



HAL
open science

Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses

Françoise Nozahic

► To cite this version:

Françoise Nozahic. Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses. Génie des procédés. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2008. Français. NNT : 2008INPT006G . tel-04525162

HAL Id: tel-04525162

<https://hal.science/tel-04525162>

Submitted on 28 Mar 2024

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.

N° d'ordre : 2590

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
délivré par
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Procédés
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par Melle Françoise NOZAHIC

Ingénieur ENSIACET Toulouse

**PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR INTERACTIONS À HAUTE
TEMPÉRATURE DU GAZ, DES GOUDRONS ET DU RÉSIDU CARBONÉ
ISSUS DE LA PYROLYSE DE BIOMASSES**

Soutenue le 22 Janvier 2008 devant le jury composé de :

M.	Patrick BAUSSAND	Rapporteur / Président du Jury
M.	Mohand TAZEROUT	Rapporteur
M.	Xavier JOULIA	Directeur de thèse
Mme	Xuân-Mi MEYER	Co-Directeur de thèse
M.	Christian LATGE	Membre
M.	Meryl BROTHIER	Membre
M.	Etienne POITRAT	Membre

RÉSUMÉ

RÉSUMÉ

Mots clés : gazéification de résidu carboné ; biomasse ; élimination de goudrons ; traitement haute température ; gaz de synthèse

La gazéification de la biomasse par voie thermochimique pour la production de gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est un enjeu majeur pour l'avenir. Cette transformation thermochimique entraîne cependant la production d'hydrocarbures lourds, les goudrons. Leur élimination, pour garantir un gaz de synthèse de grande qualité, constitue un verrou scientifique majeur et fait l'objet principal des travaux de recherche. Ces travaux comportent un volet expérimental et un volet modélisation. L'étude expérimentale s'appuie sur le pilote BIOCARB qui comprend deux étapes principales : une pyrolyse de biomasse produisant du résidu carboné et des gaz de pyrolyse (incondensables, eau et goudrons) et un traitement haute température de ces gaz en lit fixe pour le craquage et le reformage du méthane et des goudrons. L'objectif est d'obtenir un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) ayant une teneur en goudrons inférieure à $0,1 \text{ mg/Nm}^3$. Cette thèse vise à comprendre les mécanismes impliqués dans la conversion des gaz de pyrolyse sur un lit constitué du résidu carboné. Au niveau conceptuel le système matériel a été caractérisé et un schéma réactionnel simplifié a été identifié à l'aide de composés modèles. Ceux-ci ont été sélectionnés afin d'être représentatifs des goudrons vis-à-vis de leur réactivité, révélateurs des mécanismes réactionnels et traceurs en entrée et sortie du RTGP (Réacteur de Traitement de Gaz de Pyrolyse). Neuf composés modèles ont ainsi été définis : phénol, benzène, toluène, naphthalène, indène, phénanthrène, pyrène, 1-tétradécène, n-pentadécane. Un dispositif expérimental à échelle réduite, appelé mini-RTGP, a été développé et les méthodes et protocoles d'analyse mis au point. Des expériences ont été menées afin de comprendre les mécanismes de dégradation du méthane, des composés modèles représentatifs des goudrons et de gazéification du résidu carboné et d'apporter des informations préliminaires sur les cinétiques. Ces travaux s'inscrivent dans un objectif plus global de modélisation et simulation du procédé de transformation thermochimique de la biomasse. C'est pourquoi un modèle du RTGP a également été développé afin de disposer à terme d'un logiciel de simulation comme complément à l'expérimentation pour la conception et la conduite optimales des unités de valorisation de biomasse par voie thermochimique.

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'ADEME, à qui je tiens donc à exprimer toute ma gratitude.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Patrick Baussand, Professeur à l'Université Joseph Fourier, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury ainsi qu'en examinant ce mémoire. Mes remerciements vont également à Monsieur Mohand Tazerout, Professeur à l'École des Mines de Nantes, qui a bien voulu examiner ce mémoire et participer au jury. Je remercie vivement Monsieur Etienne Poitrat, Ingénieur à l'ADEME, qui a suivi les travaux tout au long de la thèse et qui a accepté de juger ce travail.

Je leur suis très reconnaissante d'avoir consacré une partie de leur temps si précieux.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, au sein du département GSI, dans l'équipe AFP, et au Laboratoire de Physico-chimie sur les Caloporteurs, au CEA de Cadarache.

Au sein du LGC de Toulouse, je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Monsieur Xavier Joulia, Professeur à l'ENSIACET, et Madame Xuân-Mi Meyer, Maître de Conférences à l'ENSIACET, d'avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup de disponibilité et d'efficacité.

Je remercie Xuan pour ses conseils et son soutien, pour m'avoir encouragée et remonté le moral dans les moments difficiles. Je la remercie également pour son énergie et sa bonne humeur.

Je remercie Xavier de m'avoir fait confiance en me permettant d'effectuer cette thèse et également pour sa patience, pour m'avoir accordé autant de temps et m'avoir soutenue tout au long de la thèse. Ces échanges m'ont beaucoup apporté d'un point de vue scientifique et j'ai également beaucoup apprécié ses qualités humaines.

Je tiens également à dire un grand merci à mes chers collègues de bureau, Florian et particulièrement Nelly que j'ai retrouvés à chaque retour sur Toulouse avec plaisir, je les remercie pour leur accueil, lors de mon premier séjour et pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de la thèse.

J'en profite pour remercier également toutes les personnes que j'ai pu connaître au cours de ces périodes, doctorants et stagiaires. Notamment Mourad, Bouchra, Mohammed et Csaba que j'ai appris à connaître et qui m'ont tous laissé un petit quelque chose. J'ai une petite pensée également pour Pauline qui nous a apporté son sourire et sa gentillesse pendant quelques mois.

Par ailleurs, j'ai passé une partie de ma thèse au sein du LPC du CEA de Cadarache. Je remercie donc tout d'abord M. Poletiko, chef du laboratoire, de m'avoir accueillie au sein du LPC.

Je remercie Christian Latge, Chargé de Mission Scientifique du département DTN, pour avoir accepté de me faire confiance en me permettant d'effectuer cette thèse et pour le soutien et le suivi dont j'ai pu bénéficier. Je le remercie également d'avoir pris en compte mon émotivité et de m'avoir toujours encouragée à la dépasser.

Par ailleurs, au sein du CEA de Cadarache je voudrais remercier toute l'équipe Biomasse du 108 pour m'avoir intégrée et pour tous les moments de convivialité que sont bien sûr tout simplement les pauses café et les repas à la cantine ou improvisés à l'occasion.

Au sein de cette équipe, je tiens tout particulièrement à remercier Pierre Estubier, Technicien au LPC, et Meryl Brothier, Coordinateur Projet / Ingénieur R&D, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je remercie Pierre pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience, pour avoir su m'encourager et me faire aller de l'avant dans les moments les plus difficiles. Cette collaboration m'a permis d'apprendre beaucoup d'un point de vue technique mais également d'un point de vue humain.

Je remercie Meryl, pour son écoute et pour l'énergie qu'il a mis pour m'aider à mener à bien cette thèse. Je le remercie de m'avoir soutenue dans les moments difficiles et de m'avoir aidé à progresser scientifiquement avec des échanges très enrichissants.

Je remercie également tous les autres membres du laboratoire ainsi que tous les stagiaires et thésards et en particulier tous les stagiaires qui ont participé de près ou de loin à des études me permettant d'avancer et de débloquer certains problèmes.

Je tiens également à remercier mes amis de longue date qui sont loin de moi et qui me donnent à chaque retrouvaille une bouffée d'oxygène. Je remercie, tout particulièrement Delphine qui a toujours été un soutien dans ma vie et qui m'a toujours encouragée.

Pour finir, je remercie tous les membres de ma famille et tout particulièrement mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, qui ont été un soutien permanent et de grands conseils tout au long de cette thèse et qui sont toujours prêts à me venir en aide. Je remercie également mes sœurs et notamment Laurence qui a toujours un petit mot gentil et qui a été si contente que tout se soit bien passé.

MERCI À TOUS !!!

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	V
REMERCIEMENTS	IX
TABLE DES MATIÈRES	XIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1. CONTEXTE	7
1.1 CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL [AFH2007]	7
1.1.1 Contexte énergétique mondial.....	7
1.1.1.1 Situation dans les premières années du XXI ^{ème} siècle.....	7
1.1.1.2 Les perspectives.....	7
1.1.1.3 Les réserves d'énergies non renouvelables [AFH2007].....	8
1.1.2 Contexte énergétique de la France	9
1.1.3 Pollutions atmosphériques et effet de serre	11
1.1.4 Directives et programmes	12
1.1.4.1 Conférences mondiales sur le changement climatique [DOC2007]	12
1.1.4.2 Directive européenne.....	13
1.1.4.3 Le programme national sur les NTE (Nouvelles Technologies de l'Énergie).....	13
1.2 LES BIOCARBURANTS	15
1.2.1 La biomasse	15
1.2.1.1 Définition.....	15
1.2.1.2 Disponibilité.....	15
1.2.2 La valorisation de la biomasse.....	16
1.2.2.1 La combustion.....	17
1.2.2.2 La voie biologique ou voie humide.....	17
1.2.2.3 La voie thermochimique ou voie sèche	18
1.3 LA TRANSFORMATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE	19
1.3.1 Généralités	19
1.3.2 Classements des procédés de gazéification [GAS2004].....	20
1.3.2.1 Mode de chauffage.....	20
1.3.2.2 Les différentes technologies de gazéificateurs [SWI2004] et [VAN2003].....	21
1.3.2.3 Exemples de procédés de gazéification	22
1.3.2.4 Les catalyseurs	23
1.3.3 La synthèse Fischer Tropsch	24
CHAPITRE 2. POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE	27
2.1 OBJECTIFS DU PROGRAMME BIOMASSE	27
2.2 PILOTE BIOCARB	27
2.2.1 Description du pilote Biocarb	28
2.2.1.1 La pyrolyse.....	29
2.2.1.2 Le traitement des gaz de pyrolyse.....	31
2.2.1.2.1 Le Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse	31
2.2.1.2.2 Le Tube Haute Température, THT [BRO2005]	32
2.2.1.3 Les outils d'analyse	33
2.2.1.3.1 Analyse des gaz par microGC	33
2.2.1.3.2 Protocole d'analyse des goudrons	33

2.2.2	Analyse d'un essai.....	35
2.2.2.1	Mise en œuvre d'un essai	35
2.2.2.2	Données mesurées et calculées, incertitudes	35
2.2.2.3	Bilan matière	36
2.2.3	Principaux enseignements sur le pilote Biocarb.....	37
2.2.3.1	Essais sur la pyrolyse de biomasses	37
2.2.3.2	Influence de la température	37
2.2.3.3	Influence de la charge du RTGP	38
2.2.4	Conclusion.....	40
CHAPITRE 3. ANALYSE, DÉFINITION ET MODÉLISATION DU SYSTÈME		
MATÉRIEL		43
3.1	INTRODUCTION.....	43
3.2	LE RÉSIDU CARBONÉ	44
3.2.1	Le résidu carboné	44
3.2.1.1	Composition du résidu carboné	44
3.2.1.2	Porosité	46
3.2.2	La gazéification du résidu carboné	47
3.2.2.1	Réactions de gazéification	47
3.2.2.2	Étude thermodynamique des réactions de gazéification	47
3.2.2.3	Réactivité du résidu carboné de la biomasse	48
3.2.2.4	Catalyseurs de la gazéification	50
3.2.3	Conclusions sur la définition du résidu carboné	51
3.3	LES GAZ INCONDENSABLES	51
3.3.1	Composition des incondensables en sortie de four tournant	51
3.3.2	Réactions en phase gazeuse	51
3.3.2.1	Réaction de dégradation du méthane	51
3.3.2.1.1	Études thermodynamiques	52
3.3.2.1.2	Études sur les Catalyseurs de la dégradation du méthane.....	53
3.3.2.2	Réactions de gaz à l'eau.....	55
3.3.2.2.1	Étude thermodynamique	55
3.3.3	Conversion des gaz permanents et de la vapeur d'eau dans le RTGP	56
3.3.4	Étude thermodynamique de la phase gazeuse.....	57
3.3.4.1	Conversion des gaz sans carbone consommable.....	57
3.3.4.2	Conversion des gaz en présence de carbone.....	58
3.3.5	Conclusions sur la définition de la phase gazeuse en présence de Carbone.....	59
3.4	LES GOUDRONS	59
3.4.1	Définitions et classifications des goudrons	59
3.4.1.1	Définitions	59
3.4.1.2	Classifications	60
3.4.2	Formation des goudrons.....	62
3.4.3	Problèmes liés aux goudrons : condensation.....	62
3.4.4	Analyse des goudrons.....	63
3.4.4.1	Piégeage à froid : le protocole de ECN 2002	64
3.4.4.2	La méthode SPA (Solid Phase Adsorption) [BRAG1997].....	65
3.4.4.3	La méthode SPME (Solid Phase Micro Extraction)	66
3.4.5	Élimination des goudrons	67
3.4.5.1	Classifications des procédés.....	67
3.4.5.2	Les catalyseurs	67
3.4.6	Composition des goudrons	71
3.4.6.1	Littérature	71
3.4.6.2	Pilote Biocarb	72
3.4.6.2.1	Résultats en sortie du four tournant.....	72
3.4.6.2.2	Résultats en sortie du RTGP	75

3.4.7	Conversion des goudrons.....	76
3.4.7.1	Les réactions de dégradation des goudrons.....	76
3.4.7.2	Étude thermodynamique.....	77
3.4.7.3	Les réactions de conversion inter-goudrons	78
3.4.7.4	Les modèles réactionnels de la littérature.....	80
3.4.8	Choix des composés modèles	82
3.4.9	Conclusions sur la définition des goudrons	86
3.5	CONCLUSIONS	86
CHAPITRE 4. PREMIÈRE APPROCHE DE MODÉLISATION DU RÉACTEUR ET DES CINÉTIQUES DE RÉACTION.....		89
4.1	MODÈLE DU RTGP.....	89
4.1.1	Définition du système	89
4.1.1.1	Le système matériel.....	89
4.1.1.2	Le réacteur.....	90
4.1.2	Mise en équations du modèle	91
4.1.2.1	Les hypothèses du modèle	91
4.1.2.2	Phase gaz	92
4.1.2.3	Phase solide.....	93
4.1.2.4	Couplage des deux systèmes	94
4.1.2.5	Équations constitutives.....	94
4.1.2.6	Les réactions.....	95
4.1.2.7	Récapitulatif	97
4.2	ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CINÉTIQUES CHIMIQUES DE RÉACTIONS	99
4.2.1	Cinétiques des réactions de gazéification du résidu carboné.....	99
4.2.1.1	Modèle d'ordre n.....	99
4.2.1.2	Autres modèles	101
4.2.2	Cinétiques des réactions en phase gazeuse.....	101
4.2.2.1	Dégradation du méthane.....	101
4.2.2.2	Réaction de gaz à l'eau.....	104
4.2.3	Cinétiques de dégradation des goudrons	105
4.3	ARCHITECTURE DU PROGRAMME.....	107
4.4	CONCLUSION.....	108
CHAPITRE 5. MOYENS EXPÉRIMENTAUX.....		111
5.1	CAHIER DES CHARGES DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....	111
5.1.1	Objectifs	111
5.1.2	Contraintes	111
5.1.3	Conditions opératoires.....	112
5.2	DÉVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	113
5.2.1	Les produits.....	113
5.2.1.1	Le résidu carboné	113
5.2.1.2	Les mélanges gazeux.....	114
5.2.1.3	Injection de vapeur d'eau	115
5.2.1.4	Les goudrons.....	115
5.2.2	Zone Réactionnelle	118
5.2.2.1	Dispositif n°1.....	118
5.2.2.2	Problèmes rencontrés.....	119
5.2.2.3	Dispositif n°2.....	120

