison des températures en surface du tube d'entrée central et de la vis sans fin

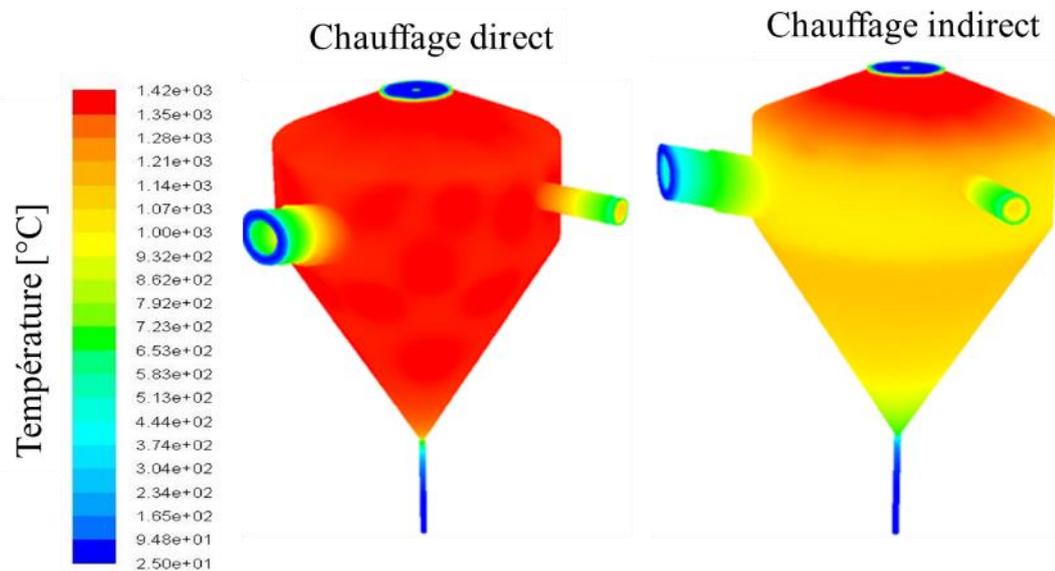


Figure 147: Comparaison des températures en surface de la zone fluide

Des différences importantes sont à noter avec le modèle 2D et les mesures expérimentales. Tout d'abord concernant le modèle en chauffage direct, les températures sont bien moins homogènes que précédemment. Le flux d'argon froid entrant par l'ouverture du chapeau est très visible sur les profils de température puisqu'il lui faut presque atteindre la paroi conique du réacteur avant de se réchauffer. Il est à noter que l'argon injecté par l'entrée centrale se réchauffe bien plus rapidement, probablement du fait de la présence de parois chaudes à proximité. Le reste de la zone fluide ne dépasse les  $1000^{\circ}\text{C}$  qu'à proximité de la paroi de la cavité alors que la paroi atteint des températures supérieures à  $1400^{\circ}\text{C}$ . Les plus fortes températures sont observées au niveau du chapeau qui monte jusqu'à presque  $1600^{\circ}\text{C}$  à son extrémité. Les températures au niveau des parois cavité/fluide et chapeau/fluide sont de l'ordre de  $1350^{\circ}\text{C}$  sur l'ensemble des parois excepté au fond de la cavité où elles deviennent un peu plus faibles. La température mesurée  $T_2$  indique une température de  $1365^{\circ}\text{C}$  ce qui est très proche de la température de la paroi. La mesure de température effectuée sur la paroi externe de la cavité affiche une température d'environ  $1180^{\circ}\text{C}$  lors des essais tandis que les températures simulées dépassent  $1300^{\circ}\text{C}$  au même endroit. La différence entre valeur mesurée et valeur calculée est donc un peu plus importante en ce point qu'avec le modèle 2D.

Concernant le modèle en chauffage indirect, les températures à l'intérieur du réacteur sont bien plus homogènes entre les parois de la cavité et la zone fluide. Les températures à l'intérieur de la cavité restent cependant faibles par rapport à celles mesurées lors des expériences puisqu'elles restent inférieures à 1000°C tandis que la température mesurée dans la cavité est de 1160°C à flux équivalent. La température mesurée de la paroi externe de la cavité est de 970°C ce qui correspond à celle obtenue par simulation. La température de la plaque est bien plus importante qu'avec le modèle 2D puisqu'elle atteint ici 1630°C en son centre. Le pyromètre mesurait une température de 1440°C au même niveau. Cette forte température au niveau de la plaque a pour effet de chauffer plus rapidement le flux d'argon venant de l'ouverture du chapeau par rapport au modèle direct. De ce fait, les températures à l'intérieur de la zone fluide et plus particulièrement au centre sont légèrement plus importantes en configuration indirecte. Concernant l'injection de gaz centrale, le fait que la cavité soit bien moins chaude en configuration indirecte nuit au chauffage de l'argon qui arrive depuis l'entrée centrale à une température inférieure de 200°C environ par rapport au modèle de chauffage direct. Concernant l'injection basse d'argon, il n'y a pas de différence notable entre le modèle direct et le modèle indirect.

#### V.2.4.2 Évaluation des pertes thermiques

Les pertes thermiques calculées pour les modèle 3D sont représentées sur la Figure 148 excepté celles au niveau de l'entrée basse, trop faibles pour être représentées. Les valeurs des pertes thermiques au niveau de chaque paroi et ouverture du réacteur sont compilées dans le Tableau 33.

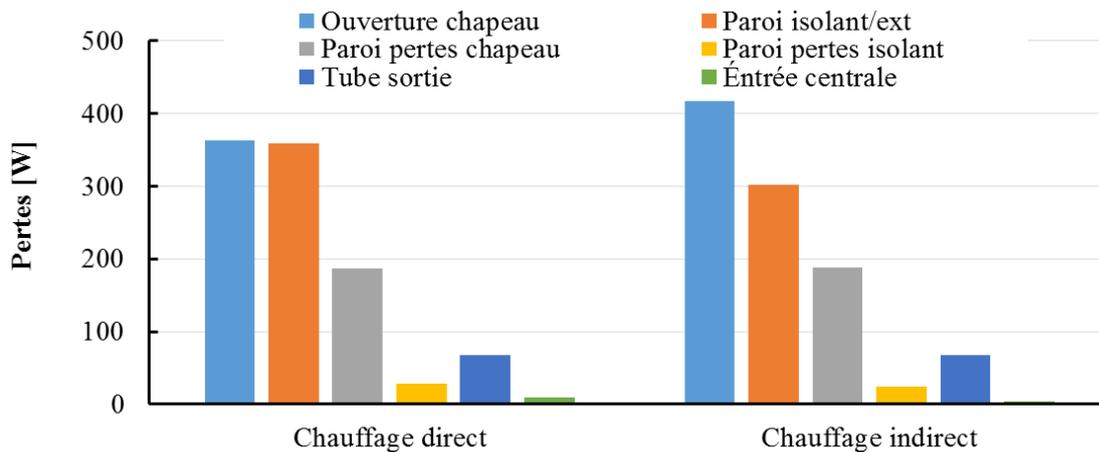


Figure 148 : Répartitions des pertes thermiques calculées sur les modèles 3D en chauffage direct et indirect

Tableau 33 : Pertes thermiques calculés pour un flux entrant de 1461 W et un puits de chaleur de 450 W

Pertes [W]	Ouverture chapeau	Entrée centrale	Entrée basse	Paroi isolant/ext	Paroi pertes chapeau	Paroi pertes isolant	Tube sortie
Chauffage direct	362,4	8,9	0,02	358,3	186,4	27,7	67,9
Chauffage indirect	417,3	4,3	0,02	302,3	188,5	24,7	67,9
Différence	-54,9	4,6	0	56	-2,1	3	0
Écart	-15,1%	51,7%	0,0%	15,6%	-1,1%	10,8%	0,0%

Comme pour le modèle 2D, les principales pertes thermiques sont dues au refroidissement du réacteur ainsi qu'à la réémission du rayonnement par l'ouverture du chapeau. De plus la somme des pertes thermiques et du puits de chaleur est bien égale au flux entrant, ce qui montre que les critères de convergence pour ces modèles sont atteints.

### V.2.4.3 Répartition du rayonnement

La répartition du rayonnement calculée par ANSYS Fluent dans le modèle 3D est donnée dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Répartition du rayonnement dans le modèle 3D

Puissance reçue [W]	Paroi chapeau/fluide	Paroi cavité/fluide	Paroi entrée basse (tube sortie 2D)
Chauffage direct 3D	308,4	712	11,1
Chauffage indirect 3D	394,5	579,8	9
Différence	-86,1	132,2	2,1
Écart	-27,9%	18,6%	18,9%

La répartition du rayonnement dans les deux modèles 3D présente les mêmes tendances que pour les modèles 2D mais il apparaît que la répartition du rayonnement est plus uniforme entre les modèle 3D qu'entre les modèles 2D. Ainsi la cavité reçoit une puissance plus importante en 3D qu'en 2D en configuration indirecte et à l'inverse elle reçoit une puissance moins importante en configuration directe avec le modèle 3D qu'avec le modèle 2D. Les raisons de cette tendance ne sont pas encore clairement identifiées. Cette répartition du rayonnement explique au moins en partie les températures plus faibles observées avec les simulations 3D en configuration directe.

## Conclusion

Un premier modèle thermique 3D du réacteur REACSOL a été réalisé et les simulations ont montré des résultats relativement proches des mesures de température effectuées lors de la campagne expérimentale. Ce premier modèle a permis de mettre en avant l'intérêt du rayonnement direct pour le procédé de gazéification puisque les surfaces irradiées directement montrent des températures bien plus élevées qu'avec un chauffage indirect. Les principales sources de pertes du réacteur ont aussi pu être identifiées ce qui sera un atout pour l'optimisation de ce premier prototype de réacteur à jet solaire.

Ce premier modèle reste encore simple puisque ne prenant en compte qu'un écoulement gazeux inerte (argon) et ne modélisant ni l'arrivée de particules de biomasse dans le réacteur, ni la réaction de gazéification. La cinétique des réactions principales devra être incluse dans le modèle afin de déterminer l'évolution de la concentration de chaque espèce dans le réacteur. La présence du puits de chaleur à la place de ces éléments apparaît effectivement comme le point d'amélioration majeur de ces travaux. En effet, ce puits de chaleur ne permet pas de prendre en compte les effets de l'absorption du rayonnement par les particules de biomasse ou bien la production de gaz supplémentaire via le processus de gazéification. De plus, ce puits de chaleur est uniforme sur la surface de la cavité alors que la réaction a lieu dans le volume fluide de cette dernière et certainement de manière non-uniforme.

Cette étude doit être poursuivie au travers d'un nouveau travail de thèse au cours duquel les aspects de la modélisation précédemment cités pourront être approfondis. Il sera alors intéressant d'étudier dans quelle zone du réacteur la production de gaz a lieu et de quelle manière l'hydrodynamique du réacteur influence la production gazeuse.

# **Conclusion et perspectives**

Les trois années de travail de thèse furent essentiellement consacrées à la conception et la réalisation d'un nouveau réacteur solaire pour la gazéification de biomasse ainsi que d'un banc de mesure qui a permis la validation expérimentale de ce prototype de réacteur à jet baptisé REACSOL. Cependant, un certain nombre d'études complémentaires ont été nécessaires pour permettre le succès de ces travaux.

Lors d'une première étape de recherche bibliographique, la température et le temps de séjour des gaz et des particules furent identifiés comme des facteurs clés pour la production d'un gaz de synthèse de qualité. Un état de l'art des technologies de gazéification solaire et non solaire fut dressé pour identifier les limitations et verrous technologiques existants. Il s'avère que les problématiques majeures de ces réacteurs concernent les gradients de température dans les lits de particules ainsi que le temps de séjour des particules dans les procédés continus. Cette étude bibliographique a aussi mis en avant la faisabilité de la gazéification par des oxydes métalliques mais aussi le manque de données sur le sujet.