5.2.3	Ligne de sortie.....	121
5.2.3.1	Pression.....	121
5.2.3.2	Échantillonnage et Piégeage des goudrons.....	122
5.2.3.3	Mesure du débit de gaz.....	124
5.2.3.4	Mise en dépression de la ligne.....	124
5.2.3.5	Analyse des gaz incondensables.....	124
5.3	PRÉSENTATION DE LA GRILLE D'ESSAIS.....	125
5.4	MÉTHODE D'ANALYSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	127
5.4.1	Données acquises sur un essai.....	127
5.4.2	Calcul du bilan matière.....	128
5.4.3	Calcul des incertitudes.....	129
5.5	CONCLUSION.....	131
CHAPITRE 6.	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	135
6.1	INTRODUCTION.....	135
6.2	ESSAIS PRÉLIMINAIRES.....	135
6.2.1	P _T : Prétraitement thermique du résidu carboné sous atmosphère inerte.....	135
6.2.2	Gazéification du résidu carboné.....	142
6.2.2.1	P _{CO2} : Gazéification au CO ₂	142
6.2.2.1.1	Essai P _{CO2} (1).....	142
6.2.2.1.2	Essai P _{CO2} (2).....	143
6.2.2.2	P _{H2O} : Gazéification en présence de vapeur d'eau.....	146
6.2.2.2.1	Essai P _{H2O} (1).....	147
6.2.2.2.2	Essai P _{H2O} (2).....	147
6.2.2.3	P _{H2O-CO2} : Gazéification à la vapeur d'eau et au CO ₂	151
6.2.3	P _{CH4} : Dégradation du méthane.....	155
6.2.3.1	Essai P _{CH4} (1).....	155
6.2.3.2	Essai P _{CH4} (2).....	157
6.2.4	P _{mélange} : Envoi du gaz modèle de sortie de pyrolyse.....	159
6.2.4.1	Essai P _{mélange} (1).....	160
6.2.4.2	Essai P _{mélange} (2).....	161
6.2.5	Conclusions.....	169
6.3	ESSAIS DE DÉGRADATION DES MOLÉCULES MODÈLES.....	170
6.3.1	Étude d'un essai : G ₁ : dégradation de l'indène.....	170
6.3.2	Comparaison des différents essais de stabilité G ₁ à G ₈	175
6.3.3	Analyse des résultats en GC/MS.....	176
6.4	ESSAIS DE CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU 1- TÉTRADÉCÈNE.....	186
6.4.1	Analyse des essais de répétabilité.....	186
6.4.2	Analyse des échantillons au GC/MS.....	192
6.4.2.1	Comparaison des trois essais de dégradation de 1-tétradécène.....	192
6.4.2.2	Comparaison des niveaux de température et des méthodes de prélèvement.....	195
6.4.2.2.1	Comparaison des SPME aux différentes températures.....	195
6.4.2.2.2	Comparaison des SPA aux différentes températures.....	199
6.4.2.2.3	Comparaison des échantillons recueillis dans les pots 1 et 3 du piège froid aux différentes températures.....	200
6.4.2.3	Conclusions.....	203
6.5	CONCLUSIONS.....	203
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	207
	NOTATIONS.....	215
	ABRÉVIATIONS.....	217

LISTE DES FIGURES	221
LISTE DES TABLEAUX.....	227
BIBLIOGRAPHIE	233
ANNEXE A. POLLUTIONS ATMOSPHÉRIQUES ET EFFET DE SERRE.....	245
ANNEXE B. EXEMPLES DE PROCÉDÉS DE GAZÉIFICATION	249
ANNEXE C. SCHÉMAS DES INSTALLATIONS BIOCARB.....	253
ANNEXE D. RÉACTIONS	257
ANNEXE E. ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS SUR LE PILOTE BIOCARB.....	259
ANNEXE F. RÉACTIONS DE DÉGRADATION DES COMPOSÉS MODÈLES..	273
ANNEXE G. MODÈLE DE RÉACTION SOLIDE / GAZ	275
ANNEXE H. MICROGC.....	291
ANNEXE I. ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP.....	293
LISTE DES PUBLICATIONS	299

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Contexte

L'actualité nous permet de prendre conscience dans un contexte mondialisé des défis énergétiques et environnementaux. En effet la population mondiale augmente ainsi que le développement des pays émergents et si les comportements humains ne changent pas, les réserves en énergie d'origine fossile s'épuiseront de plus en plus vite. D'autre part une deuxième problématique mondiale, liée à cette consommation excessive d'énergie d'origine fossile notamment pour le transport, est la pollution atmosphérique et en particulier le rejet de gaz à effet de serre comme le CO₂ ou le CH₄, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la température atmosphérique moyenne du globe et un dérèglement climatique. Pour maîtriser les rejets de CO₂ et rétablir l'équilibre planétaire, de nombreuses solutions énergétiques sont étudiées notamment celles reposant sur des sources d'énergie alternatives.

C'est dans cet état d'esprit que l'utilisation de la biomasse, qui est une source abondante sur la surface du globe, a été envisagée pour fournir de l'énergie. Plusieurs filières de valorisation de la biomasse sont étudiées et l'objet de ces travaux est la transformation thermochimique de la biomasse lignocellulosique par gazéification afin de produire un gaz de synthèse, mélange de CO et H₂. Le principal verrou technologique de cette filière est la présence de goudrons au sein des gaz de sortie. Ces goudrons sont des hydrocarbures lourds qui d'une part peuvent nuire au bon fonctionnement des appareils du procédé et d'autre part empêcher l'utilisation en aval de ces gaz pour la synthèse de bio-diésel, par le procédé Fischer Tropsch. Ainsi la concentration en goudrons est limitée à 0,1 mg/Nm³ dans le gaz de synthèse.

- Utilisation du pilote Biocarb

Dans ce contexte, la CEA a engagé des études sur la gazéification de la biomasse et notamment a mis en place un pilote nommé Biocarb. Le procédé comporte deux étapes : une pyrolyse en four tournant, procédé considéré comme non optimal mais qui produit en continu du gaz de pyrolyse, suivie d'un traitement haute température de ces gaz de pyrolyse dans un réacteur à lit fixe, le RTGP (Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse). Différentes études ont été menées sur ce pilote, particulièrement sur l'effet de la nature de la biomasse, du niveau de température et de différents catalyseurs sur la qualité du gaz en sortie de procédé.

À partir de ces études, deux options sont envisageables pour traiter le gaz issu de l'étape de pyrolyse et réduire la teneur en goudrons : d'une part la voie catalytique à une température modérée (~800°C à 1000°C) et d'autre part la voie haute température. Dans notre étude, le choix s'est porté sur l'utilisation du résidu carboné issu de la pyrolyse de la biomasse comme lit fixe au sein du RTGP pour d'une part augmenter le rendement matière en carbone et d'autre part pouvoir travailler à une température de 1000°C.

- Objectif et organisation de la thèse

Cette thèse comporte un volet expérimental et un volet modélisation. L'étude expérimentale s'appuie sur les résultats obtenus non seulement sur le pilote Biocarb mais également sur un dispositif expérimental, le mini-RTGP, spécifiquement développé et des méthodes et protocoles d'analyse mis au point dans le cadre de ce travail. Le premier objectif est la compréhension et la maîtrise des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu lors de la transformation des gaz de pyrolyse en gaz de synthèse dans le RTGP dont le lit fixe est constitué du résidu carboné obtenu lors de l'étape de pyrolyse de la biomasse : conversion du méthane, destruction des goudrons et gazéification du résidu carboné. À terme, il s'agit de capitaliser la connaissance dans un modèle afin d'optimiser la conception et la conduite des unités de transformation thermochimique de biomasses en un gaz de synthèse dont la teneur en goudrons n'excède pas $0,1 \text{ mg/Nm}^3$.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres de la manière suivante :

- Chapitre 1 : Dans ce chapitre, le contexte de l'étude est développé. Nous exposons la situation énergétique mondiale et environnementale, pour expliquer pourquoi l'utilisation de la biomasse est utile à des fins énergétiques et de quelle manière la biomasse peut-être valorisée par transformation thermochimique.
- Chapitre 2 : Le chapitre 2 positionne le sujet de l'étude vis à vis de l'existant au sein du CEA Cadarache avec la présentation du procédé Biocarb et plus particulièrement la deuxième étape de ce procédé, le traitement haute température des gaz issus de la pyrolyse. C'est cette deuxième étape qui doit être analysée et modélisée. Des essais expérimentaux réalisés sur le pilote Biocarb fournissent les premiers éléments de compréhension des phénomènes mis en jeu et permettent de tirer les conclusions qui ont abouti aux objectifs de la présente étude.
- Chapitre 3 : Le chapitre 3 permet de poser les bases du modèle et de la stratégie expérimentale en décrivant le système matériel et réactionnel. Les trois familles de constituants intervenant dans le système, à savoir les gaz incondensables et l'eau, les goudrons et le résidu carboné sont définis. Le sous-système goudrons est caractérisé par des composés modèles et un schéma réactionnel simplifié. Ces composés modèles, au nombre de neuf, ont été sélectionnés sur la base de leur réactivité ainsi que de leurs caractères de révélateur des mécanismes réactionnels et de traceur en entrée et sortie du RTGP.
- Chapitre 4 : Ces travaux s'inscrivent dans un objectif plus global de modélisation et simulation du procédé de transformation thermochimique de biomasses. C'est pourquoi ce chapitre 4 est consacré au développement du modèle du RTGP. Des hypothèses simplificatrices sont formulées afin d'ajuster le niveau de complexité du modèle au contenu informatif des données expérimentales. Le modèle a été développé en s'appuyant sur les bilans matière écrits séparément sur les deux systèmes gaz et solide, reliés par les avancements des réactions hétérogènes gaz/solide. En dernier lieu, l'architecture du programme est exposée.

- Chapitre 5 : Ce chapitre présente le développement d'un dispositif expérimental dont l'objectif est de connaître plus précisément les phénomènes se produisant dans le RTGP. Ce dispositif est constitué d'un banc d'essai de plus petite taille (échelle « laboratoire »), appelé mini-RTGP, et utilise une entrée de matière connue. À ce mini-RTGP est associé des outils d'analyse adaptés permettant d'obtenir les informations nécessaires à l'analyse et à l'interprétation des essais expérimentaux, dans l'objectif de pouvoir alimenter le modèle sur le plan cinétique. Pour une bonne compréhension des phénomènes, et afin de minimiser l'effort expérimental, une grille d'essais a été mise en place et des méthodes et protocoles d'analyse mis au point.
- Chapitre 6 : Dans le chapitre 6, les résultats expérimentaux obtenus à l'aide du mini-RTGP sont exploités pour en extraire le maximum d'informations, notamment sur la gazéification du résidu carboné, sur la dégradation du méthane et des composés modèles représentatifs des goudrons ainsi que sur la conversion des gaz incondensables en général.
- Finalement des conclusions sont tirées et quelques perspectives proposées.

La méthodologie ainsi que les différentes étapes du travail qui seront décrites dans ce manuscrit sont schématisées sur la Figure 1.

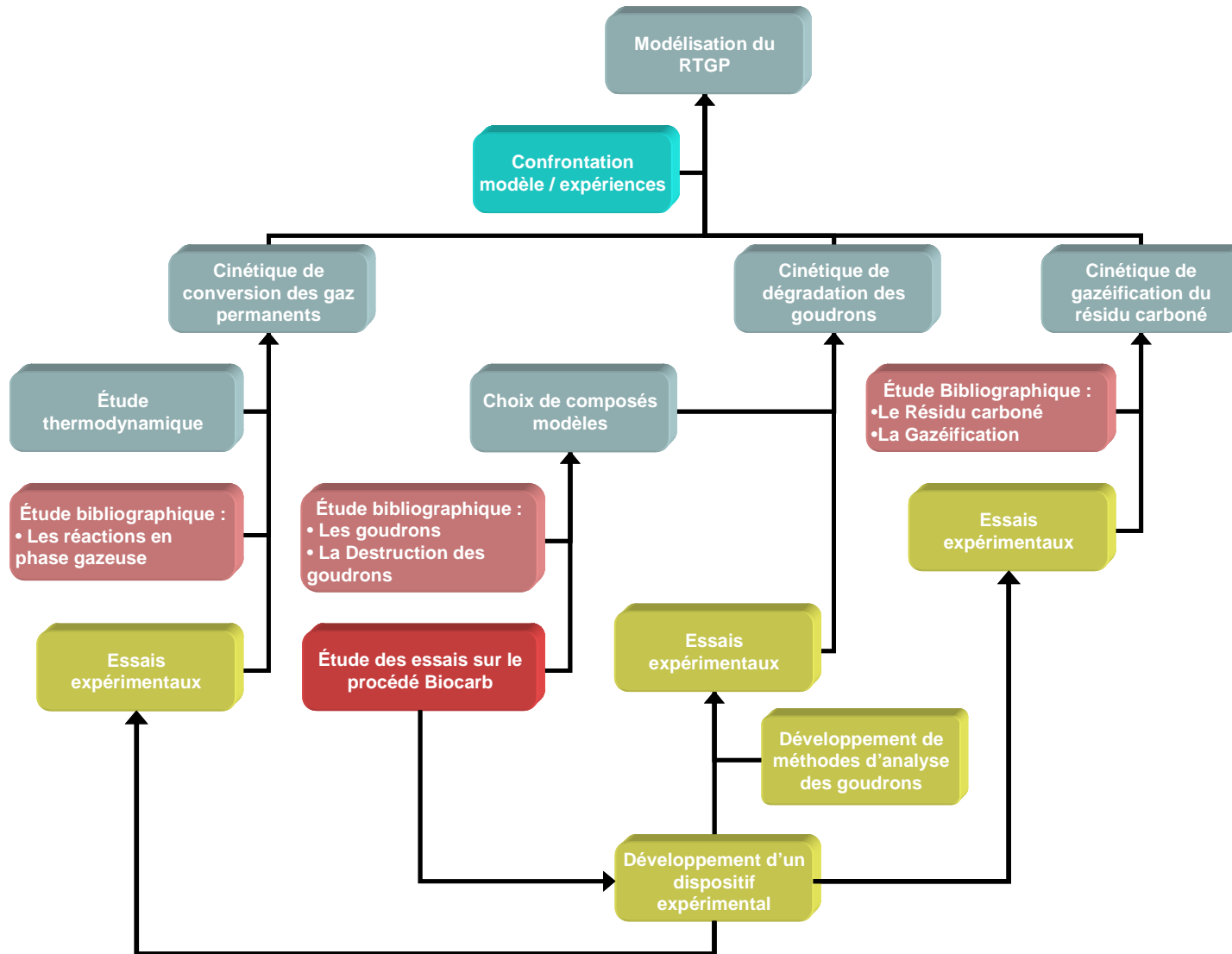


Figure 1 : Méthodologie mise en oeuvre

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

Chapitre 1. CONTEXTE

1.1 CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

[AFH2007]

1.1.1 Contexte énergétique mondial

1.1.1.1 Situation dans les premières années du XXI^{ème} siècle

Les sources d'énergie ou énergies primaires se présentent sous différentes formes : les énergies issues des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel et l'énergie nucléaire), les énergies mécaniques (hydraulique, éolienne, vagues/marée), l'énergie rayonnante (solaire). La Figure 1-1 résume les parts de chaque forme d'énergie dans la production mondiale d'énergie primaire.

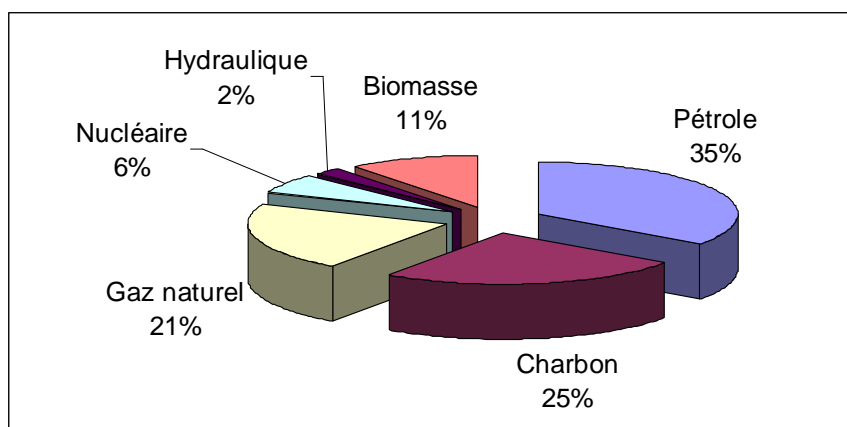


Figure 1-1 : Contribution de chaque type d'énergie dans la production mondiale d'énergie primaire (2004) [AFH2007]

La production mondiale d'énergie primaire est de 11,2 Gtep/an (2004). En particulier, le pétrole représente 35 %, le charbon 25 % et le gaz naturel environ 21 %. Si à ces trois combustibles est rajoutée l'électricité nucléaire issue de la fission, cette production mondiale d'énergie primaire non renouvelable représente 87 % de la consommation totale.