Une étude exploratoire des équilibres thermodynamiques couplée à des essais de gazéification en batch sur la plateforme PYRATES ont permis de comparer la gazéification avec oxyde de fer à la gazéification avec des oxydants conventionnels ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Il en ressort que l'utilisation des oxydes de fer permet une cinétique de réaction plus rapide mais nécessite un brassage constant des particules et un excès d'oxydant pour assurer un bon contactage solide/solide et donc la gazéification complète de la biomasse. Le gaz de synthèse produit avec l'oxyde de fer contient beaucoup moins de  $\text{CH}_4$  qu'avec les autres oxydants et devient donc intéressant dans le cadre de la synthèse de biocarburant. A  $1100^\circ\text{C}$  la gazéification au  $\text{CO}_2$  produit la quantité de gaz la plus importante mais a une cinétique bien plus lente qu'avec les autres oxydants. Ces premiers tests de gazéification ont de plus permis d'identifier des appareils de filtration pour le nettoyage de gaz lors des campagnes expérimentales suivantes.

Une première campagne expérimentale avec flux solaire concentré effectuée avec un réacteur tubulaire de 1 kW fut réalisée au laboratoire PROMES. Une étude paramétrique fut menée sur ce réacteur pour identifier les facteurs clés de la gazéification de biomasse par voie solaire. Au total, une soixantaine d'essais furent conduits à des températures allant de  $1000^\circ\text{C}$  à  $1400^\circ\text{C}$ , avec deux oxydants ( $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ ) à différents débits et différents types de biomasses : non-prétraitées, séchées ou torréfiées. L'influence de la température fut étudiée car étant le facteur ayant le plus d'impact sur la production gazeuse, augmentant la production globale de gaz et les proportions de  $\text{CO}$  et de  $\text{H}_2$  tout en réduisant celle de  $\text{CH}_4$ , conformément à ce que l'étude bibliographique indiquait. La torréfaction de la biomasse modifie considérablement le gaz de synthèse produit, réduisant drastiquement la proportion de  $\text{CH}_4$  et augmentant celle de  $\text{H}_2$ . Cependant, suite aux difficultés rencontrées pour l'injection des biomasses sèches et torréfiées, il fut décidé de se concentrer sur des particules non-prétraitées pour les essais sur le réacteur REACSOL. Cette campagne expérimentale fut aussi l'occasion d'acquérir une expérience précieuse sur la gestion du flux solaire concentré, l'analyse des produits gazeux et l'injection continue de biomasse pour la mise au point du banc expérimental REACSOL.

Le nouveau concept de réacteur basé sur le principe des réacteurs à jet répond à des problématiques récurrentes identifiées dans l'état de l'art ou lors des études complémentaires.

Le principe des réacteurs à jet permet d'éviter la formation d'un gradient de température dans le lit de biomasse en projetant les particules se trouvant au fond du réacteur vers la partie supérieure de la zone de réaction pour y recevoir le rayonnement solaire concentré. Il permet la mise en place d'un procédé de gazéification stable avec une injection de biomasse continue limitant ainsi la quantité de biomasse dans le réacteur. La puissance reçue dans le réacteur est alors concentrée sur les particules présentes permettant ainsi une gazéification rapide dans des conditions de températures élevées. Il offre aussi un temps de séjour relativement long aux gaz produits ce qui permet d'améliorer le taux de réaction en phase gaz. De plus, sa conception offre la possibilité de tester les modes de chauffage direct et indirect. La validation expérimentale du prototype REACSOL a pu être réalisée sous flux solaire concentré réel. Le bon fonctionnement du jet du réacteur a pu être constaté et de très bonnes performances thermochimiques et énergétiques ont été atteintes concernant la conversion de l'énergie solaire et de la biomasse et la production de gaz de synthèse. Des essais de gazéification en continu ont pu être réalisés jusqu'à 1300°C avec de hauts taux de conversion de la biomasse allant jusqu'à 98% et une amélioration du potentiel énergétique de la biomasse initiale de 21%. Le réacteur a pu atteindre un rendement énergétique maximal de 30,9% en mode de chauffage direct. Un modèle thermique 3D du réacteur fut développé sous ANSYS Fluent. Ce modèle permet de déterminer le champ de température dans le volume du réacteur et l'impact du mode de chauffage du réacteur (direct ou indirect). Le mode de chauffage direct du réacteur permet d'atteindre des températures plus élevées grâce à un meilleur transfert de chaleur. Toutefois, cela implique une bonne maîtrise de l'hydrodynamique du réacteur afin de protéger le hublot de dépôts éventuels. Bien que le mode de chauffage indirect ne permette pas d'atteindre des températures aussi élevées en raison de pertes thermiques accrues, le risque de dépôt sur le hublot est éliminé.

Ainsi, cette thèse alimente la communauté scientifique en nouvelles données expérimentales. Au vu des résultats obtenus avec le réacteur et de l'observation de son fonctionnement lors de la campagne expérimentale, il paraît pertinent d'engager de futurs travaux sur les aspects suivants :

- L'amélioration de la compréhension de l'hydrodynamique interne du réacteur et l'optimisation des débits de gaz injectés. En effet, si le bon fonctionnement du jet du réacteur a pu être constaté, une réduction des débits d'argon semble possible et permettrait d'améliorer le temps de séjour des gaz et de réduire la dilution du gaz de synthèse produit.
- La gazéification de particules de tailles plus variées pour en étudier l'impact sur le rendement gazeux et optimiser le bilan énergétique global. Le principe du réacteur à jet peut en effet facilement être adapté à des particules plus grosses, ce qui dans le cas d'une mise à l'échelle supérieure limiterait le coup énergétique du broyage des particules.
- L'étude de l'impact du débit de biomasse qui n'a pas pu être convenablement évalué ici du fait de l'injection difficile des particules. Il est attendu que les variations de débit aient un effet non seulement sur le gaz de synthèse mais aussi sur l'équilibre thermique du réacteur. L'étude de l'influence du rapport oxydant/biomasse sur la composition du gaz produit est également un point important à développer.

- La gazéification d'autres types de matières carbonées. Si du bois fut utilisé pour cette étude, l'injection d'autres solides peut être envisagée. Il paraît particulièrement intéressant d'étudier la valorisation des Combustibles Solides de Récupération (CSR) en carburant, leur production abondante actuelle étant un problème écologique d'envergure mondiale.
- La gazéification à l'aide d'oxydes métalliques dont la faisabilité technique a été démontrée. En effet, bien qu'initialement développée pour la gazéification à l'aide d'oxydants gazeux, la configuration du réacteur REACSOL reste facilement adaptable aux oxydes métalliques.
- Une modélisation complète du réacteur incluant les aspects hydrodynamiques et thermochimiques. Le premier modèle développé ici est en effet une base de travail pour une modélisation complète qui sera réalisée dans le cadre d'une nouvelle thèse (Houssame Boujjat, 2017-2020). La nouvelle modélisation inclura l'injection de particules de biomasse permettant l'étude des écoulements gaz/solide, des cinétiques de réactions et de l'absorption du rayonnement par les particules.

Les travaux proposés devraient permettre l'optimisation de la géométrie et du fonctionnement du réacteur ainsi que l'étude de faisabilité pour l'extrapolation du procédé à une échelle plus importante dans des centrales à tour (10-100 MW<sub>th</sub>). Le réacteur développé a en effet démontré les avantages de l'utilisation de l'énergie solaire pour la gazéification de biomasse à petite échelle et des performances plus élevées sont espérées à plus grande échelle. Les centrales à tour sont déjà aujourd'hui exploitées dans le cadre de la production d'électricité par cycles thermodynamiques (centrales à sels fondus ou vapeur). L'augmentation des rendements de cycle est le principal enjeu et nécessite le développement d'une nouvelle génération de centrales solaires, opérant à plus haute température (cycles à gaz). L'utilisation future de ce type de centrales pour la mise en œuvre d'un procédé thermochimique solaire tel que la gazéification de biomasse à haute température nécessitera la mise en place de composants supplémentaires adaptés tels que le concentrateur secondaire en entrée de récepteur (afin d'accroître le facteur de concentration donc la température maximale du réacteur), le système de traitement de gaz ou d'approvisionnement de biomasse en fonction du lieu d'implantation de la centrale. Une analyse de cycle de vie et une évaluation de l'impact environnemental du procédé de gazéification par voie solaire (réduction des émissions de CO<sub>2</sub>) devront être effectuées, et une étude technico-économique de l'extrapolation de la technologie à une taille industrielle devra être menée. Concernant le concept particulier du réacteur à jet développé ici, la technologie des tours solaires 'beam-down' apparaît pour ce type de réacteur comme une solution technique appropriée pour le passage à l'échelle supérieure afin de pouvoir disposer d'un procédé au sol et non pas en haut d'une tour. De nombreuses améliorations du procédé sont aussi envisageables pour l'extrapolation de cette technologie. Il serait en effet possible d'améliorer le rendement d'une installation de ce type en utilisant la chaleur des gaz de sortie pour le préchauffage de l'eau et des gaz injectés. De plus, les procédés autothermes étant largement développés aujourd'hui, une hybridation du système avec une production allotherme solaire le jour et autotherme la nuit pourrait être envisagée. Cela permettrait une production constante de gaz de synthèse, et à terme de bio-carburant, malgré la discontinuité de l'apport solaire.





# Références

- Abanades, S., Kimura, H., Otsuka, H., 2015. A drop-tube particle-entrained flow solar reactor applied to thermal methane splitting for hydrogen production. *Fuel* 153, 56–66. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.103
- Adinberg, R., Epstein, M., Karni, J., 2004. Solar Gasification of Biomass: A Molten Salt Pyrolysis Study. *J. Sol. Energy Eng.* 126, 850–857. doi:10.1115/1.1753577
- ANSYS, 2015. ANSYS FLUENT user guide.
- Ballerini, D., 2011. Les biocarburants: répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports. Editions TECHNIP.
- Belghit, A., Daguene, M., 1989. Study of heat and mass transfer in a chemical moving bed reactor for gasification of carbon using an external radiative source. *Int. J. Heat Mass Transf.* 32, 2015–2025. doi:10.1016/0017-9310(89)90108-7
- Bellouard, Q., Abanades, S., Rodat, S., Dupassieux, N., 2017. Solar thermochemical gasification of wood biomass for syngas production in a high-temperature continuously-fed tubular reactor. *Int. J. Hydrog. Energy, Special Issue on The 21st World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2016)*, 13-16 June 2016, Zaragoza, Spain 42, 13486–13497. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.196
- Billaud, J., Valin, S., Peyrot, M., Salvador, S., 2016. Influence of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: Experiments and modelling. *Fuel* 166, 166–178. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.046
- Bouraoui, Z., Dupont, C., Jeguirim, M., Limousy, L., Gadiou, R., 2016. CO<sub>2</sub> gasification of woody biomass chars: The influence of K and Si on char reactivity. *Comptes Rendus Chim., International Renewable Energy Congress* 19, 457–465. doi:10.1016/j.crci.2015.08.012
- Butterman, H.C., Castaldi, M.J., 2008. CO<sub>2</sub> Enhanced Steam Gasification of Biomass Fuels 157–172. doi:10.1115/NAWTEC16-1949
- Chen, J., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X., Xiao, P., 2010. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept. *Int. J. Hydrog. Energy, ISMF-09 International Symposium on Multiphase Flow, Heat Mass Transfer and Energy Conversion* 35, 7134–7141. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.023
- Chen, L., 2009. Fast pyrolysis of millimetric wood particles between 800°C and 1000°C. Lyon 1.
- Chen, L., Dupont, C., Salvador, S., Boissonnet, G., Schweich, D., 2010. Influence of particle size, reactor temperature and gas phase reactions on fast pyrolysis of beech wood. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8.
- Cheyne, B., Chevalier, P.-Y., Fischer, E., 2002. Thermosuite. *Calphad* 26, 167–174. doi:10.1016/S0364-5916(02)00033-0
- Chuayboon, S., Abanades, S., Rodat, S., 2017. Co-Production of Syngas and Zinc via Combined Solar-Driven Biomass Gasification and ZnO Carbo-Thermal Reduction in a Continuously-Operated Solar Reactor. Presented at the SolarPACES 2017, Santiago de Chile.
- Cui, H., Grace, J.R., 2008. Spouting of biomass particles: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4008–4020. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.048
- Deglise, X., Donnot, A., 2004. Bois énergie.
- Di Blasi, C., 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 47–90. doi:10.1016/j.pecs.2006.12.001
- Dufour, A., 2013. Principes et enjeux de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse.
- Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Rogaume, Y., Zoulalian, A., 2009. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 1726–1734. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.075