1.1.1.2 Les perspectives

Les hypothèses à retenir sont les suivantes :

- Accroissement de la population mondiale qui devrait doubler en 2020 par rapport à 1970 et tripler à la fin du XXI^{ème} siècle.

- Essor des pays en voie de développement en particulier l'émergence des pays comme la Chine, l'Inde ou le Brésil. En effet, aujourd'hui il existe de fortes disparités géographiques (voir Figure 1-2). Les pays en voie de développement consommeront en 2050 de 60 % à 70 % de l'énergie, soit plus de 10 Gtep, alors qu'ils en consomment aujourd'hui de 10 à 15 %, soit 1 à 1,5 Gtep.
- Légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés.

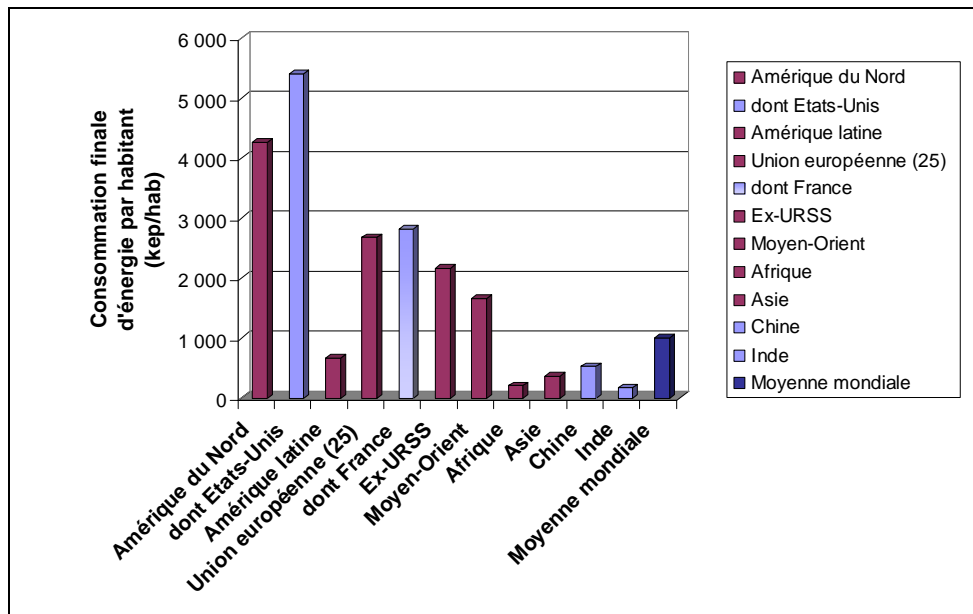


Figure 1-2 : Consommation annuelle d'un habitant selon son pays [CEA2006]

D'après ces hypothèses, des experts prévoient une croissance de 1 à 2 % de la demande en énergie par an ce qui conduirait à un doublement de la demande mondiale (20 Gtep/an) vers les années 2040-2050.

1.1.1.3 Les réserves d'énergies non renouvelables [AFH2007]

Un calcul simple mais critiquable consiste à diviser les réserves prouvées par la consommation actuelle en chaque énergie. Cependant, ce calcul ne prend pas en compte d'une part le progrès dans la recherche et l'exploitation des gisements, qui augmente le taux de récupération ainsi que le volume des réserves, et d'autre part l'augmentation de la consommation annuelle en énergie.

En ce qui concerne le pétrole, les réserves prouvées actuelles sont estimées à 163 Gtep, ce qui correspond à environ 40 ans si la consommation en pétrole reste stable (consommation actuelle d'environ 4 Gtep/an), mais à cette quantité peuvent être ajoutés les volumes non encore découverts, les ressources mobilisables par augmentation du taux de récupération de l'huile des gisements et également les ressources de pétrole non conventionnelles (bruts extra lourds, sables asphaltiques, schistes bitumineux).

Pour le gaz naturel, les réserves prouvées sont de l'ordre de 160 Gtep ce qui correspond à environ 65 ans mais la consommation augmente et il faut y ajouter les ressources non découvertes et les ressources non

conventionnelles (gaz pauvres, les ressources de gaz emprisonnées dans des réservoirs compacts, les gaz de charbon et les hydrates de gaz) dont l'exploitation ne semble pas envisageable à court et moyen terme en raison des contraintes techniques.

Pour le charbon les ressources accessibles sont de 600 Gtep correspondant à 200 ans, mais les ressources globales sont 5 à 6 fois plus importantes celles-ci nécessitant la mise au point de techniques d'extraction plus sophistiquées et lourdes.

En ce qui concerne le domaine nucléaire, les ressources en uranium 235 correspondraient à environ 50 ans pour les réacteurs à neutrons lents, mais si l'on réutilise l'uranium appauvri et le plutonium issu du retraitement des réacteurs à eau pressurisée dans la filière des réacteurs à neutrons rapides, surgénération, ces réserves seraient suffisantes pour des milliers d'années. Une utilisation de l'uranium 238 nous offrirait 1500 à 4000 ans de réserve [FRI2006].

1.1.2 Contexte énergétique de la France

Le bilan énergétique de la France en 2006 est fourni dans un document de la Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières [DGE2007], et résumé sur la Figure 1-4.

La consommation des ressources primaires en 2006 est de 273,23 Mtep/an couverte à 95 % par les énergies fossiles (voir Figure 1-3)¹ et la consommation finale² est de 177,11 Mtep/an.

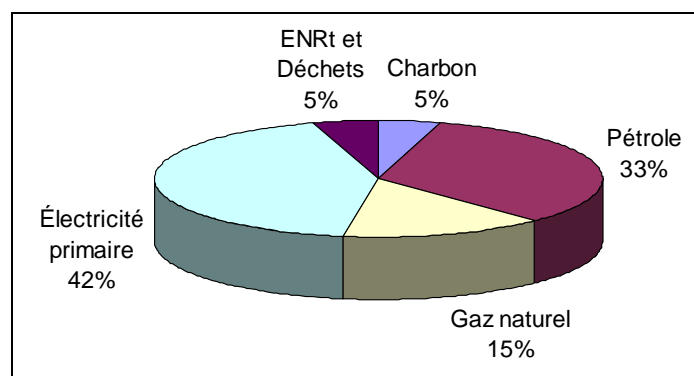


Figure 1-3 : Consommation d'énergie primaire en France par type d'énergie en 2006 [DGE2006-1]

Son niveau d'indépendance énergétique est voisin de 50 % avec une production de 126 Mtep/an d'énergie primaire, en 2006, principalement de l'électricité nucléaire et hydraulique.

La Figure 1-5 présente la répartition de la consommation finale par secteur et le type d'énergie utilisé. L'essentiel de la consommation d'énergie est consacré aux transports (29 %) et au secteur tertiaire et de l'habitat (40 %).

¹ L'électricité primaire est l'électricité d'origine nucléaire, hydraulique, éolienne, solaire, photovoltaïque et géothermique

ENRt : énergie renouvelable thermique

² Consommation d'énergie finale - nette des pertes de distribution (exemple : pertes en lignes électriques) - de tous les secteurs de l'économie, à l'exception des quantités consommées par les producteurs et transformateurs d'énergie (exemple : consommation propre d'une raffinerie). La consommation finale énergétique exclut les énergies utilisées en tant que matière première (dans la pétrochimie notamment). [DGE2007]

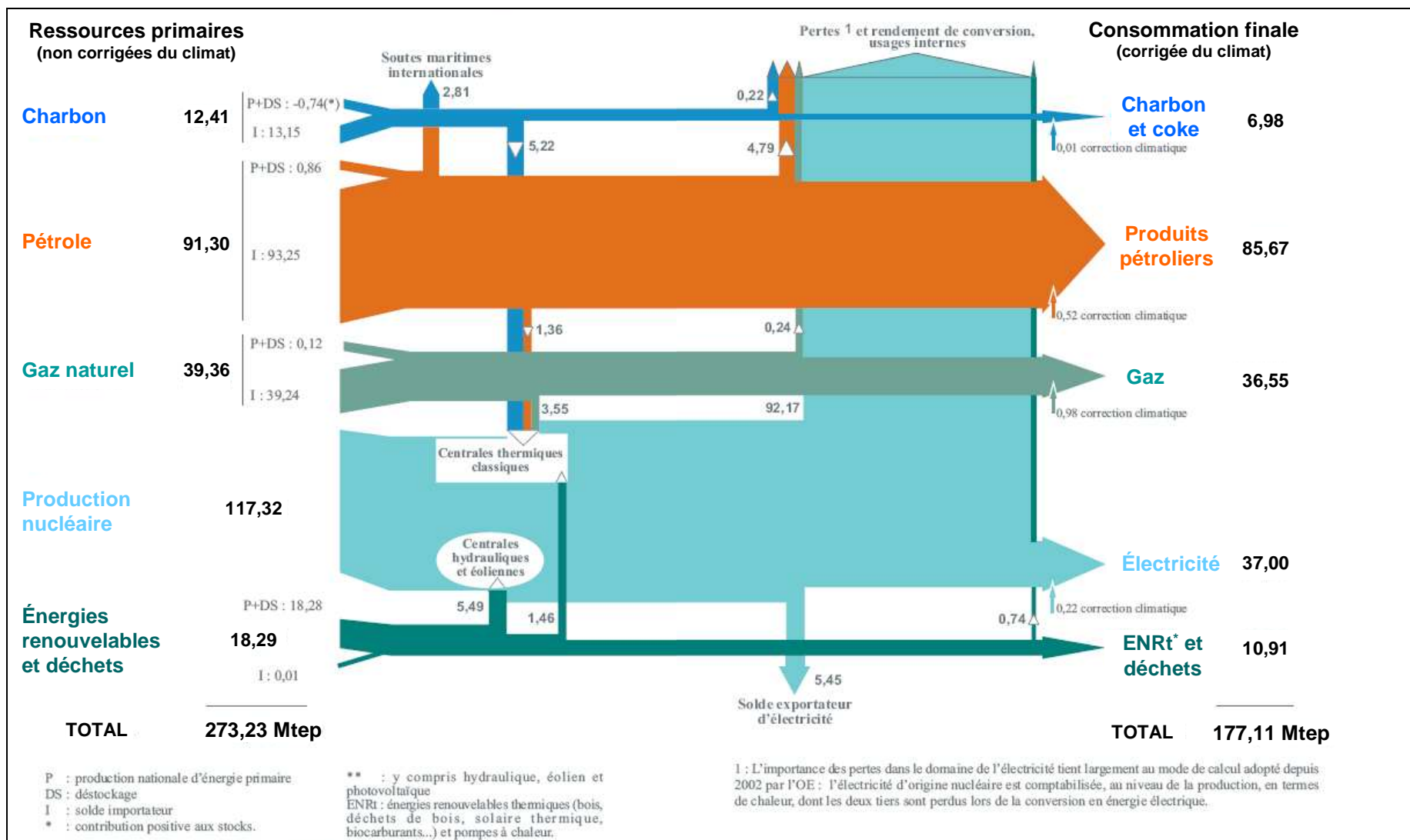


Figure 1-4 : Bilan énergétique de la France en 2006 (Mtep) [DGE2007]

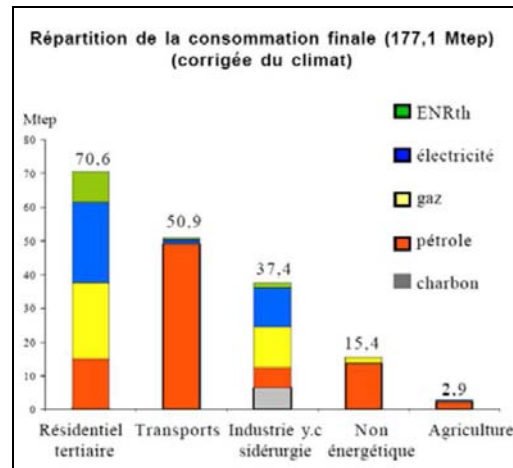


Figure 1-5 : Répartition de la consommation finale [DGE2006-1]

L'évolution de la demande en énergie par secteur montre une diminution du poids de l'industrie dans la demande totale, en revanche, les secteurs du résidentiel, du tertiaire et du transport montrent une forte hausse de la demande en énergie.

1.1.3 Pollutions atmosphériques et effet de serre

Les conséquences majeures de notre consommation en énergie sur la couche d'air entourant notre planète sont :

- Les pollutions atmosphériques

Ces pollutions concernent la couche la plus basse de l'atmosphère à savoir l'air que nous respirons. Elle est de trois types : la pollution locale (circulation automobile : vapeur d'eau, dioxyde de soufre, particules, oxydes d'azote, composés organiques volatiles (COV), ozone, métaux toxiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), oxyde de carbone et gaz carbonique), régionale (travaux agricoles et transports routiers) et continentale (aériens).

- L'effet de serre

L'effet de serre impacte la stratosphère, couche la plus haute qui protège des rayons dangereux du soleil. Cet effet de serre est le résultat d'un double processus radiatif présenté sur la Figure 1-6.

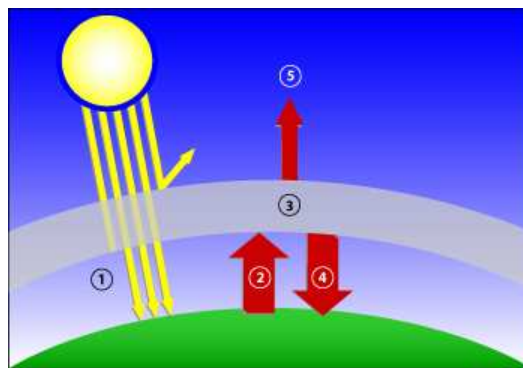


Figure 1-6 : Schématisation de l'effet de serre

Le rayonnement lumineux à courte longueur d'onde qui arrive du soleil sur notre planète et dont une part est réfléchi par la haute atmosphère et les nuages, traverse l'atmosphère sans y être absorbé par les différents gaz. Une partie est réfléchi vers l'espace mais l'essentiel contribue à échauffer la surface terrestre : les continents, les océans, les glaces et donc la biosphère. (Figure 1-6, (1))

Cette surface terrestre échauffée émet à son tour un rayonnement (Figure 1-6, (2)) dans le domaine de l'infrarouge qui est en grande partie absorbé dans l'atmosphère non pas par l'azote et l'oxygène mais par les molécules de certains gaz présents à l'état de traces (gaz à effet de serre) qui renvoient les rayons vers la terre. (Figure 1-6, (4))

Ainsi, l'effet de serre permet à notre planète d'avoir une température moyenne de 15° C. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz (gaz carbonique, méthane, oxydes d'azote etc... cf. Tableau A-1 en Annexe A) qui ont produit un effet de serre additionnel qui a contribué à l'augmentation de la température moyenne de notre planète d'environ 0,5°C observée au cours du XX^{ième} siècle. La plupart des modèles prévoient que le doublement de la concentration de gaz carbonique actuelle conduirait, à la fin du XXI^{ième} siècle, à une élévation de la température de l'ordre de 1,5 à 4,5°C, laissant prévoir des conséquences dramatiques sur l'environnement (fonte des glaces, sécheresse, inondation, élévation du niveau de la mer...).