- Dupont, C., 2006. Vapogazéification de la biomasse : contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000 °C. Lyon 1.
- Dupont, C., Boissonnet, G., Seiler, J.-M., Gauthier, P., Schweich, D., 2007. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel* 86, 32–40. doi:10.1016/j.fuel.2006.06.011
- Epstein, N., Chandnani, P.P., 1987. Gas spouting characteristics of fine particles. *Chem. Eng. Sci.* 42, 2977–2981. doi:10.1016/0009-2509(87)87069-0
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2014. Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Chem. Eng. J.* 237, 259–267. doi:10.1016/j.cej.2013.10.018
- Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2013. Steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor with olivine and  $\gamma$ -alumina as primary catalysts. *Fuel Process. Technol.* 116, 292–299. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.008
- Fane, A.G., Mitchell, R.A., 1984. Minimum spouting velocity of scaled-up beds. *Can. J. Chem. Eng.* 62, 437–439. doi:10.1002/cjce.5450620325
- Fernandez-Akarregi, A.R., Makibar, J., Lopez, G., Amutio, M., Olazar, M., 2013. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 112, 48–56. doi:10.1016/j.fuproc.2013.02.022
- Flechsengar, M., Sasse, C., 1995. Solar gasification of biomass using oil shale and coal as candidate materials. *Energy* 20, 803–810. doi:10.1016/0360-5442(95)00023-A
- Freund, E., Lucchese, P., 2012. L'hydrogène, carburant de l'après-pétrole ? Edirions TECHNIP.
- Froment, K., Defoort, F., Bertrand, C., Seiler, J.M., Berjonneau, J., Poirier, J., 2013. Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification. *Fuel* 107, 269–281. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.082
- Gauthier, G., 2013. Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques. (phdthesis). Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.
- Gauthier, G., Melkior, T., Grateau, M., Thiery, S., Salvador, S., 2013. Pyrolysis of centimetre-scale wood particles: New experimental developments and results. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104, 521–530. doi:10.1016/j.jaap.2013.05.017
- Gauthier, G., Melkior, T., Salvador, S., Corbetta, M., Frassoldati, A., Pierucci, S., Ranzi, E., Bennadji, H., Fisher, E.M., 2013. Pyrolysis of thick biomass particles: Experimental and kinetic modelling, *Chemical Engineering Transactions*.
- Gokon, N., Izawa, T., Abe, T., Kodama, T., 2014. Steam gasification of coal cokes in an internally circulating fluidized bed of thermal storage material for solar thermochemical processes. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 11082–11093. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.124
- Gokon, N., Izawa, T., Kodama, T., 2015. Steam gasification of coal cokes by internally circulating fluidized-bed reactor by concentrated Xe-light radiation for solar syngas production. *Energy* 79, 264–272. doi:10.1016/j.energy.2014.11.012
- Gokon, N., Ono, R., Hatamachi, T., Liuyun, L., Kim, H.-J., Kodama, T., 2012. CO<sub>2</sub> gasification of coal cokes using internally circulating fluidized bed reactor by concentrated Xe-light irradiation for solar gasification. *Int. J. Hydrog. Energy*, 12th CHEC 37, 12128–12137. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.05.133
- Gordillo, E.D., Belghit, A., 2011. A bubbling fluidized bed solar reactor model of biomass char high temperature steam-only gasification. *Fuel Process. Technol.* 92, 314–321. doi:10.1016/j.fuproc.2010.09.021

- Gregg, D.W., Taylor, R.W., Campbell, J.H., Taylor, J.R., Cotton, A., 1980. Solar gasification of coal, activated carbon, coke and coal and biomass mixtures. *Sol. Energy* 25, 353–364. doi:10.1016/0038-092X(80)90347-3
- Gucho, E.M., Shahzad, K., Bramer, E.A., Akhtar, N.A., Brem, G., 2015. Experimental Study on Dry Torrefaction of Beech Wood and Miscanthus. *Energies* 8, 3903–3923. doi:10.3390/en8053903
- Guizani, C., Louisnard, O., Sanz, F.J.E., Salvador, S., 2015. Gasification of woody biomass under high heating rate conditions in pure CO<sub>2</sub>: Experiments and modelling. *Biomass Bioenergy* 83, 169–182. doi:10.1016/j.biombioe.2015.09.017
- Guo, Q., Cheng, Y., Liu, Y., Jia, W., Ryu, H.-J., 2014. Coal Chemical Looping Gasification for Syngas Generation Using an Iron-Based Oxygen Carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 78–86. doi:10.1021/ie401568x
- Guo, Q., Hu, X., Liu, Y., Jia, W., Yang, M., Wu, M., Tian, H., Ryu, H.-J., 2015. Coal chemical-looping gasification of Ca-based oxygen carriers decorated by CaO. *Powder Technol.* 275, 60–68. doi:10.1016/j.powtec.2015.01.061
- Hathaway, B.J., 2013. Solar Gasification of Biomass: Design and Characterization of a Molten Salt Gasification Reactor.
- Hathaway, B.J., Davidson, J.H., 2017. Demonstration of a prototype molten salt solar gasification reactor. *Sol. Energy* 142, 224–230. doi:10.1016/j.solener.2016.12.032
- Hathaway, B.J., Honda, M., Kittelson, D.B., Davidson, J.H., 2013. Steam gasification of plant biomass using molten carbonate salts. *Energy* 49, 211–217. doi:10.1016/j.energy.2012.11.006
- Hathaway, B.J., Kittelson, D.B., Davidson, J.H., 2014. Development of a Molten Salt Reactor for Solar Gasification of Biomass. *Energy Procedia* 49, 1950–1959. doi:10.1016/j.egypro.2014.03.207
- Hopkins, M.W., DeJenga, C., Antal, J.A.Jr., 1984. The Flash Pyrolysis Of Cellulosic Materials using Concentrated Visible Light. *Solar Energy* 32, 547-551.
- Huang, H.B., Aisyah, L., Ashman, P.J., Leung, Y.C., Kwong, C.W., 2013. Chemical looping combustion of biomass-derived syngas using ceria-supported oxygen carriers. *Bioresour. Technol.* 140, 385–391. doi:10.1016/j.biortech.2013.04.070
- Huang, Z., He, F., Feng, Y., Liu, R., Zhao, K., Zheng, A., Chang, S., Zhao, Z., Li, H., 2013. Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 14568–14575. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.022
- Huang, Z., He, F., Zhao, K., Feng, Y., Zheng, A., Chang, S., Zhao, Z., Li, H., 2014. Natural iron ore as an oxygen carrier for biomass chemical looping gasification in a fluidized bed reactor. *J. Therm. Anal. Calorim.* 116, 1315–1324. doi:10.1007/s10973-013-3630-1
- Huebler, J., Johnson, J.L., Jr, F.C.S., Tarman, P.B., 1969. Production of hydrogen via the steam-iron process. US3442620 A.
- Jacobson, N.S., Eckel, A.J., Misra, A.K., Humphrey, D.L., 1990. Reactions of SiC with H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar Mixtures at 1300°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 2330–2332. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb07596.x
- Jadhav, A.S., Gudekar, A.S., Patil, R.G., Kale, D.M., Panse, S.V., Joshi, J.B., 2013. Performance analysis of a novel and cost effective CPC system. *Energy Convers. Manag.* 66, 56–65. doi:10.1016/j.enconman.2012.09.030
- Jaffe, L.D., Poon, P.T., 1981. SECONDARY CONCENTRATORS FOR PARABOLIC DISH SOLAR THERMAL POWER SYSTEMS. *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* 2, 1752–1758.

- Kersten, S.R.A., Prins, W., van der Drift, A., van Swaaij, W.P.M., 2003. Experimental Fact-Finding in CFB Biomass Gasification for ECN's 500 kWth Pilot Plant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6755–6764. doi:10.1021/ie020818o
- Kersten, S.R.A., Wang, X., Prins, W., van Swaaij, W.P.M., 2005. Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 1: Literature Review and Model Simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8773–8785. doi:10.1021/ie0504856
- Kodama, Gokon, N., Enomoto, S., Itoh, S., Hatamachi, T., 2010. Coal Coke Gasification in a Windowed Solar Chemical Reactor for Beam-Down Optics. *J. Sol. Energy Eng.* 132, 041004–041004. doi:10.1115/1.4002081
- Kodama, Kondoh, Y., Tamagawa, T., Funatoh, A., Shimizu, K.-I., Kitayama, Y., 2002. Fluidized Bed Coal Gasification with CO<sub>2</sub> under Direct Irradiation with Concentrated Visible Light. *Energy Fuels* 16, 1264–1270. doi:10.1021/ef020053x
- Kodama, T., Enomoto, S., Hatamachi, T., Gokon, N., 2008. Application of an Internally Circulating Fluidized Bed for Windowed Solar Chemical Reactor with Direct Irradiation of Reacting Particles. *J. Sol. Energy Eng.* 130, 014504–014504. doi:10.1115/1.2807213
- Kramb, J., Gómez-Barea, A., DeMartini, N., Romar, H., Doddapaneni, T.R.K.C., Konttinen, J., 2017. The effects of calcium and potassium on CO<sub>2</sub> gasification of birch wood in a fluidized bed. *Fuel* 196, 398–407. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.101
- Kruesi, M., Jovanovic, Z.R., dos Santos, E.C., Yoon, H.C., Steinfeld, A., 2013. Solar-driven steam-based gasification of sugarcane bagasse in a combined drop-tube and fixed-bed reactor – Thermodynamic, kinetic, and experimental analyses. *Biomass Bioenergy* 52, 173–183. doi:10.1016/j.biombioe.2013.03.003
- Kruesi, M., Jovanovic, Z.R., Haselbacher, A., Steinfeld, A., 2015. Analysis of solar-driven gasification of biochar trickling through an interconnected porous structure. *AIChE J.* 61, 867–879. doi:10.1002/aic.14672
- Kruesi, M., Jovanovic, Z.R., Steinfeld, A., 2014. A two-zone solar-driven gasifier concept: Reactor design and experimental evaluation with bagasse particles. *Fuel* 117, Part A, 680–687. doi:10.1016/j.fuel.2013.09.011
- Kunii, D., Levenspiel, O., 1991. Phase Interchange Coefficients in Bubbling Fluidized Beds. *J. Chem. Eng. Jpn.* 24, 138–141. doi:10.1252/jcej.24.138
- Lackner, A., Filzwieser, A., 2002. Gas carburizing of tungsten carbide (WC) powder. US 6447742 B1.
- Lédé, J., 2016. Pyrolysis and Gasification of Biomass in Solar and Simulated Solar Environments: The Pioneering Works of Michael J. Antal in the Period of 1976–1989. *Energy Fuels* 30, 7896–7903. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b00887
- Lichty, P., Perkins, C., Woodruff, B., Bingham, C., Weimer, A., 2010. Rapid High Temperature Solar Thermal Biomass Gasification in a Prototype Cavity Reactor. *J. Sol. Energy Eng.* 132, 011012–011012. doi:10.1115/1.4000356
- Lide, D.R., 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition. Taylor & Francis.
- Li, R., Zhang, J., Wang, G., Ning, X., Wang, H., Wang, P., 2017. Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis. *Appl. Therm. Eng.* 121, 1022–1031. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.04.132
- Loutzenhiser, P.G., Muroyama, A.P., 2017. A review of the state-of-the-art in solar-driven gasification processes with carbonaceous materials. *Sol. Energy*. doi:10.1016/j.solener.2017.05.008
- Lu, Z., Jafarian, M., Arjomandi, M., Nathan, G.J., 2016. Analytical assessment of a novel rotating fluidized bed solar reactor for steam gasification of char particles. *Sol. Energy* 140, 113–123. doi:10.1016/j.solener.2016.10.047

- Lyngfelt, A., Linderholm, C., 2014. Chemical-looping Combustion of Solid Fuels – Technology Overview and Recent Operational Results in 100 kW Unit. *Energy Procedia*, 12th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-12 63, 98–112. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.011
- Maag, G., Rodat, S., Flamant, G., Steinfeld, A., 2010. Heat transfer model and scale-up of an entrained-flow solar reactor for the thermal decomposition of methane. *Int. J. Hydrog. Energy*, 3rd Asian Bio Hydrogen Symposium 35, 13232–13241. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.119
- Maag, G., Steinfeld, A., 2010. Design of a 10 MW Particle-Flow Reactor for Syngas Production by Steam-Gasification of Carbonaceous Feedstock Using Concentrated Solar Energy. *Energy Fuels* 24, 6540–6547. doi:10.1021/ef100936j
- Matas Güell, B., Sandquist, J., Sørum, L., 2012. Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review. *J. Energy Resour. Technol.* 135, 014001–014001. doi:10.1115/1.4007660
- Mathur, K.B., Gishler, P.E., 1955. A technique for contacting gases with coarse solid particles. *AIChE J.* 1, 157–164. doi:10.1002/aic.690010205
- Mathur, K., Gishler, P., 1955. A Technique for Contacting Gases with Coarse Solid Particles. *Aiche J.* 1, 157–164. doi:10.1002/aic.690010205
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresour. Technol.*, Reviews Issue 83, 55–63. doi:10.1016/S0960-8524(01)00120-1
- Meier, A., Bonaldi, E., Cella, G.M., Lipinski, W., Wullemin, D., 2006. Solar chemical reactor technology for industrial production of lime. *Sol. Energy, Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES'04) International Symposium on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems* 80, 1355–1362. doi:10.1016/j.solener.2005.05.017
- Melchior, T., Perkins, C., Lichty, P., Weimer, A.W., Steinfeld, A., 2009. Solar-driven biochar gasification in a particle-flow reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48, 1279–1287. doi:10.1016/j.cep.2009.05.006
- Minkova, V., Marinov, S.P., Zanzi, R., Björnbom, E., Budinova, T., Stefanova, M., Lakov, L., 2000. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Process. Technol.* 62, 45–52. doi:10.1016/S0378-3820(99)00065-X
- Morf, P., Hasler, P., Nussbaumer, T., 2002. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* 81, 843–853. doi:10.1016/S0016-2361(01)00216-2
- Müller, F., Poživil, P., van Eyk, P.J., Villarrazo, A., Haueter, P., Wieckert, C., Nathan, G.J., Steinfeld, A., 2017. A pressurized high-flux solar reactor for the efficient thermochemical gasification of carbonaceous feedstock. *Fuel* 193, 432–443. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.036
- Müller, R., Zedtwitz, P. v., Wokaun, A., Steinfeld, A., 2003. Kinetic investigation on steam gasification of charcoal under direct high-flux irradiation. *Chem. Eng. Sci.* 58, 5111–5119. doi:10.1016/j.ces.2003.08.018
- Murray, J.P., Fletcher, E.A., 1994. Reaction of steam with cellulose in a fluidized bed using concentrated sunlight. *Energy* 19, 1083–1098. doi:10.1016/0360-5442(94)90097-3
- NNFCC project 09/008, n.d. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Waste.
- Nzihou, A., Flamant, G., Stanmore, B., 2012. Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy – A review. *Energy*, 8th World Energy System Conference, WESC 2010 42, 121–131. doi:10.1016/j.energy.2012.03.077
- Olazar, M., Alvarez, S., Aguado, R., San José, M. j., 2003. Spouted Bed Reactors. *Chem. Eng. Technol.* 26, 845–852. doi:10.1002/ceat.200300006

- Olazar, M., San Jose, M.J., LLamosas, R., Bilbao, J., 1994. Hydrodynamics of Sawdust and Mixtures of Wood Residues in Conical Spouted Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 993–1000. doi:10.1021/ie00028a029
- Pakhare, D., Spivey, J., 2014. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7813–7837. doi:10.1039/C3CS60395D
- Piatkowski, N., Steinfeld, A., 2011. Solar gasification of carbonaceous waste feedstocks in a packed-bed reactor—Dynamic modeling and experimental validation. *AIChE J.* 57, 3522–3533. doi:10.1002/aic.12545
- Piatkowski, N., Steinfeld, A., 2008. Solar-Driven Coal Gasification in a Thermally Irradiated Packed-Bed Reactor. *Energy Fuels* 22, 2043–2052. doi:10.1021/ef800027c
- Piatkowski, N., Wieckert, C., Steinfeld, A., 2009. Experimental investigation of a packed-bed solar reactor for the steam-gasification of carbonaceous feedstocks. *Fuel Process. Technol.* 90, 360–366. doi:10.1016/j.fuproc.2008.10.007
- Piatkowski, N., Wieckert, C., Weimer, A.W., Steinfeld, A., 2010. Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock—a review. *Energy Environ. Sci.* 4, 73–82. doi:10.1039/C0EE00312C
- Pierson, H.O., 1992. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications*. Noyes Publications.
- Puig-Arnavat, M., Tora, E.A., Bruno, J.C., Coronas, A., 2013. State of the art on reactor designs for solar gasification of carbonaceous feedstock. *Sol. Energy* 97, 67–84. doi:10.1016/j.solener.2013.08.001
- Rabl, A., 1976. Comparison of solar concentrators. *Sol. Energy* 18, 93–111. doi:10.1016/0038-092X(76)90043-8
- Ranzi, E., Frassoldati, A., Granata, S., Faravelli, T., 2005. Wide-Range Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis, Partial Oxidation, and Combustion of Heavy n-Alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5170–5183. doi:10.1021/ie049318g
- Ravelli, S., Perdichizzi, A., Barigozzi, G., 2008. Description, applications and numerical modelling of bubbling fluidized bed combustion in waste-to-energy plants. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 224–253. doi:10.1016/j.pecs.2007.07.002
- Reschmeier, R., Karl, J., 2016. Experimental study of wood char gasification kinetics in fluidized beds. *Biomass Bioenergy* 85, 288–299. doi:10.1016/j.biombioe.2015.05.029
- Riley, J., Siriwardane, R., Tian, H., Benincosa, W., Poston, J., 2017. Kinetic analysis of the interactions between calcium ferrite and coal char for chemical looping gasification applications: Identifying reduction routes and modes of oxygen transfer. *Appl. Energy* 201, 94–110. doi:10.1016/j.apenergy.2017.05.101
- Rodat, S., Abanades, S., Flamant, G., 2011. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype. *Sol. Energy, SolarPACES* 2009 85, 645–652. doi:10.1016/j.solener.2010.02.016
- San José, M.J., Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J., 1996. Influence of the conical section geometry on the hydrodynamics of shallow spouted beds. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 62, 113–120. doi:10.1016/0923-0467(95)03064-6
- Schoch, W., Heller, I., Schweingruber, F., Kienast, F., 2004. Wood anatomy of central European Species. [WWW Document]. URL <http://www.woodanatomy.ch/species.php?code=FASY#> (accessed 5.31.17).
- Senthilkumar, S., Perumal, K., Srinivasan, P.S.S., 2009. Optical and thermal performance of a three-dimensional compound parabolic concentrator for spherical absorber. *Sadhana* 34, 369–380. doi:10.1007/s12046-009-0017-x
- Septien Stringel, J., 2011. High temperature gasification of millimetric wood particles between 800°C and 1400°C. Toulouse, INPT.

- Septien, S., Valin, S., Dupont, C., Peyrot, M., Salvador, S., 2012. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400°C). *Fuel* 97, 202–210. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.049
- Septien, S., Valin, S., Peyrot, M., Dupont, C., Salvador, S., 2014. Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800 °C and 1400 °C. *Fuel* 121, 216–224. doi:10.1016/j.fuel.2013.12.026
- Septien, S., Valin, S., Peyrot, M., Spindler, B., Salvador, S., 2013. Influence of steam on gasification of millimetric wood particles in a drop tube reactor: Experiments and modelling. *Fuel* 103, 1080–1089. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.011
- Siedlecki, M., De Jong, W., Verkooijen, A.H.M., 2011. Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review. *Energies* 4, 389–434. doi:10.3390/en4030389
- Siriwardane, R., Riley, J., Tian, H., Richards, G., 2016. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid–solid reactions. *Appl. Energy* 165, 952–966. doi:10.1016/j.apenergy.2015.12.085
- Steinfeld, A., Meier, A., 2004. Solar Fuels and Materials. *Encycl. Energy*.
- Tagutchou, J.-P., 2008. Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu. Perpignan.
- Taylor, R.W., Berjoan, R., Coutures, J.P., 1983. Solar gasification of carbonaceous materials. *Sol. Energy* 30, 513–525. doi:10.1016/0038-092X(83)90063-4
- Thunman, H., Lind, F., Breitholtz, C., Berguerand, N., Seemann, M., 2013. Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler. *Fuel* 113, 300–309. doi:10.1016/j.fuel.2013.05.073
- Timinger, A., Spirkl, W., Kribus, A., Ries, H., 1999. Asymmetric secondary reflectors for multi-stage solar tower plants. *J. Phys. IV* 09, Pr3–111–Pr3–115. doi:10.1051/jp4:1999317
- Valin, S., Bedel, L., Guillaudeau, J., Thiery, S., Ravel, S., 2016. CO<sub>2</sub> as a substitute of steam or inert transport gas in a fluidised bed for biomass gasification. *Fuel* 177, 288–295. doi:10.1016/j.fuel.2016.03.020
- Valin, S., Grateau, M., Thiery, S., Gauthier, G., Defoort, F., Melkior, T., 2015. Influence of atmosphere (N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) on wood centimetre-scale particle devolatilisation at 800°C. *Fuel* 139, 584–593. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.043
- Vidal, A., Denk, T., Steinfeld, A., Zacarias, L., 2010. Upscaling of a 500kW solar gasification plant. Presented at the 18th World Hydrogen Energy Conference, Essen, Germany, pp. 177–182.
- Villafán-Vidales, H.I., Arancibia-Bulnes, C.A., Riveros-Rosas, D., Romero-Paredes, H., Estrada, C.A., 2017. An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75, 894–908. doi:10.1016/j.rser.2016.11.070
- Villot, A., 2010. Filtration par électro-précipitation des gaz issus de la gazéification de la biomasse à haute température (300-1000°C). Université Savoie Mont Blanc.
- von Zedtwitz, P., Steinfeld, A., 2005. Steam-Gasification of Coal in a Fluidized-Bed/Packed-Bed Reactor Exposed to Concentrated Thermal Radiation Modeling and Experimental Validation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3852–3861. doi:10.1021/ie050138w
- Wei, G., He, F., Zhao, Z., Huang, Z., Zheng, A., Zhao, K., Li, H., 2015. Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 16021–16032. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.128

- Yadav, D., Banerjee, R., 2016. A review of solar thermochemical processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 497–532. doi:10.1016/j.rser.2015.10.026
- Yang, J., Cai, N., Li, Z., 2008. Hydrogen Production from the Steam–Iron Process with Direct Reduction of Iron Oxide by Chemical Looping Combustion of Coal Char. *Energy Fuels* 22, 2570–2579. doi:10.1021/ef800014r
- Yoshimura, M., Kase, J., Sōmiya, S., 1986. Oxidation of SiC powder by high-temperature, high-pressure H<sub>2</sub>O. *J. Mater. Res.* 1, 100–103. doi:10.1557/JMR.1986.0100
- Z’Graggen, A., Haueter, P., Maag, G., Romero, M., Steinfeld, A., 2008. Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy—IV. Reactor experimentation with vacuum residue. *Int. J. Hydrog. Energy* 33, 679–684. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.038
- Z’Graggen, A., Haueter, P., Maag, G., Vidal, A., Romero, M., Steinfeld, A., 2007. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power—III. Reactor experimentation with slurry feeding. *Int. J. Hydrog. Energy* 32, 992–996. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.001
- Z’Graggen, A., Haueter, P., Trommer, D., Romero, M., de Jesus, J.C., Steinfeld, A., 2006. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power—II Reactor design, testing, and modeling. *Int. J. Hydrog. Energy* 31, 797–811. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.06.011
- Z’Graggen, A., Steinfeld, A., 2008. Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy – V. Reactor modeling, optimization, and scale-up. *Int. J. Hydrog. Energy* 33, 5484–5492. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.047



# **Annexes**

## Annexe A : Liste des essais de la campagne expérimentale sur le réacteur tubulaire

Le Tableau 35 présente la liste de tous les essais réalisés dans le cadre de la campagne expérimentale sur le réacteur tubulaire ainsi que les conditions expérimentales. Tous les essais ont été effectués à la pression atmosphérique d'Odeillo (850 mbar)

Les problèmes désignés sous le terme « analyseur H<sub>2</sub> » sont dus au fait que l'analyseur en ligne utilisé est calibré à l'azote or le gaz porteur utilisé dans le cadre de cette campagne expérimental est de l'argon. Cela a pour effet de renvoyer une valeur mesurée de H<sub>2</sub> négative qu'il est nécessaire de corriger. Il se trouve cependant que dans sa configuration initiale l'analyseur n'affiche pas les valeurs négatives ni ne les transmet à l'ordinateur auquel il est relié. Les premiers essais ont donc eu lieu sans se rendre compte de ce problème et donc sans que la valeur de H<sub>2</sub> puisse être corrigée par la suite.