Le calcul de la production de CO₂ par type de filière de production d'électricité montre que les énergies fossiles rejettent beaucoup plus de dioxyde de carbone (cf. Figure A-3 en Annexe A)). Par ailleurs, la transformation de la biomasse lignocellulosique donnerait un cycle de carbone neutre, c'est-à-dire que le carbone dégagé par la transformation de la biomasse est réutilisé par la biomasse lors de la photosynthèse. Mais le reste de la filière, c'est-à-dire la production de la biomasse qui peut inclure notamment l'utilisation d'engrais, et l'acheminement à l'usine en particulier, produit du CO₂.

1.1.4 Directives et programmes

1.1.4.1 Conférences mondiales sur le changement climatique [DOC2007]

La prise de conscience du changement climatique s'est faite en plusieurs étapes présentées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Étapes de la prise de conscience du changement climatique

1979	Première conférence mondiale sur le climat	
1987	Protocole de Montréal	Interdiction des CFC pour la protection de la couche d'ozone : premier exemple de décision contraignante relative à l'environnement mondial.
1988	Création du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC)	

1992	Sommet de la Terre à Rio de Janeiro	Discussion de la convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique ratifiée en 1994. Cette convention appelle la planète à stabiliser en 2000 au plus tard les émissions de GES au niveau de 1990.
1997	Protocole de Kyoto	Le protocole engage 38 pays sur la réduction des six gaz à effet de serre. Les pays de l'OCDE et les pays de l'Europe de l'Est (dont la Russie) s'engagent à une réduction de 5,2 % en moyenne en 2008-2012 par rapport à 1990. Pour l'Union Européenne une diminution de 8 % des émissions répartie inégalement entre les états membres est prévue. Dans ce cadre, la France serait autorisée à rester au niveau de ses émissions de 1990.
2001	Conférence de Marrakech	Prévision de pénalités ; Mise en place de principes tels que : mécanismes d'échange de quotas, reconnaissance des besoins de développement durable dans les pays en voie de développement.
2002	Conférence de Johannesburg : sommet mondial sur le développement durable	Le Canada et la Russie déclarent leur intention de ratifier le Protocole de Kyoto.
2004	La Chine et la Russie ont ratifié le protocole de Kyoto	La condition selon laquelle au moins 55 pays représentant 55 % des émissions de gaz à effet de serre doivent ratifier le protocole est réalisée.
16 février 2005	Le protocole de Kyoto rentre en vigueur	141 pays ont ratifié le protocole dont 34 pays industrialisés devant réduire en moyenne de 5,2 % leurs émissions de CO ₂ et de cinq autres gaz réchauffant l'atmosphère et 107 pays en développement ayant de simples obligations d'inventaire d'émissions polluantes.
2005	1ère réunion de suivi du Protocole de Kyoto et 11 ^{ème} Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques à Montréal (Canada).	Entérinement des accords de Marrakech Négociations d'un prolongement du Protocole au-delà de son échéance de 2012.
2007	Publication du 4 ^{ème} rapport du GIEC	Confirmation du rôle des émissions de gaz à effet de serre et la gravité des changements en cours. Présentation de deux principaux messages : le réchauffement déjà en cours frappera toutes les régions du monde ; au-delà de 2 à 3 degrés de hausse par rapport à 1990, ce réchauffement aura des impacts négatifs. Présentation des principales options pour atténuer le réchauffement.

1.1.4.2 Directive européenne

La directive européenne à retenir est la directive 2003/30/CE [EUR2003] qui prévoit une croissance de l'utilisation des biocarburants dans le domaine des transports car la consommation des énergies fossiles pour le transport dans les pays de l'OCDE représente un tiers de la consommation totale. L'utilisation des biocarburants, calculée en fonction de la teneur énergétique, s'élèverait à 2 % en 2005 et à 5,75 % en 2010 des consommations globales d'essence et de gazole.

1.1.4.3 Le programme national sur les NTE (Nouvelles Technologies de l'Énergie)

En France, une réflexion interministérielle a été pilotée par le ministère de la Recherche : groupe Chambolle [CHAM2004]. Le principal constat est qu'une réduction des émissions de gaz à effet de serre est nécessaire mais n'est pas encore prise en compte.

Pour guider ses choix, le groupe de travail a commencé par fixer cinq objectifs stratégiques :

- la diminution des émissions de gaz à effet de serre
- la compétitivité des entreprises françaises
- la réponse à l'augmentation prévisible de la demande
- l'indépendance énergétique de la France
- la contribution au développement

La France connaît une organisation distribuée comprenant différents ministères : le ministère de la Recherche, le ministère de l'Industrie et le ministère de l'Écologie et du Développement Durable. L'ADEME, qui est un établissement public sous la tutelle de ces trois ministères, joue un rôle d'animation de la recherche dans les domaines de la maîtrise des consommations, du développement des énergies renouvelables et des nouvelles technologies.

Par ailleurs, trois établissements publics principaux sont impliqués dans la recherche en matière d'énergie.

- Le CNRS, organisme de recherche fondamentale en partenariat avec les universités, sous la tutelle du ministère de la Recherche, a structuré en 2002 un programme interdisciplinaire appelé « énergie », par identification de programmes et compétences internes ;
- Le CEA, organisme de recherche notamment sur l'énergie nucléaire, sous double tutelle recherche et industrie, a développé depuis 2000 une activité de recherche sur les nouvelles technologies de l'énergie ;
- L'IFP, organisme de recherche sous tutelle industrie, est spécialisé sur les ressources fossiles, les moteurs et les carburants.

De nombreux autres organismes, établissements publics à caractère industriel et commercial ou établissements publics à caractère scientifique conduisent des recherches sur des thèmes énergétiques particulièrement focalisés présentés dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Organismes conduisant des recherches sur des thèmes énergétiques

Acteur	Domaine
BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière	la séquestration géologique du carbone et sur la géothermie
INRA : Institut National de la Recherche Agronomique	la biomasse
INRETS : Institut National de la Recherche sur les Transports et leur Sécurité	les transports
CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment	le bâtiment
le Cemagref	la chaîne du froid
le CIRAD : Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement	la forestation tropicale
les écoles des Mines	l'économie et les technologies énergétiques...
EDF et GDF	les technologies de l'énergie

1.2 LES BIOCARBURANTS

1.2.1 La biomasse

1.2.1.1 Définition

La biomasse est l'ensemble des produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. De manière générale les végétaux convertissent dans leurs cellules de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (liaisons chimiques carbone - hydrogène notamment) grâce à la photosynthèse.

Le terme de biomasse recouvre un champ très large : bois, déchets des industries de transformation du bois, déchets agricoles (pailles, lisiers, etc...), fraction fermentescible des déchets ménagers et des industries agro-alimentaires, biogaz de décharge ou produits de méthanisation (boues d'épuration, décharges, etc...).

Les principaux composants de la biomasse sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans des proportions proches de $C_6H_9O_5$ en fonction du degré hygrométrique.

La nature de la biomasse va privilégier certaines filières de valorisation énergétique :

- La biomasse lignocellulosique (bois, paille, bagasse de canne à sucre, foin, etc...) est riche en substances de structure et peu hydrolysable. Sa valorisation privilégiera les procédés "par voie sèche" dits thermochimiques.
- La biomasse riche en substances glucidiques est déjà largement utilisée à des fins alimentaires (céréales, betteraves sucrières, cannes à sucre, etc...), facilement hydrolysable. Elle se prête mieux à des procédés de valorisation par voie fermentaire ou par distillation. Elle rentre toutefois en compétition avec l'utilisation à fin d'alimentation de ces ressources, ce qui explique partiellement l'augmentation récente du prix de vente de certains produits alimentaires de base.
- La biomasse oléagineuse riche en lipides, aussi largement utilisée à des fins alimentaires (colza, palmier à huile, etc.) et dont les huiles ou dérivés d'huile (ester) peuvent être utilisés comme carburants dans les moteurs diesel.

1.2.1.2 Disponibilité

Le gisement mondial de biomasse est suffisamment important pour permettre sans problème une utilisation énergétique à grande échelle, en substitution de combustibles fossiles. Le stock mondial de biomasse est de l'ordre de 1800 Gt [CLA2005]. Cependant l'utilisation de la totalité de ce stock n'est pas envisageable notamment pour éviter toute déforestation. La biomasse disponible correspond au flux annuel de production de biomasse c'est-à-dire à 400 Gt/an ce qui représente un contenu énergétique d'environ 71 Gtep/an (cf. [ENE2007]). Sur ce total, l'utilisation humaine actuelle est de l'ordre 3,8 Gtep (alimentation 2,1 ; matériaux 0,4 ; biomasse énergie 1,3) soit moins de 6 % de la production annuelle.

En ce qui concerne la France, elle dispose d'un réservoir estimé à 91 millions de tonnes de biomasse utilisable, qui pourrait produire 40 des 273 Mtep consommées actuellement chaque année [CLA2005]. La Figure 1-7 fait l'inventaire de tous les types de biomasses.

LA BIOMASSE :			
INVENTAIRE DU POTENTIEL NATIONAL			
		Mm ³	Mtonnes
• <u>Plaquettes forestières</u>			
Rémanents		4	
Éclaircies de plantation		2	
Taillis		10	
		16	8
• <u>Déchets de 1^{ère} et 2^{ème} transformation</u>			
Écorces, délignures, sciures	non utilisés	7	
Copeaux, chutes, rebus	mal utilisés	5	
		12	6
• <u>Déchets industriels banals</u>			
40 Mt dont 25 % disponibles (bois en fin de cycle)			10
• <u>Déchets ménagers</u>			
20 Mt dont 60 % disponibles			12
• <u>Résidus agricoles</u>			
Paille et tiges de céréales, maïs et oléagineux			
Taille, noyaux, coquilles, ...	43 Mt dont utilisables		19
• <u>Cultures énergétiques</u>			
Taillis à courte révolution (peupliers, eucalyptus, saules)			
Plantes herbacées (canne de Provence, céréales)			36
			91
➔ Soit équivalent à 40 Mtep en énergie primaire ou 20 Mtep en énergie finale			

Figure 1-7 : Inventaire du potentiel national de la biomasse [CLA2005]

1.2.2 La valorisation de la biomasse

Différentes filières de transformation de la biomasse sont connues dépendant notamment du type de biomasse utilisée. La Figure 1-8 présente différentes filières, les ressources utilisées et l'usage énergétique qui en découle.

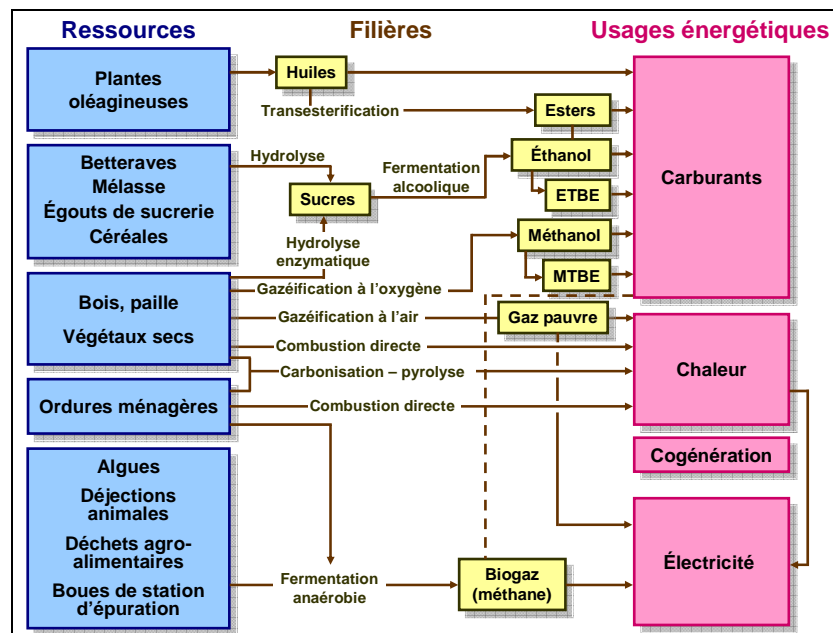


Figure 1-8 : Schéma représentant les différentes filières de transformation de la biomasse [CLA2005]

En particulier, les filières suivantes sont connues ou en développement.

1.2.2.1 La combustion

C'est le plus ancien des procédés, remontant à la découverte du feu par nos ancêtres préhistoriques. Aujourd'hui 2,8 millions de ménages français utilisent le bois pour le chauffage de leur logement (7,42 Mtep en 2004). La valorisation de la biomasse à des fins de chauffage via des réseaux de chaleur est une des voies privilégiées dans le futur pour introduire les énergies renouvelables dans l'habitat, à côté du solaire thermique et photovoltaïque.

1.2.2.2 La voie biologique ou voie humide

Trois filières de transformation de la biomasse par voie humide existent :

- La méthanisation ou fermentation méthanique :

Cette filière produit du biogaz, composé de 50 à 60 % de méthane et de 35 à 40 % de gaz carbonique, par fermentation anaérobie (décomposition par action bactérienne en absence d'air) des déchets organiques humides (algues, déjections animales, déchets ménagers...).

- La filière éthanol et ETBE :

En France l'éthanol est produit à partir de betterave et de céréales par fermentation éthanolique. Les différentes étapes de la production d'éthanol sont données sur la Figure 1-9. Par ailleurs, la production d'éthanol à partir de biomasses lignocellulosiques a fait l'objet d'étude en recherche mais n'a pas atteint le stade industriel.

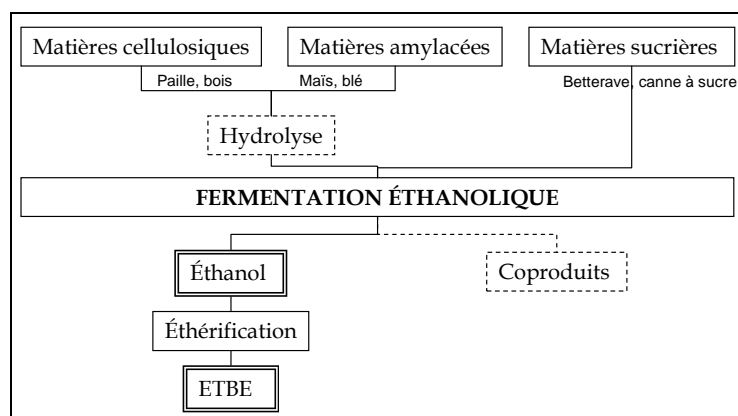
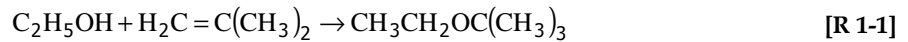


Figure 1-9 : Formation de l'éthanol et de l'ETBE [DGE2006-2]

L'éthanol peut être utilisé en mélange avec de l'essence dans une proportion allant jusqu'à 5 % sans modification de moteur. D'autre part, l'E85 qui comprend 85 % d'éthanol nécessite une adaptation spécifique des moteurs.

L'ETBE (Ethyl-Tertio-Butyl Éther) de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ est le résultat d'une réaction entre l'éthanol et l'isobutène produit en raffinerie par craquage catalytique du naphta ou par craquage à la vapeur après extraction du butadiène.



Il peut être utilisé en mélange avec de l'essence dans une proportion allant jusqu'à 15 %.

- La filière EMHV : Esters Méthyliques d'Huile Végétale

Les EMHV, de formule $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$, sont produits à partir des graines (colza, tournesol) par séchage, cuisson, broyage et pressage des graines (cf. Figure 1-10). A l'issue de ce traitement sont produits l'huile et un résidu solide appelé tourteau qui sert à l'alimentation animale. L'huile obtenue doit subir une opération de transestérification par ajout de méthanol. En France, cet ester est incorporé au diesel à un taux de 5 % pour une utilisation banalisée et jusqu'à un taux de 30 % pour des flottes captives notamment.

Par ailleurs, il est possible d'utiliser l'éthanol à la place du méthanol pour la production d'EEHV (Esters Éthyliques d'Huile Végétale).

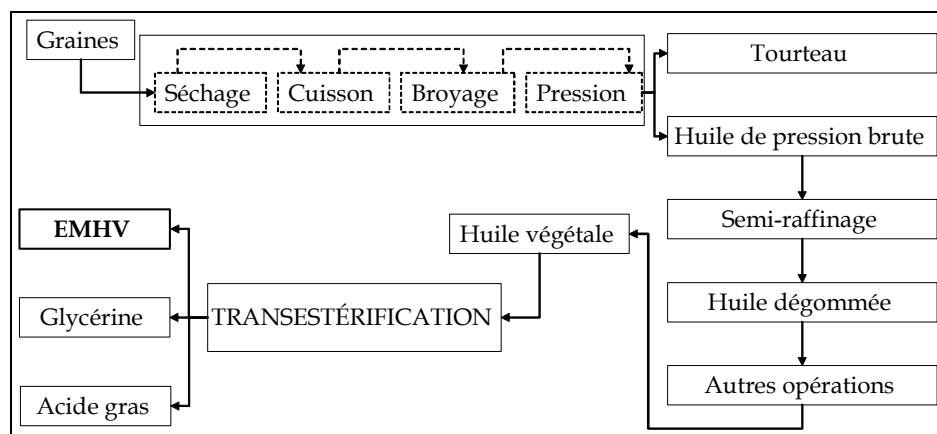


Figure 1-10 : Formation de l'EMHV [DGE2006-2]

1.2.2.3 La voie thermochimique ou voie sèche

La filière BTL (Biomass to liquids) permet la production de biocarburants par transformation thermochimique à partir de tous types de biomasse y compris lignocellulosique comme le bois. Le procédé consiste à gazéifier la biomasse en présence d'un agent gazéifiant (air, oxygène ou vapeur d'eau). Le produit de la gazéification est le gaz de synthèse, mélange de CO et H₂. Les procédés de synthèse en aval permettent d'envisager tout type de carburant.

Avec le mélange de gaz de synthèse obtenu, il est possible :

- de le brûler dans une turbine (cogénération électricité + chaleur),
- de fabriquer du carburant de synthèse (bio carburant),

- d'alimenter une pile à combustible de type haute température,
- de compléter la réaction avec un excès de vapeur d'eau pour favoriser la production d'hydrogène par la réaction de gaz à l'eau : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

1.3 LA TRANSFORMATION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE

1.3.1 Généralités

La transformation thermochimique de la biomasse présente différentes étapes décrites sur la Figure 1-11.

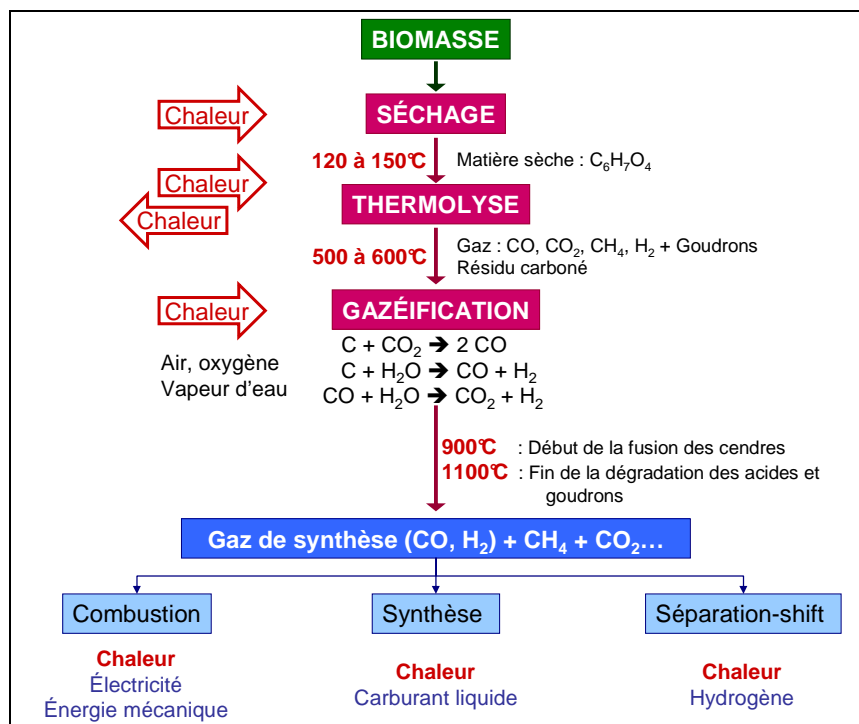


Figure 1-11 : Représentation schématique de la transformation thermochimique de la biomasse [CLA2005]

La biomasse qui présente une humidité intrinsèque subit tout d'abord un séchage, opération très endothermique, puis une thermolyse qui s'effectue à des températures de 500 à 600°C. Cette étape est une transformation thermique sans réactant. Elle permet de transformer 70 % de la matière sèche en gaz et 30 % en résidu solide riche en carbone.

L'opération suivante est la gazéification du carbone vers 900-1000°C en présence d'un gazéifiant tel que de l'air, de l'oxygène ou de l'eau. Elle permet ainsi une oxydation partielle ou complète du résidu carboné respectivement en CO_2 et en CO .

Durant la gazéification, deux phénomènes sont observés et indésirables : la fusion des cendres, qui a lieu entre 900 et 1000°C, et la formation de goudrons. Ainsi, une autre étape peut être effectuée à 1000-1100°C pour éliminer, par craquage, les goudrons. Mais ce niveau de température est celui de la fusion des cendres. Une autre solution est alors l'utilisation d'un catalyseur à plus faible température vers 800°C.

Le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) ainsi formé peut être transformé et utilisé :

- pour être brûlé dans un moteur ou une turbine pour produire de l'électricité ou de l'énergie mécanique ;
- comme carburant liquide ;
- comme vecteur énergétique après séparation de l'hydrogène, utilisé pour les moteurs à hydrogène ou les piles à combustible.

Le gaz peut également être utilisé pour la synthèse de Fischer-Tropsch qui permet de produire des hydrocarbures directement utilisables dans les moteurs actuels à partir d'un mélange $\text{CO} + 2 \text{H}_2$. C'est la voie d'utilisation à plus court terme des produits de la transformation thermochimique de la biomasse.

L'avantage de cette utilisation de la biomasse est qu'elle ne fabrique pas plus de CO_2 que la biomasse n'en aurait créé en se dégradant naturellement. Cela permet d'insérer le procédé dans le cycle du carbone, et donc, de répondre aux attentes du protocole de Kyoto tout en étant une énergie renouvelable.

1.3.2 Classements des procédés de gazéification [GAS2004]

Les procédés de transformation thermochimique de la biomasse peuvent être classés selon le mode de chauffage ou selon le type de gazéifieur.

1.3.2.1 Mode de chauffage

Trois types de procédés sont développés selon le mode de chauffage :

- Les procédés autothermiques

L'énergie nécessaire est prélevée directement de la biomasse par des réactions de combustion. Une partie de la biomasse est donc brûlée entraînant une diminution du rendement matière global du procédé.

- Procédés semi autothermiques

Ces procédés mettent en œuvre deux étapes : une première étape de gazéification autothermique et une seconde étape à haute température utilisant une énergie externe dont l'objectif est de maximiser la quantité de CO et de H_2 par conversion du méthane et des polluants organiques pour assurer un bon rendement matière.

- Procédés allothermiques

L'énergie nécessaire à la gazéification est uniquement fournie par des sources externes. Le procédé se réalisant à très haute température, il permet de maximiser la quantité de H₂ et CO et augmenter ainsi le rendement matière au détriment d'une consommation énergétique importante.

Le Tableau 1-3 donne le rendement matière et la production annuelle attendue pour chacun des procédés.

Tableau 1-3 : Comparaison des procédés de gazéification [GAS2004]

	Procédé autothermique	Procédé semi-autothermique	Procédé allothermique
Rendement masse (kg gasoil/kg biomasse)	13 %	15 - 22 %	50 %
Production annuelle attendue (Mtep)	~ 5	~ 6-10	~ 25

1.3.2.2 Les différentes technologies de gazéifieurs [SWI2004] et [VAN2003]

De nombreux types de gazéifieurs ont été développés dont les principaux sont représentés sur la Figure 1-12.

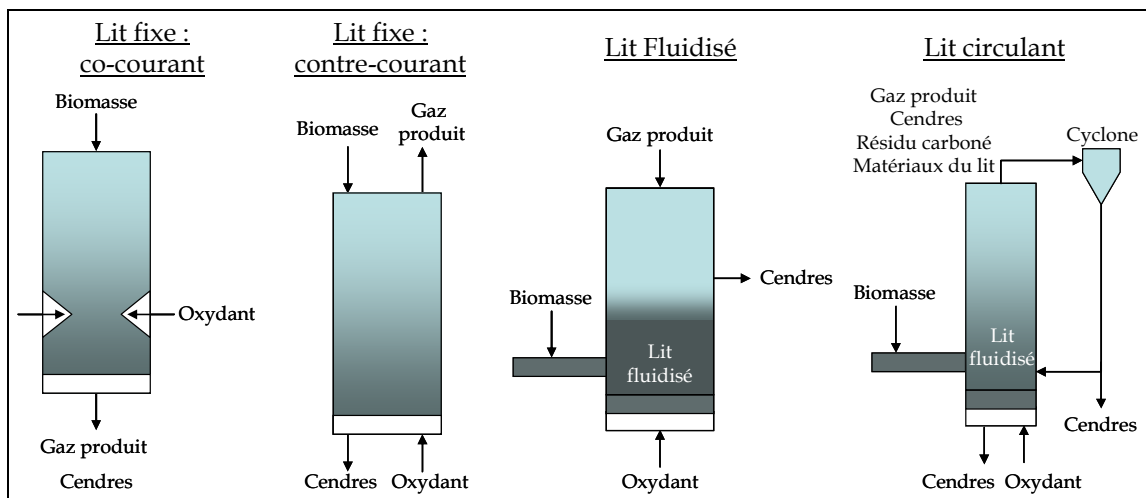


Figure 1-12 : Les principales configurations des gazéifieurs [SWI2004]

- Le lit fixe à co-courant

La biomasse et les produits circulent à co-courant vers le bas du réacteur. La technologie est simple et fiable pour des particules uniformes mais la taille des installations est limitée. La conversion de la biomasse est généralement élevée et un gaz relativement pur est produit avec peu de goudrons mais il existe une possibilité de fusion des cendres d'où un coût de maintenance élevé.

- Le lit fixe à contre-courant

La biomasse est envoyée par le haut du réacteur et le gazéifiant par le bas. Ceci implique une température des gaz faible en sortie et un gaz très chargé en goudrons d'où un risque de condensation. La technologie est simple et robuste acceptant une haute humidité de la matière et donne un rendement thermique élevé.

- Le lit fluidisé

Le combustible est introduit dans un lit chaud de particules solides mis en suspension par un flux gazeux. Ce type de réacteur est privilégié pour des applications de grande taille et utilisé par la plupart des compagnies industrielles. Il permet une vitesse de réaction élevée et un traitement catalytique au sein du lit mais les taux de goudrons et de particules dans les gaz sont élevés.

- Le lit circulant ou FICFB (Fast Internally Circulating Fluidised Bed)

L'idée principale de ce procédé est de séparer la gazéification et la combustion, Figure 1-13. En effet, La gazéification se fait dans la partie fluidisée par la vapeur d'eau puis le résidu carboné ne s'étant pas gazéifié dans la zone de gazéification circule dans la zone de combustion où l'agent fluidisant est de l'oxygène. Ainsi, la chaleur nécessaire pour les réactions de gazéification qui sont endothermiques est fournie par la combustion du résidu carboné ayant fini de réagir.

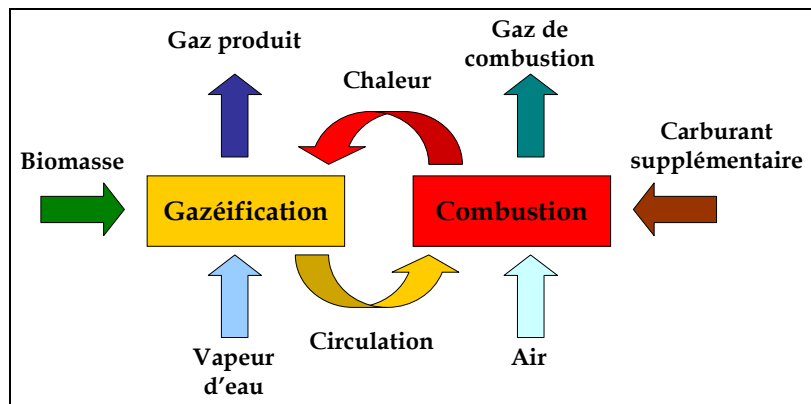


Figure 1-13 : Schéma du procédé FICFB [HOF2002]

1.3.2.3 Exemples de procédés de gazéification

Dans leTableau 1-4, les caractéristiques de certains procédés déjà mis en œuvre sont décrites.

Tableau 1-4 : Les différentes caractéristiques de procédés de gazéification [BOI2003]

Procédé	Gazéification à la vapeur	Gazéification à l'oxygène et à la vapeur d'eau	Gazéification à l'hydrogène	Gazéification à l'air	Gazéification à la vapeur (conditions supercritiques)	Oxygène et Gazéification à la vapeur
Objectifs	Production de gaz de synthèse pour des applications variées	Production de méthanol	Production de méthanol	Cogénération (chaleur et électricité)	Production d'hydrogène	Production de méthanol, de gaz de synthèse ou d'hydrogène
Principales caractéristiques	Basse pression Haute température	Basse pression Haute température	Haute pression Basse température	Basse pression Haute température	Haute pression Température moyenne	Haute pression Haute température
Produits	H ₂ , CO	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, O ₂	CH ₄	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	H ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, O ₂
Exemple de pilote	FICFB (Autriche, US)	Clamecy (France)	Hynol (US)	Värnamo (Suède)	Verena	Futur Energy (Noell)
Avantages	Diversité des utilisations du gaz de synthèse	Procédé auto thermique	Procédé quasi auto thermique	Procédé auto thermique	Hydrogène pur facile à obtenir Phénomènes de transport réduits	De nombreuses possibilités d'alimentation et d'applications
Inconvénients	Besoin d'une source de chaleur externe	Pertes de carbone	Quantité importante de combustibles fossiles	Gaz à faible valeur énergétique	Résistance mécanique du réacteur Bouchage Quantité importante d'eau Apport de chaleur externe	
Problèmes	Apport d'énergie externe Goudrons Cendres Efficacité de la filtration	Goudrons Cendres Filtration	Apport d'énergie externe Beaucoup de goudrons Cendres Filtration	Goudrons Cendres Filtration	Goudrons Cendres Recirculation de l'eau	

Dans ce tableau, et en général lors de la gazéification, les procédés à basse pression correspondent à une pression inférieure à 5 bar, et ceux à haute pression à plus de 30 bar environ. De la même manière, une température est considérée comme haute entre 850 et 1100°C, moyenne vers 700°C et basse vers 500°C.

Des exemples de procédés de gazéification de la biomasse sont décrits en Annexe B.

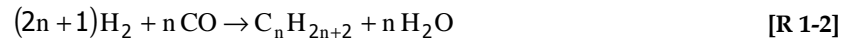
1.3.2.4 Les catalyseurs

De nombreuses études sont faites sur le développement et l'utilisation de catalyseurs primaires qui réduisent la formation de goudrons, ou secondaires pour détruire ces goudrons. Nous pouvons citer par exemple les dolomites et olivines qui sont des minéraux contenant majoritairement des oxydes de calcium et de magnésium, et les catalyseurs à base de Nickel qui sont connus pour le reformage du gaz naturel. Les

principaux inconvénients sont l’empoisonnement très rapide des catalyseurs et leur dégradation à très haute température. Ces catalyseurs seront détaillés dans le paragraphe traitant des goudrons § 3.4.5.2.

1.3.3 La synthèse Fischer Tropsch

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction catalysée [R 1-2] convertissant un mélange CO + H₂ appelé gaz de synthèse en hydrocarbures de longueur de chaîne comprise entre C1 et C100 ou plus.



L’invention du procédé Fischer-Tropsch date de 1925 et est attribuée à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch. Ce procédé a été exploité en particulier pendant la Seconde Guerre mondiale en Allemagne et dans une moindre mesure au Japon à partir du charbon pour produire du carburant liquide.