Les problèmes « analyseur » désignent soit des erreurs de transmission entre l'analyseur et l'ordinateur avec lequel il communique, soit un problème de définition des conditions d'acquisition sur le logiciel lié à l'analyseur ou encore un dysfonctionnement de ce logiciel.

Les problèmes « injection » désignent eux un blocage de la biomasse dans une partie du réacteur sans qu'il eut été possible de la faire parvenir dans son intégralité ou au moins en grande partie à la chambre de réaction.

Tableau 35 : Liste des essais réalisés et de leurs conditions opératoires sur le réacteur tubulaire

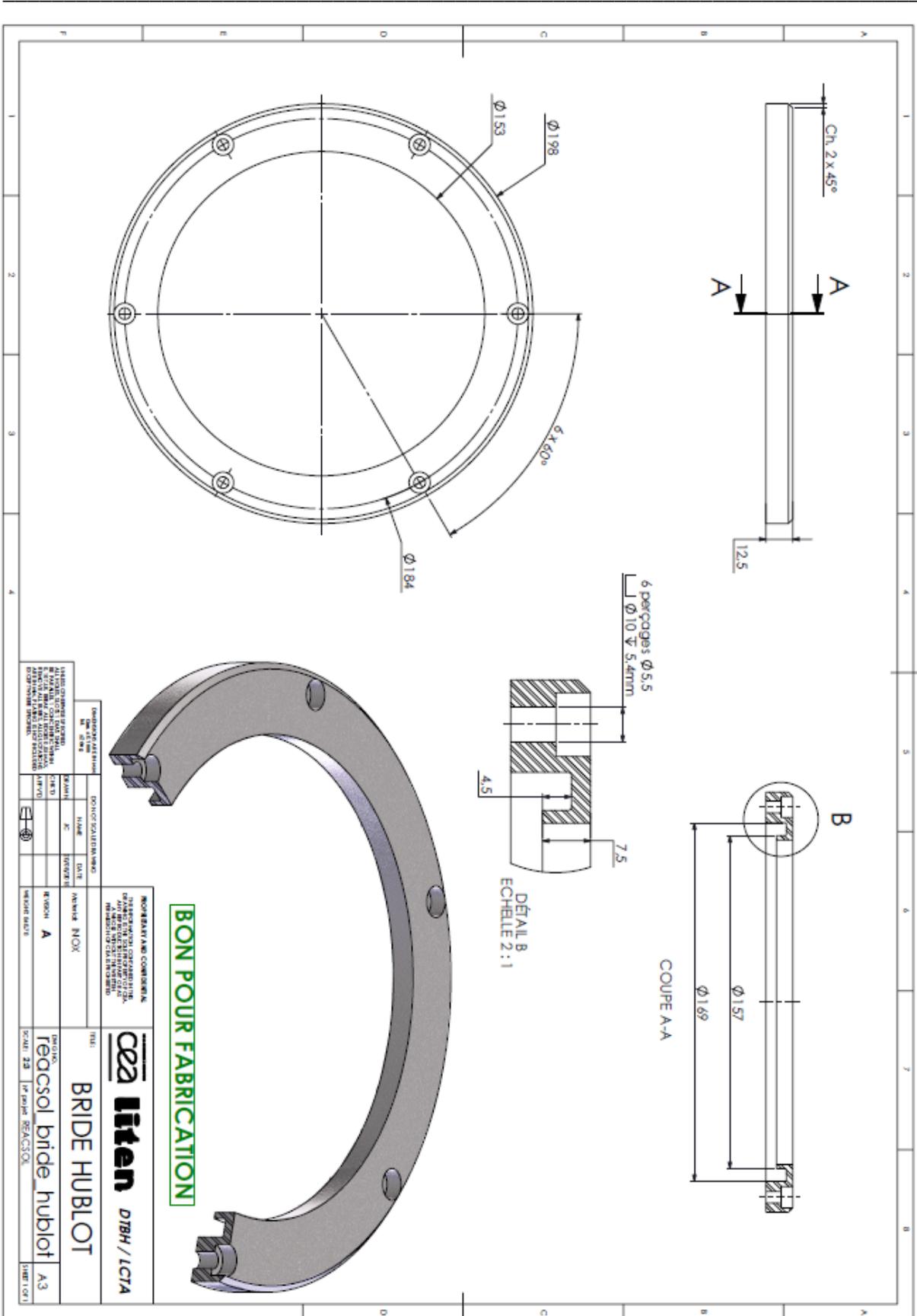
Essai n°	Oxydant	Débit oxydant	Débit argon	Biomasse	Injection	Température	Problème rencontré
1	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
2	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
3	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
4	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
5	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Continue	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
6	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	analyseur H <sub>2</sub>
7	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
8	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
9	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
10	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
11	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
12	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois torréfié	Batch	1200°C	analyseur
13	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois torréfié	Batch	1200°C	analyseur
14	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois torréfié	Batch	1200°C	injection
15	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1100°C	analyseur H <sub>2</sub>
16	CO <sub>2</sub>	0,3 L/min	0,2 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
17	CO <sub>2</sub>	0,3 L/min	0,2 L/min	Bois	Batch	1200°C	analyseur H <sub>2</sub>
18	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1200°C	
19	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1400°C	
20	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1400°C	
21	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Continue	1400°C	

## Annexes

*Suite Tableau 35.*

Essai n°	Oxydant	Débit oxydant	Débit argon	Biomasse	Injection	Température	Problème rencontré
22	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	
23	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1200°C	
24	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1200°C	
25	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Continue	1200°C	
26	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1000°C	
27	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1100°C	
28	-	-	0,5 L/min	Bois	Batch	1200°C	
29	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1300°C	
30	eau différée	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1400°C	
31	eau	250 mg/min	0,5 L/min	Bois	Continue	1400°C	
32	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1000°C	
33	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1100°C	
34	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1200°C	
35	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1300°C	
36	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1000°C	
37	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1100°C	
38	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1200°C	
39	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1300°C	
40	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	injection
41	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	injection
42	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1400°C	
43	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1400°C	
44	eau	460 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1400°C	
45	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois	Batch	1000°C	
46	eau + CO <sub>2</sub>	200 mg/min + 0,5 L/min	0 L/min	Bois	Batch	1200°C	
47	eau + CO <sub>2</sub>	200 mg/min + 0,5 L/min	0L/min	Bois	Batch	1400°C	
48	CO <sub>2</sub>	0,5 L/min	0,5 L/min	Bois	Continue	1400°C	
49	CO <sub>2</sub>	0,2 L/min	0,3 L/min	Bois	Batch	1400°C	injection
50	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Batch	1400°C	
51	eau différée	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Batch	1400°C	
52	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Batch	1200°C	
53	eau différée	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Batch	1200°C	injection
54	eau différée	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Batch	1200°C	injection
55	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois sec	Continue	1400°C	
56	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois torréfié	Continue	1200°C	
57	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois torréfié	Continue	1400°C	
58	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois	Continue	1400°C	
59	eau	200 mg/min	0,5 L/min	Bois torréfié	Continue	1400°C	





UNIVERSITÄT SÜDPFALZ LEHRSTUHL FÜR MASCHINENBAU UND FERTIGUNGSTECHNIK VERGLEICHENDE MASCHINENBAU LEHRGEBÄUDE 101 91054 ERLANGEN	
NAME	DATE
NR.	BRUNNEN
NR.	BRUNNEN
NR.	BRUNNEN

BRUNNEN	BRUNNEN

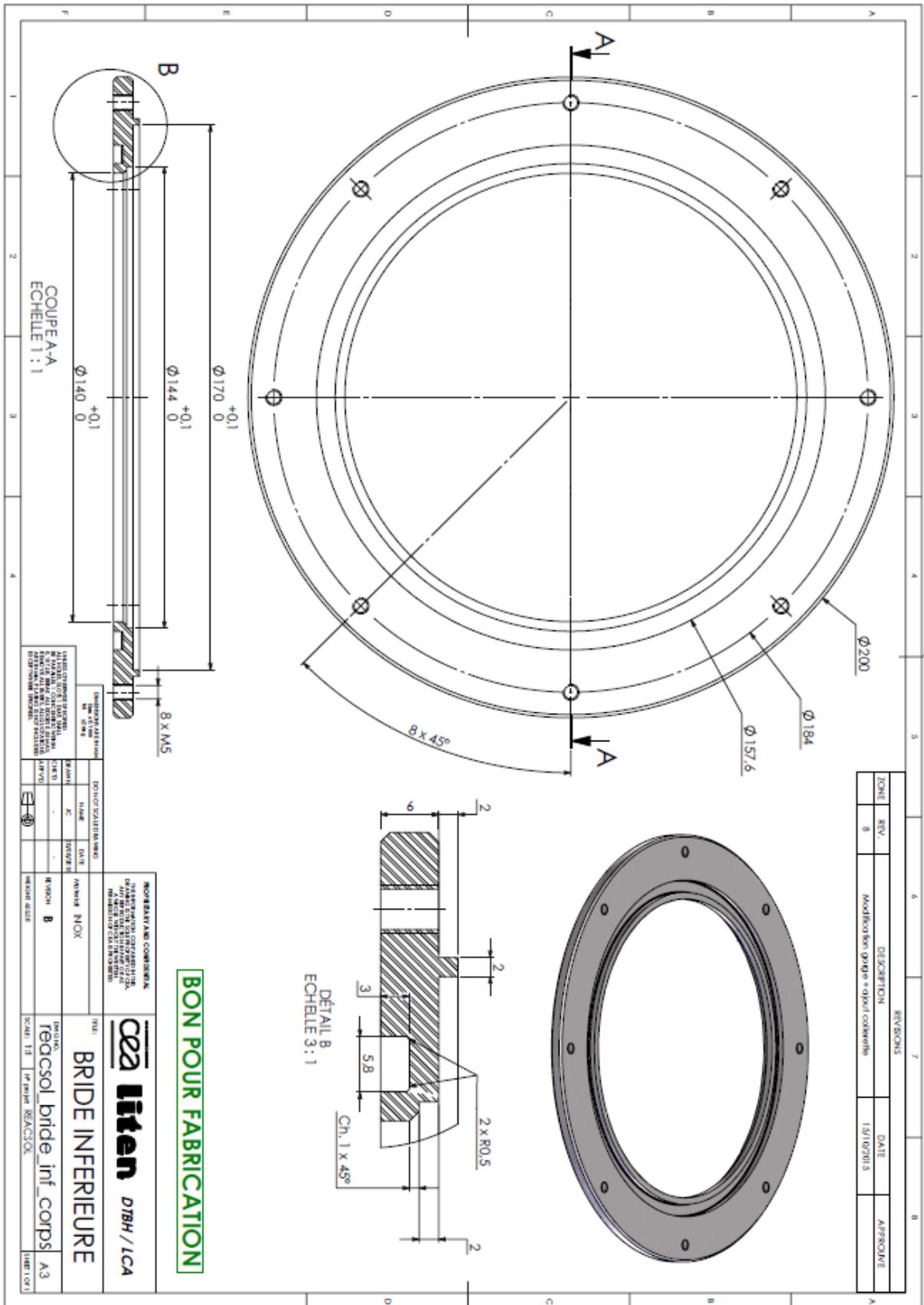
BRUNNEN	BRUNNEN

**BON POUR FABRICATION**

BRIDE HUBLOT

REAÇOSOL BRIDE HUBLLOT

REAÇOSOL



REVISONS		DESCRIPTION	DATE	APPROUVE
ZONE	REV.	Modification gouge + ajout collets	13/10/2013	