Dans les années 50, ce procédé a été utilisé en Afrique du Sud à hauteur d’un tiers de ses besoins en 2006.

Par ailleurs la crise du pétrole de 1973 a ouvert la voie de la recherche sur ce procédé qui a été amélioré et les procédés ont été diversifiés et regroupés sous le nom de synthèse de Fischer Tropsch.

Aujourd’hui, le principe général de la réaction Fischer-Tropsch s’est beaucoup enrichi, et a donné naissance à des procédés et appellations plus génériques, telles que CTL (Coal to Liquids), GTL (Gas to Liquids), BTL (Biomass to Liquids), parfois décrits génériquement par "xTL".

Différentes technologies de réacteur sont utilisées, des réacteurs à lit fixe basse température, des réacteurs à combustible en suspension basse température et des réacteurs à lit fluidisé haute température. Pour les trois réacteurs, le catalyseur a un rôle primordial. Les catalyseurs couramment utilisés sont le fer ou le cobalt qui sont améliorés en présence d’alkali (K₂O pour le fer).

*CHAPITRE 2 : POSITIONNEMENT DE
L'ÉTUDE*

Chapitre 2. POSITIONNEMENT DE L'ÉTUDE

2.1 OBJECTIFS DU PROGRAMME BIOMASSE

Le CEA, a lancé un programme de recherche en 2000 sur la transformation thermo-chimique de la biomasse (résidus de l'exploitation forestière (bois) et produits agricoles (pailles, fétuque,...) actuellement peu valorisés) comme une source alternative d'hydrogène ou de biocarburant. Le but ultime est la production de carburant de synthèse, passant par la mise au point de procédés répondant notamment au cahier des charges de pureté des gaz de synthèse.

Par ailleurs, le programme s'est fixé trois objectifs principaux [SEI2005] :

- Maximiser le rendement matière, c'est-à-dire maximiser la quantité de carburant produit pour une quantité de biomasse donnée, ce qui revient à avoir le meilleur taux de conversion de carbone possible ;
- Maximiser le rendement énergétique, c'est-à-dire maximiser le PCI du carburant liquide obtenu rapporté à l'énergie totale utilisée pour produire le carburant ;
- Minimiser l'énergie consommée et le prix au litre de carburant, le coût de production du carburant visé étant de 0,5 €/l d'équivalent pétrole.

L'un des principaux verrous technologiques est donc la qualité du gaz de synthèse issus de la vapo-gazéification pour utiliser l'existant, c'est-à-dire le procédé Fischer Tropsch qui demande une très faible quantité en goudrons, environ 0,1 mg/Nm³. Plusieurs voies pour aboutir à cet objectif sont ouvertes : d'une part l'utilisation de la haute température (environ 1400°C) ce qui demande une technologie avancée et un apport en énergie important et d'autre part la voie catalytique qui nécessite une température plus modérée pour respecter la tenue en température des catalyseurs. Les catalyseurs présentent par ailleurs une désactivation rapide due aux dépôts de suies.

2.2 PILOTE BIOCARB

Le dispositif expérimental implanté à Cadarache dans le cadre du programme Biocarb a pour objectif d'étudier les mécanismes réactionnels permettant d'aboutir à la production d'un gaz de synthèse riche en H₂ et CO par la transformation thermo-chimique de la biomasse tout en minimisant la production de goudrons, condition nécessaire pour que les gaz issus de la valorisation soient utilisables comme réactifs pour la synthèse de carburant de type diesel notamment (transformation Fisher Tropsch).

Pour une meilleure compréhension, les effets de la pyrolyse et de la gazéification sont séparés dans deux opérations unitaires distinctes et ainsi, le procédé Biocarb comporte deux étages :

- La pyrolyse de la biomasse en four tournant. Cette pyrolyse produit une phase gazeuse comprenant des incondensables (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2), des goudrons et de l'eau, et une phase solide appelée résidu carboné ;
- Le traitement des gaz de pyrolyse dans un réacteur à lit fixe dénommé RTGP (Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse). La charge du lit peut être inerte ou catalytique. Les catalyseurs déjà testés sont l'alumine activée gamma, un charbon actif et enfin le résidu carboné issu de la pyrolyse de la biomasse. C'est ce dernier choix qui a été retenu dans le cadre de ces travaux. L'objectif est d'augmenter le rendement en carbone par gazéification du résidu carboné et d'évaluer son éventuel caractère catalytique.

2.2.1 Description du pilote Biocarb

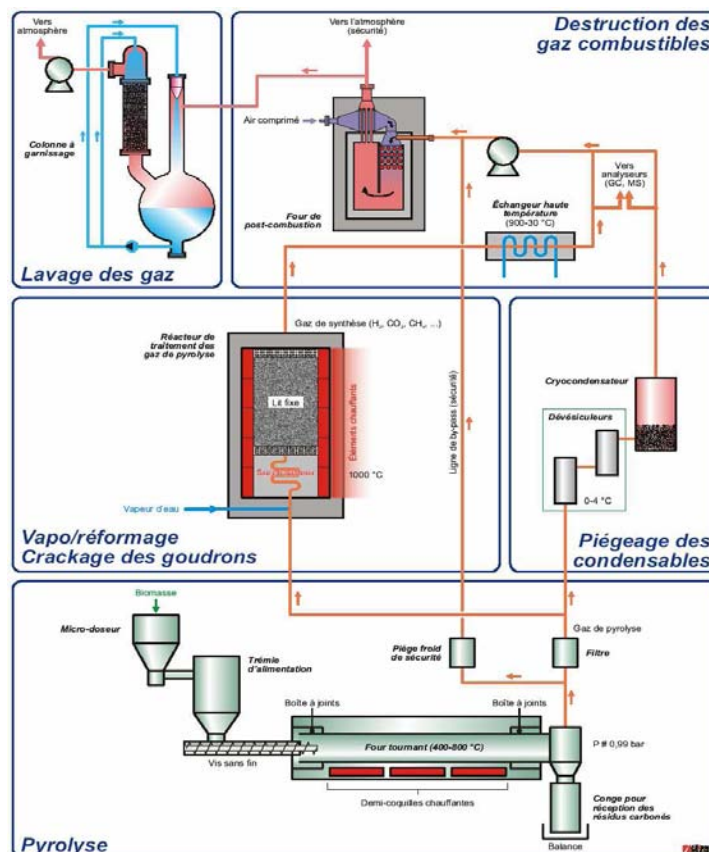


Figure 2-1 : Schéma général du procédé Biocarb

La Figure 2-1 ainsi que la Figure C-1 en Annexe C présentent le procédé dans sa globalité et met en évidence les principales étapes du procédé :

- Une étape de pyrolyse lente de charge solide réalisée en four tournant ;
- Une étape de craquage et reformage à la vapeur d'eau des gaz issus de la pyrolyse. Cette étape est effectuée dans le RTGP utilisant un catalyseur ou le résidu carboné obtenu lors de la première étape.

- Une étape parallèle de traitement des gaz à haute température (1600°C) réalisée sur une partie du flux gazeux généré par l'étape de pyrolyse. Cette étape n'est pas représentée sur la Figure 2-1, elle est réalisée dans un tube en céramique ;
- Une ligne de piégeage des condensables qui comprend deux dévésiculateurs (échangeurs à plaques) en série et une colonne à garnissage en aval des dévésiculateurs refroidie à l'azote ;
- La destruction des gaz de synthèse par combustion suivie d'un lavage des fumées avant rejet à la cheminée.

2.2.1.1 La pyrolyse

La première étape correspond à la pyrolyse de la biomasse. Elle produit une phase gazeuse comprenant des incondensables (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 ...), des goudrons (cf. définition Chapitre 3 §3.4) et de l'eau, et une phase solide appelée résidu carboné.

La pyrolyse de la biomasse a lieu dans un four tournant (Figure 2-2) qui est un cylindre de 2,56 m de long avec un diamètre interne de 54 mm. La vitesse de rotation de ce cylindre, qui est d'environ 3 rpm (rotation par minutes) selon son axe longitudinal, couplée au fait que ce dernier soit légèrement incliné par rapport à l'horizontal (angle de 0,03 rad) permet un écoulement de la charge solide au sein du four.



Figure 2-2 : Photographie du four tournant de pyrolyse avant l'ajout du second étage du RTGP

Le four fonctionne en très légère dépression (-15 mm CE) pour des raisons de sécurité. Il peut être chauffé à l'aide de trois résistances. Néanmoins dans le cadre de la présente étude seule la zone 3 (Figure 2-3), correspondant à la sortie de la charge délivre une puissance permettant de maintenir une température de consigne au droit de cette zone ce qui permet par ailleurs d'obtenir par conduction thermique un profil de température le long du four ayant le profil donné en Figure 2-4. Cette manière de procéder est imposée par la volonté de travailler sur des conditions dites de pyrolyse lente c'est-à-dire avec une vitesse de montée en température de la charge relativement faible. La température de consigne choisie par rapport à des expériences préliminaires est 550°C et cette température conduit à une vitesse de chauffe inférieure à 10°C/min ce qui correspond bien à une pyrolyse lente.

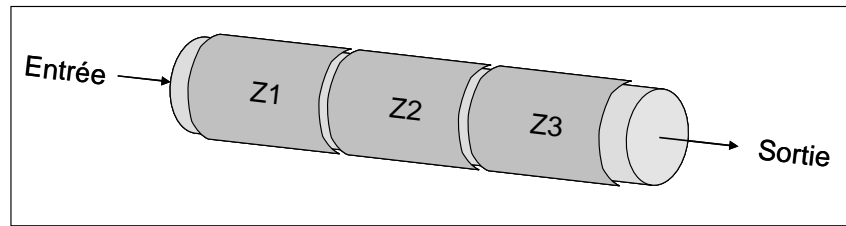


Figure 2-3 : Schéma des zones de chauffe du four tournant

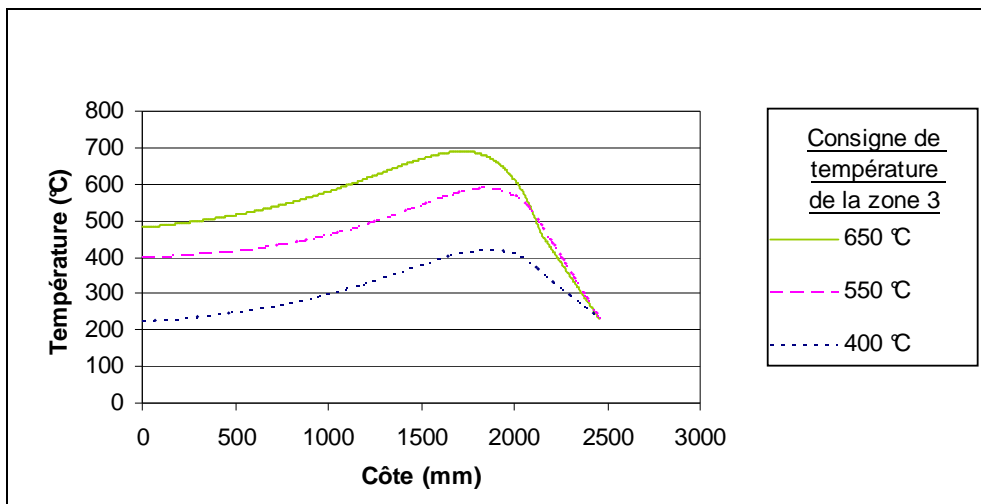


Figure 2-4 : Profils de température des thermocouples à l'intérieur du four

En outre, l'azote est utilisé comme gaz vecteur pour entraîner les gaz de pyrolyse produits à la sortie du four tournant. Il circule donc à co-courant par rapport à la charge.

L'alimentation continue de biomasse est faite par une vis sans fin qui libère 600 g/h de biomasse. La biomasse utilisée est la paille de blé. Cette paille de blé a été tout d'abord utilisée brute sous forme broyée (cf. Figure 2-5) avec son humidité naturelle, c'est-à-dire de 5 à 8 % en base humide, puis, pour éviter les risques d'engorgement du four tournant et pour faciliter et maîtriser l'écoulement de la charge, elle a été granulée après ajout d'eau pour agglomérer les fragments de paille de blé. Après séchage à l'air ambiant, cette paille de blé granulée possède une humidité relative proche de 10 % en base humide.



Figure 2-5 : Photographies de la paille de blé brute et pastillée et de leur résidu carboné en sortie de pyrolyse

Enfin, un système de pesée en sortie de four tournant permet de suivre en ligne la masse de résidu carboné formée durant l'essai.

Les caractéristiques de ce four sont résumées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Caractéristiques du four tournant de pyrolyse

Longueur	2,56 m
Diamètre	54 mm
Biomasse	Paille de blé : taux d'humidité naturelle
Débit de biomasse	600 g/h
Température du four	400 à 650°C
Vitesse de rotation	3 rpm
Angle d'inclinaison	0,03 rad
Profil de température	3 zones de chauffage Température maximale : 850°C Zone de sortie chauffée à 550°C
Temps de séjour de la charge solide	Environ 1 heure
Temps de séjour de la phase gaz	Quelques minutes
Pression	- 15 mm CE

2.2.1.2 Le traitement des gaz de pyrolyse

2.2.1.2.1 Le Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse

La deuxième étape est le traitement du gaz de pyrolyse dans le réacteur appelé RTGP qui est un réacteur à lit fixe.

Le gaz de pyrolyse, contenant les gaz incondensables, l'eau et les goudrons, est maintenu en sortie de four tournant à la température de pyrolyse puis préchauffé par un surchauffeur (Figure 2-6) avant d'atteindre le RTGP.



Figure 2-6 : Photographie du surchauffeur



Figure 2-7 : Photographie du RTGP et de son calorifugeage

La température du réacteur peut atteindre 1000°C mais le réacteur est généralement utilisé à 980°C pour ménager les éléments et augmenter la durée de vie de l'ensemble. Ce réacteur mesure 880 mm de long et a un diamètre de 150 mm. Les dimensions du lit sont variables (dépendant du taux de remplissage du réacteur) : une hauteur maximale de 480 mm peut être atteinte pour un diamètre de 150 mm.

Les caractéristiques de ce réacteur sont données dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Caractéristiques du RTGP

Diamètre	150 mm
Hauteur du réacteur	880 mm
Hauteur maximale de la charge	480 mm
Température de consigne	980°C
Pression	-20 à -50 mm CE

La charge du lit de ce réacteur peut être de différentes sortes : inerte, catalytique ou du résidu carboné. Le produit testé comme inerte est le carborundum (SiC) et les catalyseurs qui ont été testés sont l'alumine activée gamma et un charbon actif. Dans le cadre de cette étude nous utiliserons du résidu carboné issu de la pyrolyse. Les objectifs sont d'une part d'analyser l'éventuel caractère catalytique de cette charge et d'autre part d'augmenter le rendement en carbone notamment.

2.2.1.2.2 Le Tube Haute Température, THT [BRO2005]

Le THT a été développé dans l'objectif d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité du craquage thermique et du vapo-reformage des goudrons à de hautes températures pouvant aller jusqu'à 1600°C.

Ce dispositif comprend les éléments suivants, présentés sur les Figures 2-8 et 2-9 :

- Un système d'injection de vapeur d'eau en amont du dispositif THT (jusqu'à 100 g/h) ;
- Un four de préchauffage des gaz de pyrolyse issus du four tournant utilisé à une température de 1300°C (four rouge sur Figure 2-9) ;
- Un four de surchauffe utilisé à une température de 1600°C (four bleu sur Figure 2-9) ;
- Un tube réactionnel en céramique équipé d'un bouchon rodé ;
- Un système de piégeage des gaz condensables et des particules solides par barbotage au sein d'une phase aqueuse. Ce système assure le captage d'une partie des suies pouvant être formées à haute température et une part des composés condensables (goudrons). Il permet également le refroidissement du flux et possède également une fonction de garde hydraulique.