COMPAGNE DES BRIDES		NON-BREVETÉ		DÉSIGNATION	
NO	DATE	NO	DATE	NO	DATE

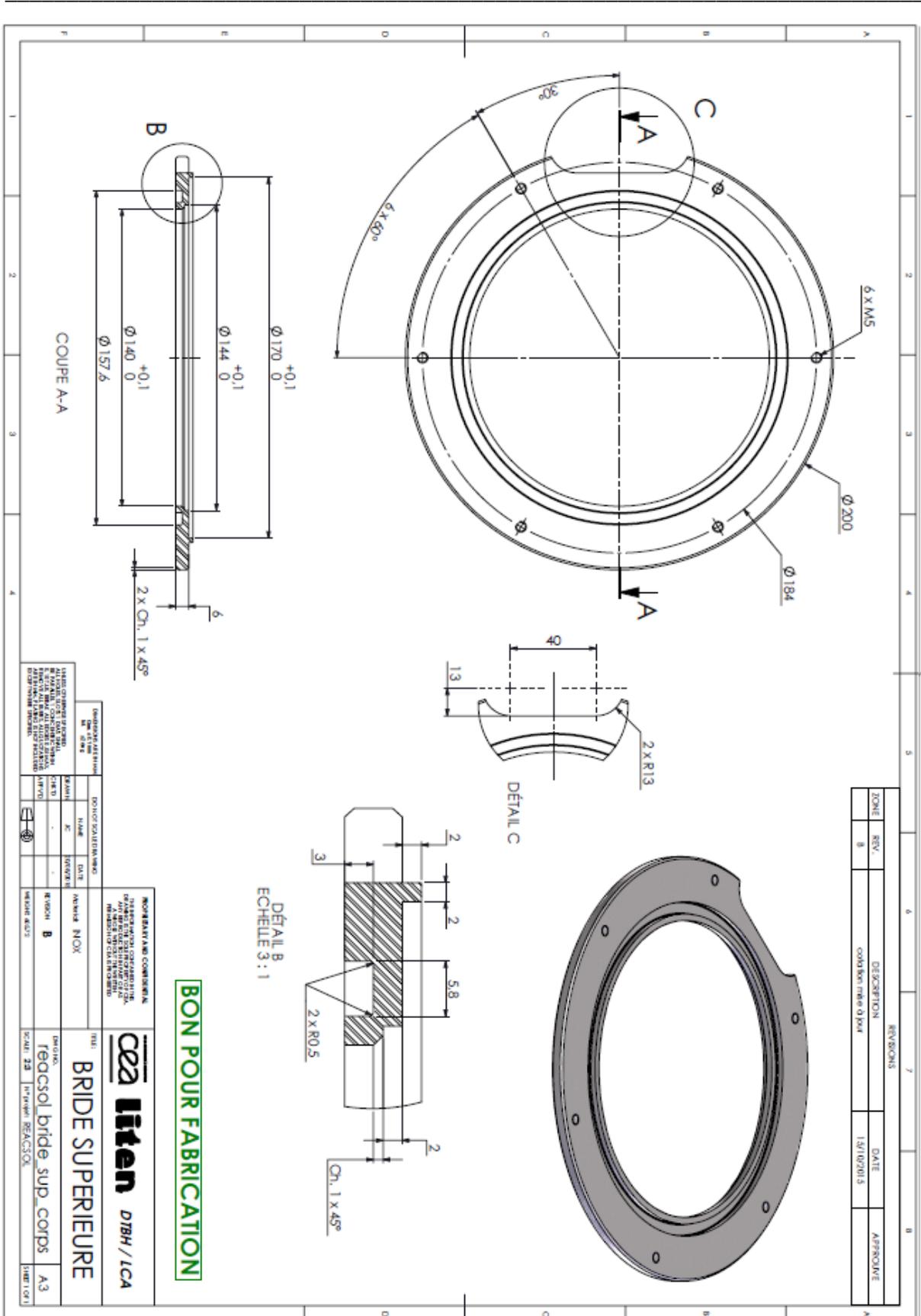
MATERIAUX		PROCES		REVISIONS	
NO	DATE	NO	DATE	NO	DATE

PROCES		REVISIONS	
NO	DATE	NO	DATE

PROCES		REVISIONS	
NO	DATE	NO	DATE



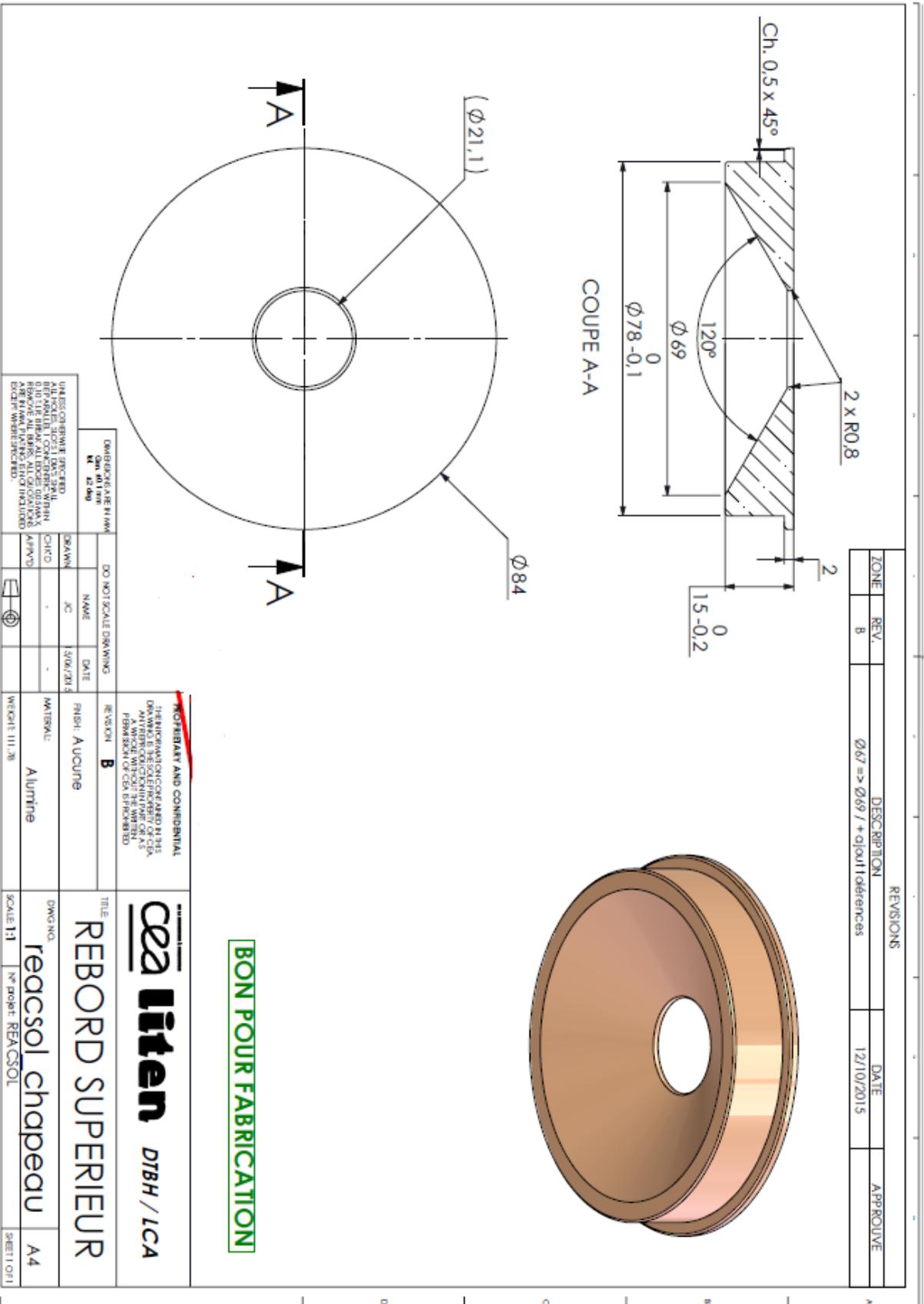
ZONE	REV	DESCRIPTION	REVISIONS	DATE	APPROUVE
B		condition mise à jour		13/10/2015	

PROJET		DATE		NOM		FONCTION		SIGNATURE	
BRIDE SUPERIEURE		13/10/2015		REAC		REACTEUR			

PROJET		DATE		NOM		FONCTION		SIGNATURE	
BRIDE SUPERIEURE		13/10/2015		REAC		REACTEUR			





REVISIONS			
ZONE	REV.	DESCRIPTION	DATE
B		Ø67 => Ø69 / +ajout d'écarts	12/10/2015

**PROHIBÉ ET CONFIDENTIAL**  
 THIS DRAWING IS THE PROPERTY OF CEA. IT IS NOT TO BE REPRODUCED OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, ELECTRONIC OR MECHANICAL, WITHOUT THE WRITTEN PERMISSION OF CEA. REPRODUCED

UNDESIGNATED SPECIFIC ALL POINTS, SPECIFICALLY IDENTIFIED, SHALL BE REMOVED FROM THE DRAWING. ALL DIMENSIONS SHALL BE IN MILLIMETERS UNLESS OTHERWISE NOTED	DO NOT SCALE DRAWING	REVISION <b>B</b>	TITLE
DRAWING NO. <b>12 089</b>	NAME <b>JC</b>	REVISION <b>B</b>	<b>RECORD SUPERIEUR</b>
DRAWN <b>JC</b>	DATE <b>30/06/2015</b>	REVISION <b>B</b>	<b>rebord chapeau</b>
CHECKED		MATERIAL <b>Alumine</b>	DWG NO.
APPROVED		WEIGHT (111,78)	<b>12 089</b>
			SCALE <b>1:1</b>
			N° projet: <b>REACSOOL</b>
			SHEET <b>1 OF 1</b>

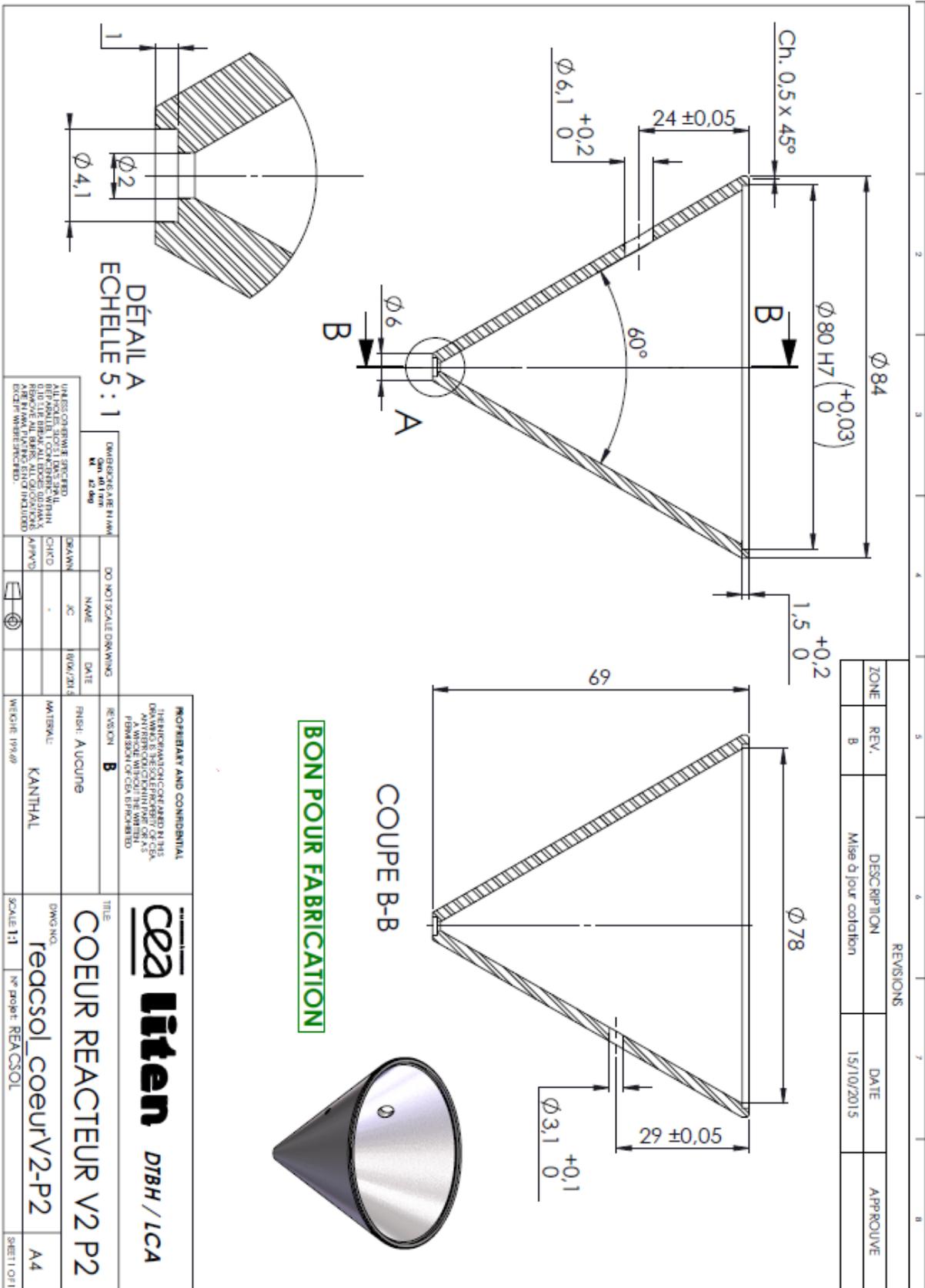
**BON POUR FABRICATION**

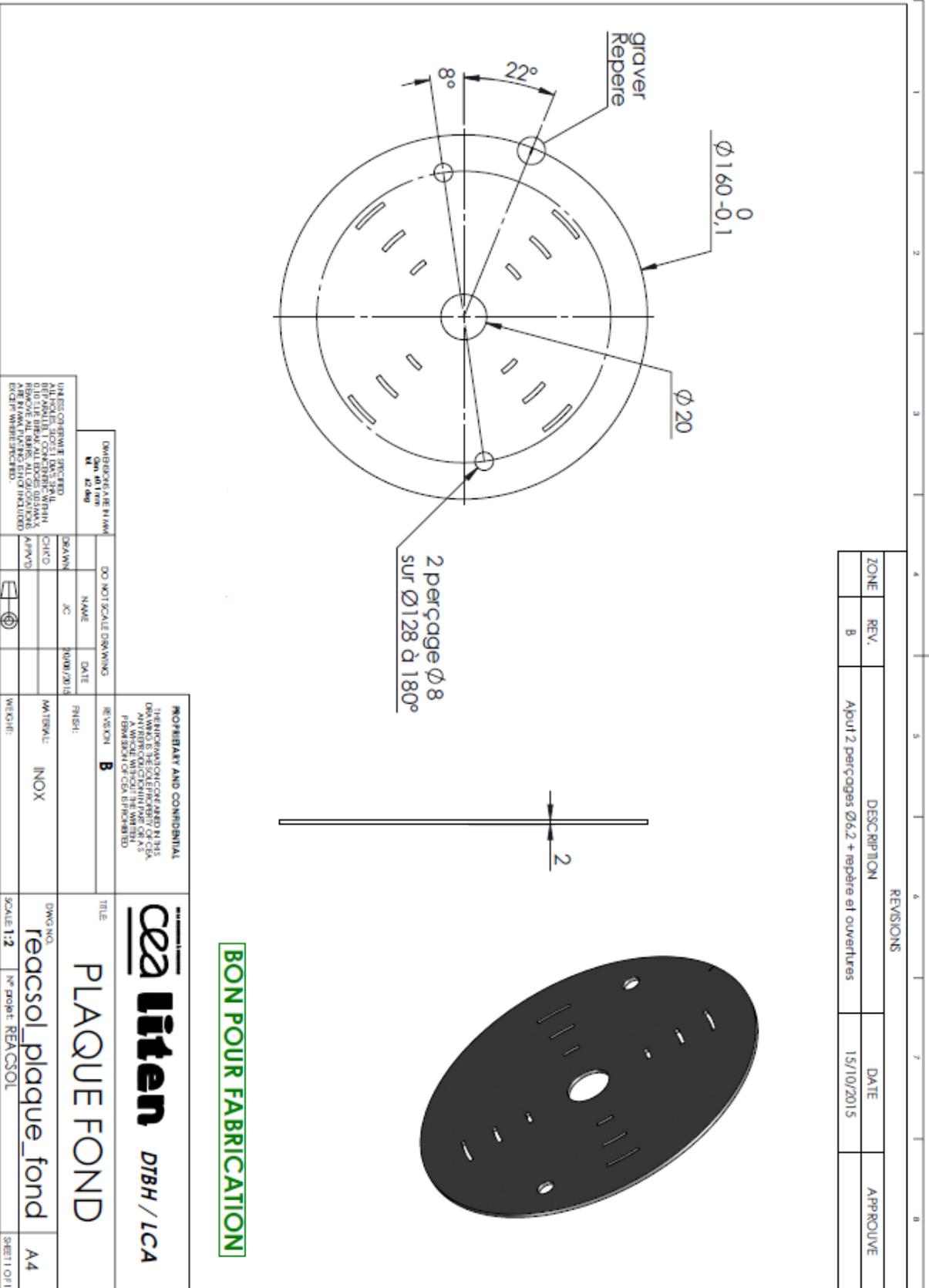
**litan** DTBH / LCA

**RECORD SUPERIEUR**

**rebord chapeau**



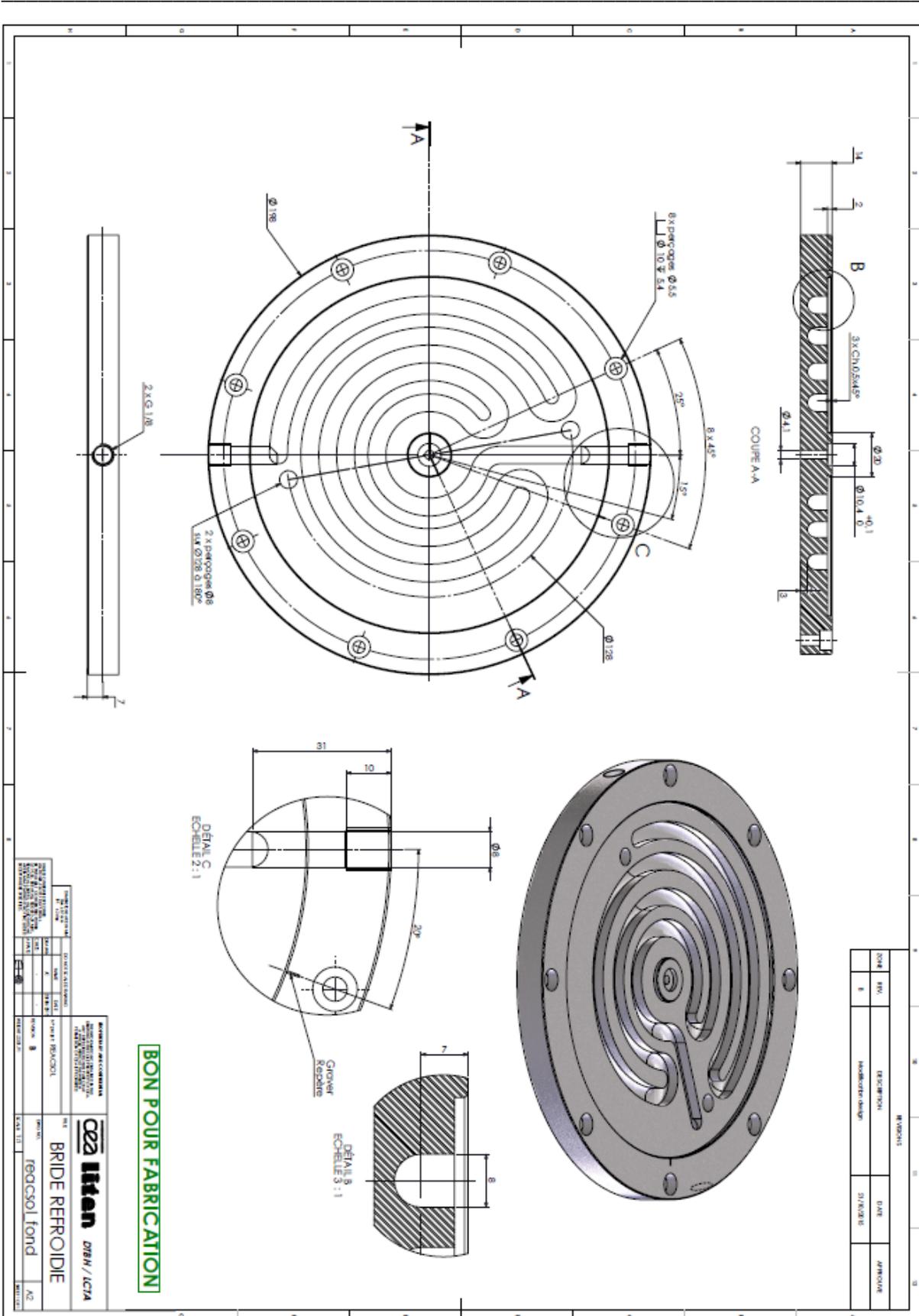


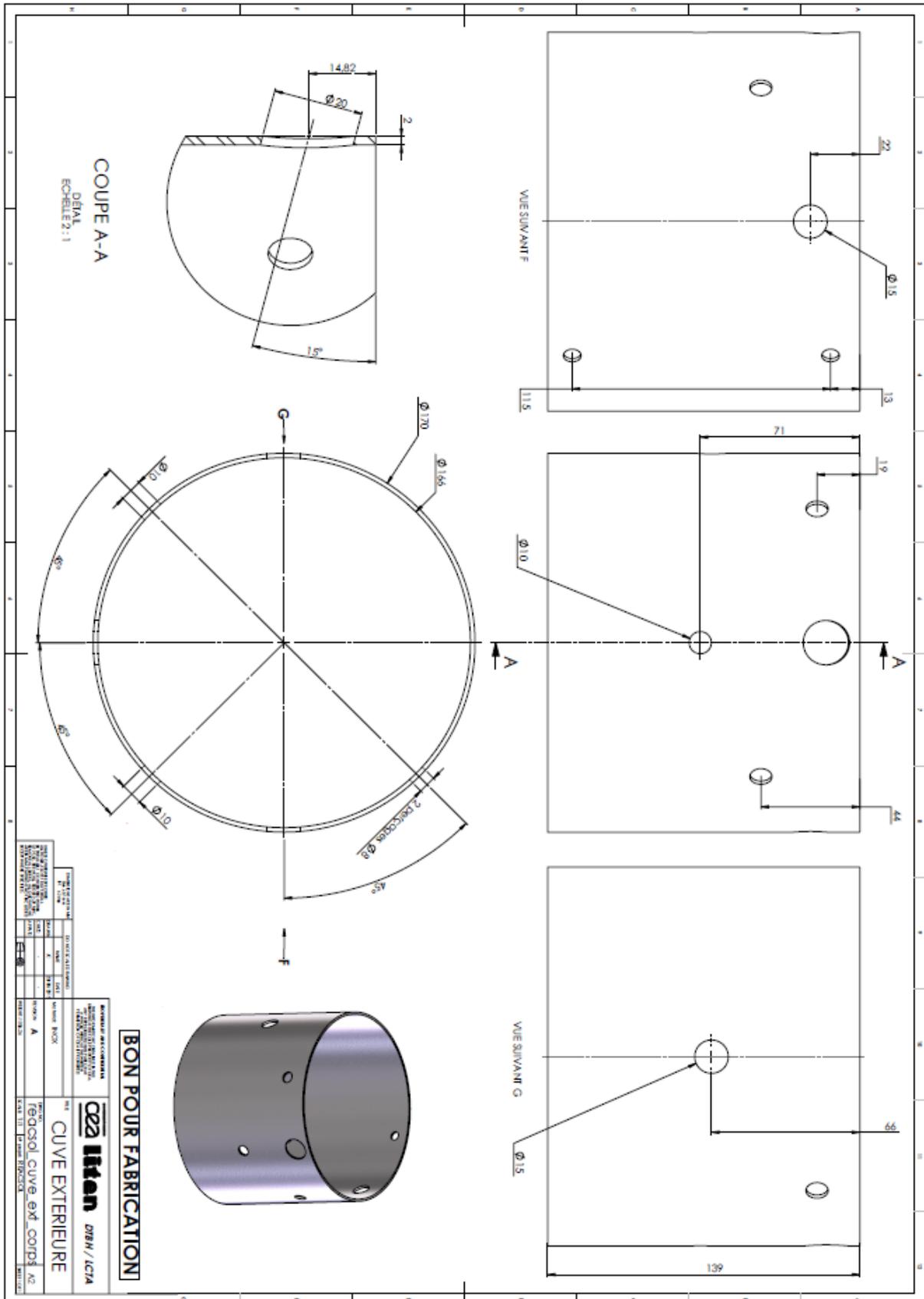


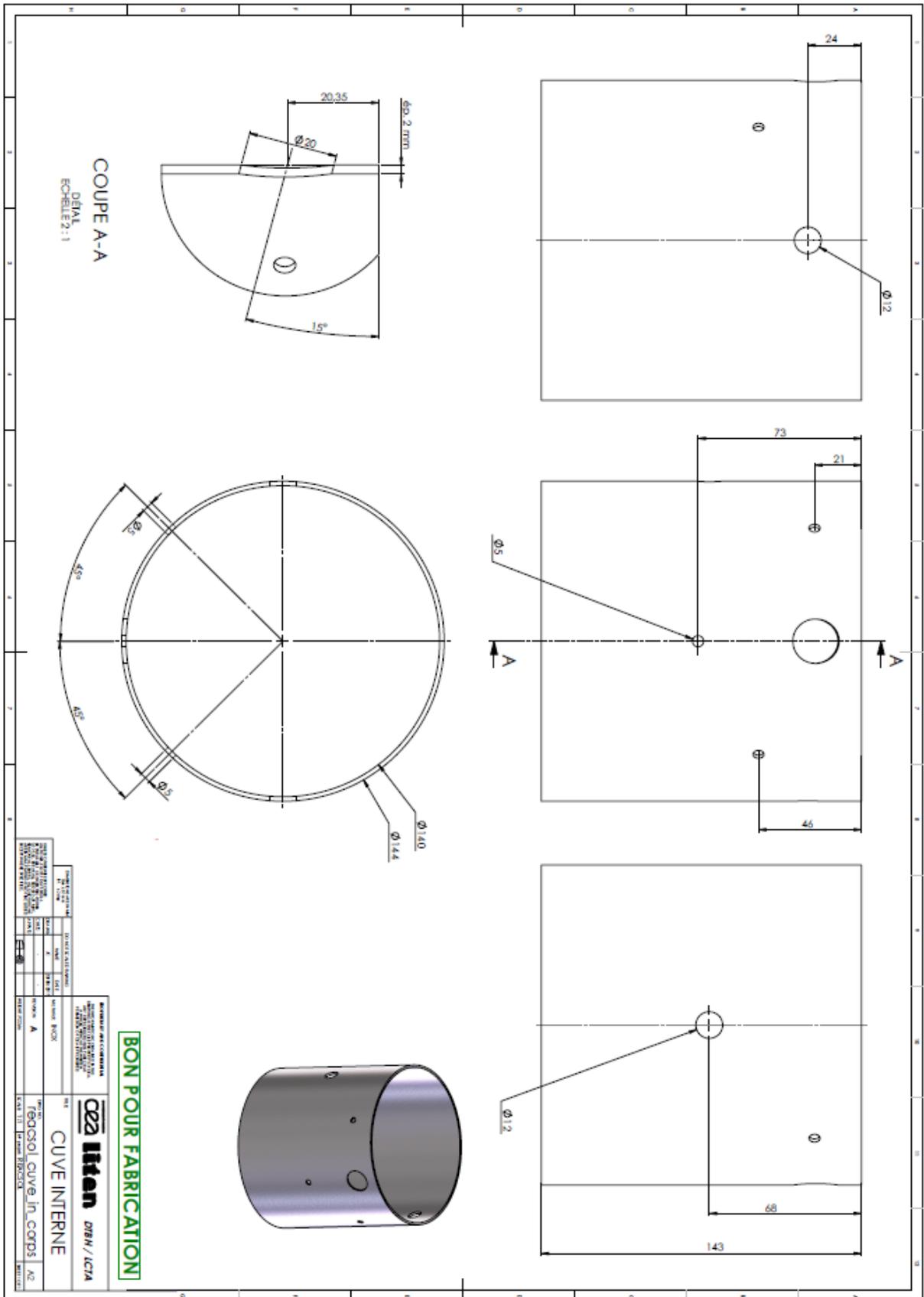
REVISIONS				
ZONE	REV.	DESCRIPTION	DATE	APPROUVE
B		Apout 2 perçages $\phi 8,2$ + repère et ouvertures	15/10/2015	

<p>UNLESS OTHERWISE SPECIFIED, ALL DIMENSIONS SHALL BE IN MILLIMETERS. DIMENSIONS ARE GIVEN TO THE NEAREST DECIMAL UNLESS OTHERWISE SPECIFIED. REMOVE ALL DIMENSIONS UNLESS OTHERWISE SPECIFIED.</p>		<p>PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL                  INFORMATION CONTAINED HEREIN IS THE PROPERTY OF CEA. ALL RIGHTS ARE RESERVED. REPRODUCTION OR TRANSMISSION OF THIS INFORMATION IS PROHIBITED.</p>	
<p>EMBOUSURE EN INOX                  Ø160 ± 0,1</p>		<p>DO NOT SCALE DRAWING</p>	
DESIGNED BY	NAME	REVISION	B
DRAWN BY	DATE	FINISH	
CHKD BY	20/09/2015	MATERIAL	INOX
APP'D BY		WEIGHT	
<p>TITLE</p> <p><b>PLAQUE FOND</b></p>		<p>DWG NO.</p> <p>reacsol_plaque_fond</p> <p>SCALE 1:2</p> <p>N° prop: REAC SOL</p>	
<p><b>cea</b> <b>liten</b> DTBH / LCA</p>		<p>SHEET 1 OF 1</p>	

**BON POUR FABRICATION**







REVISIONS				
ZONE	REV.	DESCRIPTION	DATE	APPROUVE
	B	Mise à jour coloration	15/10/2015	

$\varnothing 74-0,1$

2

A

2 x Ch. 0,2x45°

DÉTAIL A

ECHELLE 10 : 1

BON POUR FABRICATION

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED, DIMENSIONS ARE IN MM. DIMENSIONS IN PARENTHESES ARE IN INCHES. DIMENSIONS IN SQUARE BRACKETS ARE PERMANENT. DIMENSIONS IN PARENTHESES ARE PERMANENT UNLESS OTHERWISE SPECIFIED.

DRAWING SHEET NAME		DO NOT SCALE DRAWING	
Qm 01110	M 22 040	NAME	DATE
BRANCH	JC	WORK/2015	
CHRG		MATERIAL	SIC
APP'VD		WEIGHT 1976	

PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL  
 THE INFORMATION CONTAINED HEREIN IS DRAWING IS THE SOLE PROPERTY OF CEA. IT IS TO BE KEPT IN STRICT CONFIDENCE AND NOT REPRODUCED OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, WITHOUT PERMISSION IN WRITING FROM THE DIRECTOR OF CEA. IF PROHIBITED.

CEA **liten** DTBH/LCA

PLAQUE EMETTRICE

reacsol\_ecran

SCALE 1:1    N° PROJET: REACSOI

TA

1

A4

1



## Annexe C : capacités thermiques

Les capacités thermiques des gaz et de l'eau liquide sont déterminées à l'aide de la base donnée standard de référence NIST n°69 (National Institute of Standards and Technology, U.S Department of Commerce) accessible en ligne (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Les capacités thermiques peuvent être calculées par des fonctions dépendantes de la température (équation de Shomate) se présentant sous la forme suivante :

$$C_p(T) = A + \frac{BT}{10^3} + \frac{CT^2}{10^6} + \frac{DT^3}{10^9} + \frac{E \cdot 10^6}{T^2} \quad (\text{C. 1})$$

La capacité thermique est ici molaire et est calculée en J/mol.K. Les valeurs des paramètres A, B, C, D et E dépendent de la nature de l'espèce gazeuse ou liquide et sont tirées de (Chase, 1998). Les valeurs des paramètres pour chacun des gaz et liquide utilisé sont données dans le Tableau 36

Tableau 36 : Valeur des paramètres pour le calcul des capacités thermiques (Chase, 1998)

Espèce	A	B	C	D	E
H <sub>2</sub> O liquide	-203,606	1523,29	-3169,413	2474,455	3,855326
H <sub>2</sub> O vapeur	30,092	6,832514	6,793435	-2,53448	0,082139
CO <sub>2</sub>	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638
Ar	20,786	2,825911.10 <sup>-8</sup>	-1,464191.10 <sup>-7</sup>	1,092131.10 <sup>-8</sup>	-3,661371.10 <sup>-8</sup>