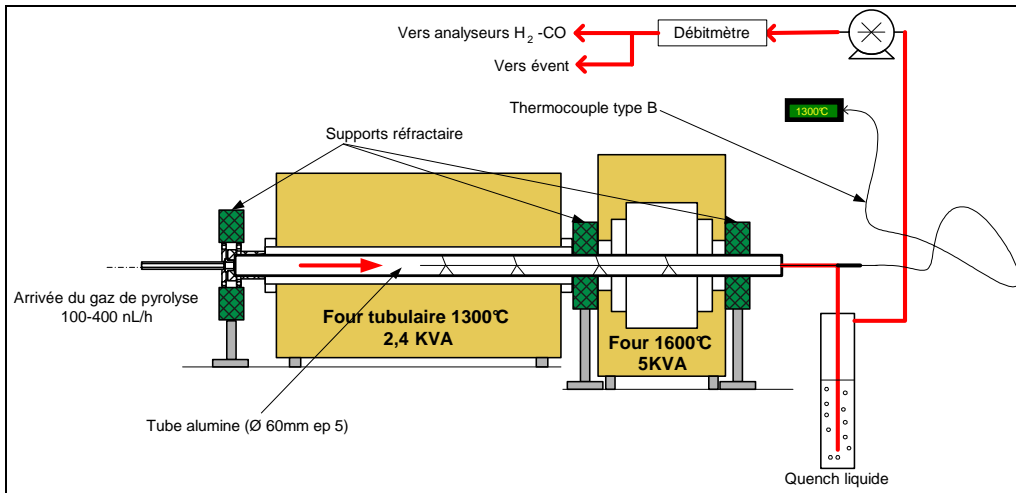


Figure 2-8 : Schéma du THT

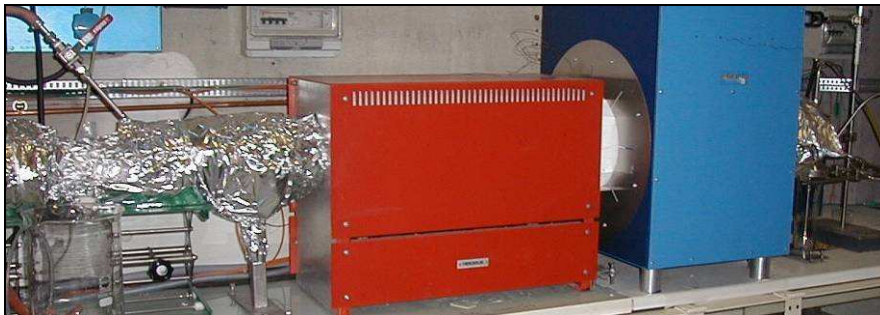


Figure 2-9 : Photographie du tube haute température (THT)

Le Tableau 2-3 récapitule les caractéristiques du THT.

Tableau 2-3 : Caractéristiques du THT

Diamètre	150 mm
Longueur	880 mm
Charge	-
Température	1300 et 1600°C
Débit de vapeur d'eau	0 à 100 g/h

2.2.1.3 Les outils d'analyse

2.2.1.3.1 Analyse des gaz par microGC

Pour les gaz, un microGC (micro Chromatographe à phase gazeuse) permet d'obtenir des analyses de manière quasi-continue. Ce microGC est étalonné sur les gaz suivants : CO, CO₂, C₃H₈, H₂ et CH₄. Les autres gaz qui pourraient être présents se trouvent en très faibles quantités.

2.2.1.3.2 Protocole d'analyse des goudrons

Sur le procédé Biocarb, les goudrons sont récoltés par un système de piégeage d'une fraction du flux total via une série de pots de refroidissement et de barboteurs à solvant (cf. Figure 2-10). Ce système est basé sur

le protocole européen, « tar protocol », (décrit dans le Chapitre 3 §3.4.4.1) et a été simplifié par retour d'expérience.

Le premier pot est un pot inox vide maintenu à une température proche de 0°C. La série de trois flacons qui suit est maintenue à des températures de 0 à - 5°C. Deux flacons sont remplis de solvant, methoxy-propanol pour le premier et isopropanol pour le troisième.

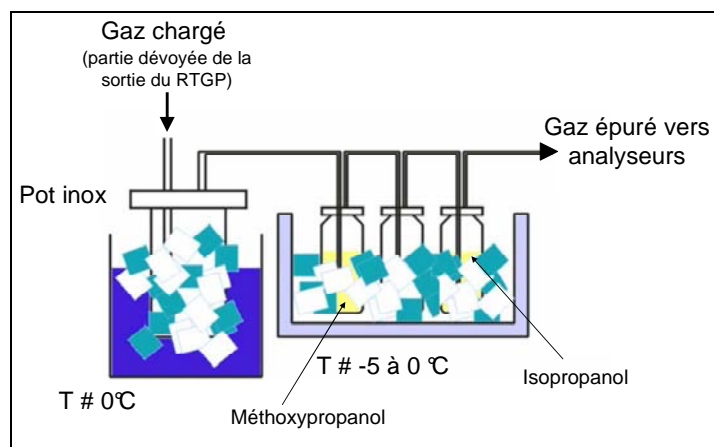


Figure 2-10 : Piège à froid pour récupération des condensats

Le gaz traverse ces pots durant une heure à régime établi. La masse de condensats liquides est estimée sur cette période de temps par pesée du piège avant et après accumulation des condensats. Ces pots sont disposés au niveau de la sortie de la pyrolyse puis au niveau de la sortie du RTGP.

D'autre part deux dévésiculateurs, qui sont des échangeurs munis de chicanes (Figure 2-11 et Figure 2-12), sont utilisés pour retenir les liquides sortant du procédé sous forme d'aérosol dans la phase gazeuse. Les deux dévésiculateurs sont utilisés en sortie de four tournant sur la ligne de piégeage des condensables et sont suivis d'une colonne de lavage.



Figure 2-11 : Photographie d'un dévésiculateur

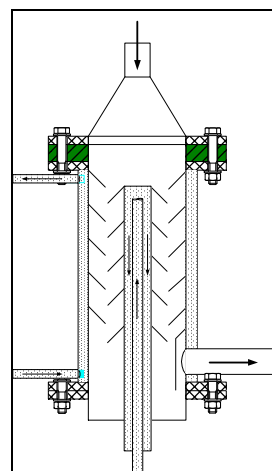


Figure 2-12 : Schéma d'un dévésiculateur

Plus récemment deux autres méthodes d'échantillonnage pour l'analyse des goudrons ont été utilisées après le four tournant et le RTGP. Ces méthodes sont la SPA (Solid Phase Adsorption), qui demande une élution à l'aide de l'acétone ou du dichlorométhane, et la SPME (Solid Phase Micro Extraction). Ces méthodes seront détaillées dans le Chapitre 3 §3.4., traitant des goudrons. Après chaque essai, les différentes solutions des pièges froids ainsi que l'élution des SPA et les fibres SPME sont analysées par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à une spectrométrie de masse (MS). Les résultats donnés par le GC/MS ne sont pas rigoureusement quantitatifs mais donnent une indication sur les composés présents après la pyrolyse et après le traitement des gaz.

2.2.2 Analyse d'un essai

2.2.2.1 Mise en œuvre d'un essai

L'essai se fractionne en différentes étapes présentées sur la Figure 2-13.

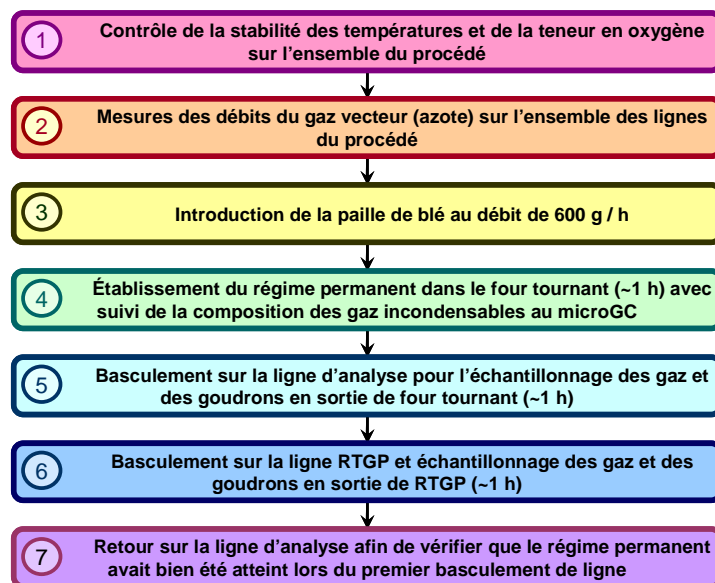


Figure 2-13 : Les différentes étapes du déroulement des essais

Sur ces différentes étapes, les débits des courants gazeux et solide sont relevés et regroupés à la fin de chaque essai.

2.2.2.2 Données mesurées et calculées, incertitudes

Les données mesurées ou calculées ainsi que leurs incertitudes sont présentées dans le Tableau 2-4 donné par Brothier [BRO2006].

Tableau 2-4 : Données mesurées et/ou calculées et incertitudes

Paramètres	Mesuré (M) ou Calculé (C)	Observations	Incertitudes relatives
Débits des gaz de pyrolyse et en sortie de RTGP	M et C	Basés sur une mesure de débits mais déduits de la soustraction du débit de gaz vecteur (N ₂) qui induit des erreurs de mesure par le taux de fuite des boîtes à joints.	± 15 %
Concentration en gaz incondensables (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄)	M	Concentration mesurée au microGC. La concentration en C ₂ et C ₃ étant inférieure à 1 %, ces espèces ont été négligées dans la suite de l'étude.	± 1 %
Concentration en eau	M	La masse d'eau est obtenue par pesée après décantation et analyse Karl Fischer sur plusieurs endroits : Four tournant : décantation du jus pyroligneux obtenu dans les dévésiculeurs, cependant, la totalité de l'eau n'est pas piégée par ceux-ci. RTGP : récupération des condensats de l'échangeur condenseur et des pièges froids.	± 20 %
Concentration en goudron	M	Les goudrons sont récupérés aux mêmes lieux que l'eau par pesée des piègées froids.	FT : ± 20 % RTGP : ± 30 %
Masse de lit	M	Obtenue par différence de pesée du réacteur mais cette méthode ne permet pas de discriminer la perte de masse de résidu carboné et la formation de suies.	± 10 %
Temps de séjour	C	Imposé par la hauteur de lit, la température et le débit de gaz à travers le lit.	± 20 %

2.2.2.3 Bilan matière

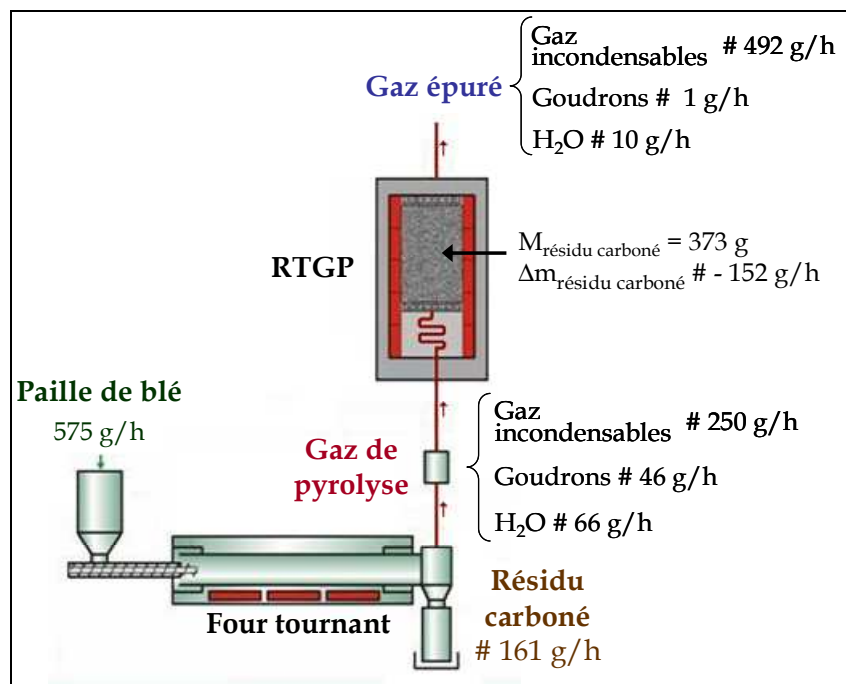


Figure 2-14 : Schéma du procédé Biocarb et ses courants de matière

A titre d'illustration du fonctionnement du RTGP, la Figure 2-14 présente un bilan complet sur un essai réalisé avec du résidu carboné issu d'une pyrolyse ultérieure de la même biomasse. Durant la pyrolyse, la biomasse se dégrade dans les proportions suivantes : 49 % en gaz incondensables, 22 % en condensables, c'est-à-dire en eau et en goudrons et 29 % en résidu carboné.

Dans le RTGP la masse de gaz est multipliée par deux et 1 g/h de goudrons environ subsiste dans le gaz de sortie. Par ailleurs, la perte de masse du lit du RTGP correspond à 5 % près à la masse de résidu carboné produit sur une heure.

La perte de masse sur le bilan matière sur la pyrolyse est d'environ 50 g, ce qui correspond à 9 % d'erreur. En ce qui concerne le RTGP, la différence sur le bilan matière est de 2 %. Ces erreurs entrent dans la plage des incertitudes (cf. Tableau 2-4).

2.2.3 Principaux enseignements sur le pilote Biocarb

2.2.3.1 Essais sur la pyrolyse de biomasses

Le comportement de différentes biomasses soumises à pyrolyse a pu être qualifié. Ainsi, la paille de blé, le bois (épicéa), le triticale et la fétuque ont été utilisés pour la pyrolyse. Par la suite, l'influence des paramètres de fonctionnement sur la pyrolyse a été testée : température, vitesse de rotation du four, débit de biomasse.

Les caractéristiques de la pyrolyse qui ont été choisies et sont utilisées pour l'étude des étapes de traitement des gaz sont données dans le Tableau 2-5 :

Tableau 2-5 : Caractéristique de la pyrolyse de référence

Biomasse	Paille de blé broyée et/ou granulée
Vitesse de rotation	3 rpm
Débit de biomasse	600 g/h
Température de la zone 3	550°C

Nous présentons sommairement dans les paragraphes qui suivent quelques résultats obtenus sur des essais préliminaires concernant l'influence de la température et du catalyseur.

2.2.3.2 Influence de la température

La Figure 2-15 montre la composition des gaz obtenue à l'aide du microGC pour trois niveaux de température correspondant au four tournant (550°C), au RTGP (980°C) et au THT (1400°C).

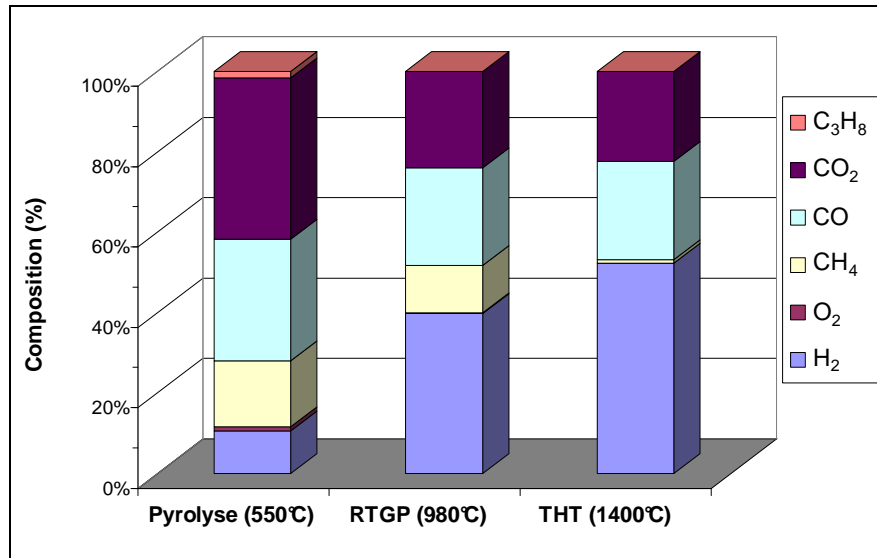


Figure 2-15 : Comparaison du niveau de température sur la conversion des gaz incondensables et du propane

Le Figure 2-15 montre donc qu'une augmentation de la température permet une augmentation de la dégradation du méthane mais il reste une quantité importante de CO₂ dans les trois cas. En effet, par calcul des ratios donnés en Tableau 2-6, on note que les ratios H₂/CO et surtout H₂/CH₄ augmentent avec la température et dans une moindre mesure, le ratio CO/CO₂.