La capacité thermique du bois sec est calculé de façon massique par la formule suivante (Deglise and Donnot, 2004) et est exprimée en J/kg.K :

$$C_{p_{bois}} = 0.1031 + 0.003867 * T \quad (\text{C. 2})$$

La capacité thermique du bois humide est calculée en additionnant celle du bois sec et celle de l'eau pondérée en fonction du taux d'humidité du bois.



**Résumé :** La gazéification est un procédé thermochimique endothermique permettant la valorisation de biomasse sous forme de gaz de synthèse. Ce travail de thèse propose de substituer au procédé autotherme conventionnel un procédé allotherme solaire pour augmenter la valorisation matière, améliorer la qualité du gaz de synthèse et stocker durablement l'énergie solaire. Une étude bibliographique exhaustive des réacteurs existants a permis d'identifier les verrous technologiques à lever. Les équilibres thermodynamiques mis en jeu ont été étudiés et la possibilité d'utiliser des oxydes métalliques comme agent oxydant a été explorée. Des campagnes expérimentales sur un réacteur batch à chauffage rapide par induction et un réacteur solaire tubulaire ont permis d'identifier les facteurs clés de la gazéification par voie solaire et de concevoir un banc expérimental pour le test du nouveau réacteur. Un réacteur à jet de 1,5 kW fut conçu, fabriqué et validé expérimentalement sous flux solaire concentré au laboratoire CNRS-PROMES. Une étude paramétrique fut réalisée pour identifier les conditions optimales de fonctionnement du réacteur (type et débits d'oxydant, température, mode de chauffage direct/indirect). Le réacteur a démontré la possibilité de gazéifier en continu 120 g/h de biomasse avec un rendement thermochimique de 30% à 1300°C. Une amélioration du potentiel énergétique de la biomasse de 21% a été atteinte. Un modèle thermique 3D du réacteur a été développé afin d'étudier les modes de chauffage direct et indirect et de proposer des pistes d'amélioration.

**Mots clés :** réacteur solaire, biomasse, gazéification, gaz de synthèse, conversion thermochimique, énergie solaire concentrée.

**Abstract:** Gasification is an endothermic thermochemical process allowing the valorization of biomass into syngas. This thesis work proposes to replace the conventional autothermal process by an allothermic solar process to improve feedstock valorization, enhance syngas quality and store the solar energy. An exhaustive bibliographic review of existing reactors allowed for the identification of technological locks. Involved thermodynamic equilibrium were studied and the possibility of using metal oxides as oxidizing agent was investigated. Experimental campaigns with a fast induction heating batch reactor and a tubular solar reactor were performed for the identification of key factors for solar gasification and the proposal of an innovative solar reactor. A 1.5 kW spouted bed reactor was designed, built and tested under concentrated solar power at the CNRS-PROMES laboratory. A parametric study was realized to identify the reactor optimal operating conditions (oxidant type and flow rate, temperature, direct/indirect heating). The reactor demonstrated the possibility for continuous gasification of 120 g/h of biomass with a 30% solar-to-chemical energy conversion efficiency at 1300°C. The energy potential of the biomass was improved by 21%. A 3D thermal model of the reactor was developed to study direct and indirect heating configurations and suggest avenues of improvements.

**Keywords:** solar reactor, biomass, gasification, syngas, thermochemical conversion, concentrated solar power.