Tableau 2-6 : Rapports de débits partiels et teneur en goudrons pour les différents niveaux de température

Niveau de température	Pyrolyse (550°C)	RTGP (900°C)	THT (1400°C)
H ₂ /CO	0,35	1,63	2,14
H ₂ /CH ₄	0,65	3,40	61,07
CO/CO ₂	0,76	1,01	1,09
Goudrons (g/Nm ³)	~ 100	~ 1	<0,1

Par ailleurs, on observe que la teneur en goudrons diminue avec le niveau de température et atteint la limite de détection de la méthode d'analyse des goudrons utilisée, à savoir les pièges froids, à 1400°C.

2.2.3.3 Influence de la charge du RTGP

Différentes charges ont été testées dans le RTGP : du carborundum (SiC) qui représente l'inerte et ainsi la référence ; de l'alumine activée gamma qui montre un effet déshydrogénant ; du charbon actif et enfin, du résidu carboné issu de la pyrolyse de la biomasse.

Les résultats suivants sont à nuancer car l'entrée du RTGP n'est pas toujours constante et la composition du gaz varie selon les essais.

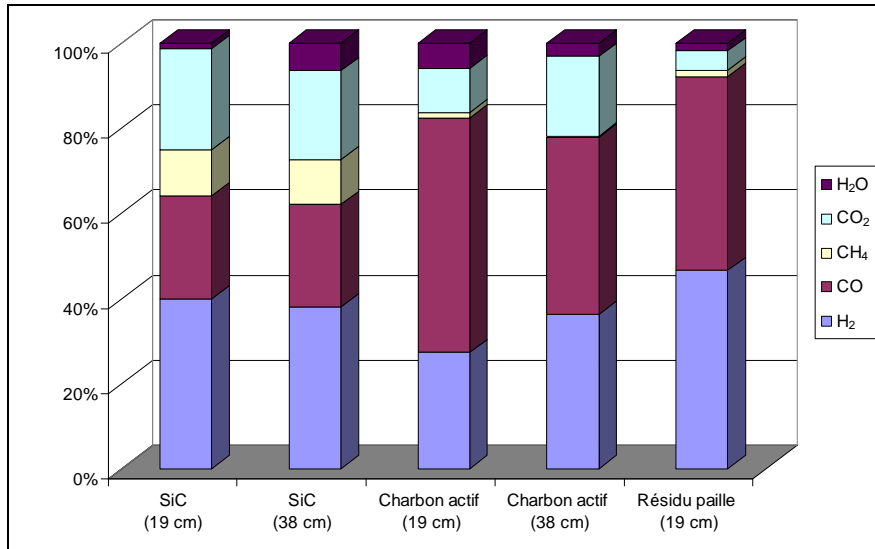


Figure 2-16 : Influence des catalyseurs sur la conversion des gaz incondensables et de l'eau

La Figure 2-16 montre que les catalyseurs sont en effet plus efficaces sur la conversion des gaz permanents que le SiC étant donné que le méthane et le dioxyde de carbone sont davantage convertis.

Tableau 2-7 : Rapports de débits partiels et teneur en goudrons en sortie du RTGP et conversion des goudrons pour les différentes charges

Type de lit	SiC (19 cm)	SiC (38 cm)	Charbon actif (19 cm)	Charbon actif (38 cm)	Résidu paille (19 cm)
CO/CO ₂	1,02	1,16	5,34	2,23	9,85
H ₂ /CH ₄	3,68	3,59	22,31	124,67	31,60
H ₂ /CO	1,65	1,57	0,49	0,87	1,02
Teneur en goudrons (g/Nm ³)	1	0,7	0,6	<0,1	1,6
Conversion des goudrons	98,8 %	99,0 %	99,5 %	99,9 %	99,0 %

Si l'on compare les rapports des débits molaires partiels en sortie de RTGP donnés dans le Tableau 2-7, on observe que le ratio CO/CO₂ est plus important en présence d'un lit catalytique. Ceci est également vrai pour le rapport H₂/CH₄ car la conversion du CH₄ est bien supérieure. Par contre, le ratio H₂/CO diminue.

Par ailleurs en comparant le charbon actif et le résidu carboné, on observe que la conversion du méthane est du même ordre de grandeur pour les deux charges. En revanche, le ratio CO/CO₂ est bien plus important pour le résidu carboné étant donné qu'une partie de celui-ci est gazéifié par le dioxyde de carbone.

Les résultats pour deux hauteurs de lit dans le RTGP, 19 et 38 cm, pour le SiC et le charbon actif sont reportés sur la Figure 2-16.

En ce qui concerne le SiC, la conversion des gaz est quasiment identique avec les deux hauteurs de lit aux incertitudes près, les ratios H₂/CH₄ et CO/CO₂ étant très proches. Cela confirme le caractère inerte de cette charge.

En ce qui concerne le charbon actif, on observe que la conversion du méthane est bien meilleure avec une hauteur supérieure (96 % de conversion avec 38 cm contre 74 % avec 19 cm de charge). Par contre en ce qui concerne la conversion du CO₂, le ratio CO/CO₂ est bien inférieur pour une hauteur plus grande. Ce dernier résultat est à prendre avec précaution car l'étude de la composition des gaz incondensables sortant du four tournant montre que pour cet essai, utilisant une charge de charbon actif d'une hauteur de 38 cm, une quantité bien plus forte d'eau était présente en sortie de four tournant. Ceci pourrait expliquer la faible conversion apparente du CO₂, la réaction de gaz à l'eau étant à prendre en compte : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Par ailleurs, l'entrée du RTGP pour l'essai utilisant une charge de charbon actif d'une hauteur de 19 cm était très pauvre en CO₂. On peut donc difficilement conclure sur le ratio CO/CO₂.

En ce qui concerne, la conversion des goudrons, le charbon actif permet de convertir davantage de goudrons que l'inerte. Avec une hauteur maximum de charbon actif, la teneur en goudrons en sortie de RTGP atteint la limite de détection de la méthode d'analyse des goudrons utilisée, c'est-à-dire les pièges froids. Par ailleurs, l'utilisation du résidu carboné comme charge du RTGP a permis de convertir légèrement plus qu'avec l'utilisation de l'inerte mais cette conversion n'est pas du même ordre de grandeur qu'avec le charbon actif, elle est bien inférieure.

2.2.4 Conclusion

Le pilote Biocarb est un outil de conversion thermochimique de la biomasse utile à la compréhension des phénomènes intervenant lors de la gazéification de la biomasse. La première étape qui consiste en une pyrolyse lente de la paille de blé a été étudiée et permet de réaliser des pyrolyses semblables pour l'étude du RTGP. Dans le cas du RTGP, différents catalyseurs ont été testés pour différents temps de séjour. Les catalyseurs diminuent le taux de CH₄ et de goudrons en particulier.

Dans le but d'optimiser le procédé, d'un point de vue rendement matière, et par ailleurs, pour éviter l'utilisation d'un catalyseur classique qui nécessite une température modérée, l'objectif de ces travaux est de comprendre et d'utiliser l'effet du résidu carboné sur la conversion des gaz. Les essais sur le RTGP ont permis d'apporter des éléments sur le système à modéliser qui sera décrit dans le chapitre suivant.

*CHAPITRE 3 : ANALYSE, DÉFINITION ET
MODÉLISATION DU SYSTÈME MATÉRIEL*

Chapitre 3. ANALYSE, DÉFINITION ET MODÉLISATION DU SYSTÈME MATÉRIEL

3.1 INTRODUCTION

Le système étudié est le système présent au sein du RTGP. L'entrée de ce système est constituée des produits de la pyrolyse de la biomasse décrits sur la Figure 3-1.

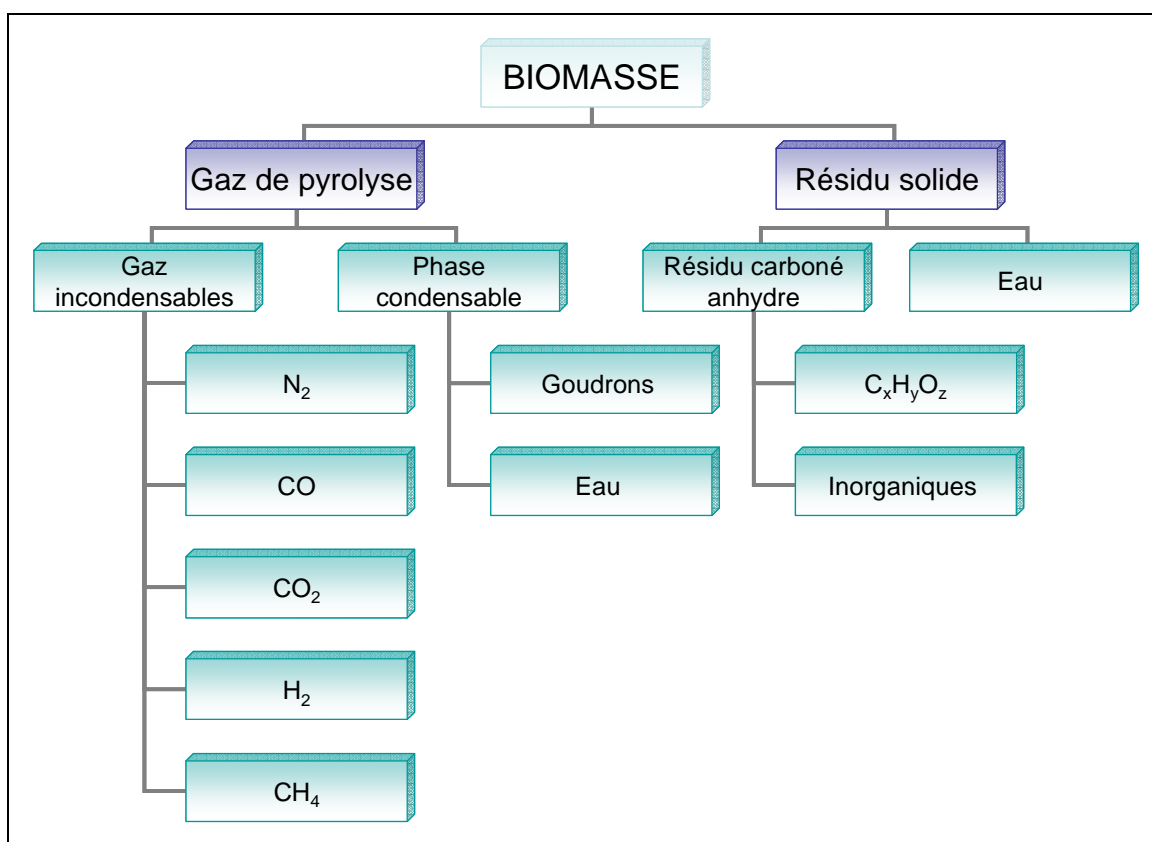


Figure 3-1 : Schéma de la dégradation de la biomasse en ses sous-produits

Comme indiqué sur la Figure 3-1, la pyrolyse de la biomasse produit deux phases : une phase gaz et une phase solide. La phase gazeuse comprend des gaz incondensables (mélange de CH₄, CO, CO₂ et H₂ dans le gaz vecteur N₂) et une phase condensable qui contient de la vapeur d'eau et des goudrons qui est l'ensemble le plus complexe. La phase solide est un solide humide enrichi en carbone par rapport à la biomasse dont la composition sera écrite C_xH_yO_z et qui contient par ailleurs des inorganiques.

Dans notre étude, nous avons classé les produits de la pyrolyse en trois groupes :

- Le résidu carboné
- Les gaz comprenant les incondensables et la vapeur d'eau
- Les goudrons

Ces trois groupes seront décrits d'un point de vue physique et d'un point de vue réactionnel. Ils seront dans la suite du document représentés par des composés modèles et un schéma réactionnel sera sélectionné dans ce Chapitre.

Remarque : Le lecteur pourra trouver en Annexe D et Annexe F l'ensemble des réactions avec leur nomination utile à la compréhension des prochains chapitres.

3.2 LE RÉSIDU CARBONÉ

3.2.1 Le résidu carboné

Le résidu carboné est le seul produit solide résultant de la pyrolyse de la biomasse. Il est enrichi en carbone par rapport à la biomasse brute. Les principales caractéristiques pouvant définir le résidu carboné sont : la composition élémentaire en C, H, et O ; le taux de cendres, qui sont les résidus inorganiques de matières minérales obtenus par combustion complète d'un combustible solide ; et la porosité ou l'aire spécifique.

3.2.1.1 Composition du résidu carboné

En général, pour le charbon, deux types d'analyse du solide sont faites : une analyse immédiate qui donne l'humidité, la teneur en matières volatiles, la teneur en cendres et en carbone fixe et une analyse élémentaire donnant sa composition en C, H, O, N et S exprimée sur base sèche.

Les compositions élémentaires de la biomasse sèche et des résidus carbonés issus de la pyrolyse en four tournant sont données dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Compositions de biomasses et de leurs résidus carbonés calculées à partir des résultats obtenus lors de pyrolyse dans le four tournant du procédé Biocarb

Biomasse	Traitement thermique	Composition	% massique en carbone
Bois	Biomasse sèche	$CH_{1,40}O_{0,61}$	51,70
	Pyrolyse à 400°C	$CH_{0,68}O_{0,14}$	80,09
	Pyrolyse à 550°C	$CH_{0,44}O_{0,06}$	89,36
Paille	Biomasse sèche	Non déterminée	
	Pyrolyse à 550°C	$CH_{0,41}O_{0,08}$	87,63
	Pyrolyse à 650°C	$CH_{0,23}O_{0,07}$	90,01
Fétuque	Biomasse sèche	$CH_{1,43}O_{0,60}$	52,30
	Pyrolyse à 550°C	$CH_{0,41}O_{0,1}$	85,41
	Pyrolyse à 650°C	$CH_{0,22}O_{0,07}$	89,79

L'analyse du résidu carboné de paille pyrolysé utilisé durant cette étude, référencée dans [BRO2006], nous donne la composition suivante : 90,5 % en C, 3 % en H et 6,5 % en O, correspondant à la formule brute $CH_{0,40}O_{0,05}$.

Ces résultats peuvent être comparés aux données issues de la littérature comme celles présentées dans le Tableau 3-2 [TAN1996] sur des échantillons de résidus carbonés de bois.

Tableau 3-2 : Composition du bois et des résidus carbonés [TAN1996]

Produit	Composition	% massique en carbone
Bois	CH _{1,53} O _{0,74}	47,3
Résidu carboné à 400°C	CH _{0,58} O _{0,19}	76,8
Résidu carboné à 600°C	CH _{0,27} O _{0,07}	89,6
Résidu carboné à 800°C	CH _{0,28} O _{0,06}	90,6

D'après les Tableau 3-1 et Tableau 3-2, plus la température de pyrolyse est élevée plus le résidu carboné est appauvri en oxygène et en hydrogène. Par ailleurs, selon les analyses données par Mermoud [MER2006-1], la part des cendres dans le résidu carboné est plus importante que celle de la biomasse d'origine (cf. Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Analyse élémentaire du bois et du résidu carboné correspondant

Composant	Bois (%)	Résidu carboné (%)
C	44,2	92,0
H	5,5	1,4
O (par différence)	49,9	5,1
N	n.c.	0,3
Cendres	0,4	1,2

Des études ont été faites également sur la composition des inorganiques. Ainsi l'analyse de bouleau et de hêtre révèle la présence des inorganiques cités dans le Tableau 3-4 [BAR2000-1]. Le potassium, le calcium et le magnésium sont les inorganiques les plus abondants.

Tableau 3-4 : Analyse des cendres du bois de bouleau et de hêtre en % massique [BAR2000-1]

Espèces	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Ti	S
Bouleau	1,2	0,14	1,8	25	7,1	28	2	0,029	0,75
Hêtre	0,03	0,01	0,17	30	4,8	28	0,08	0,007	0,64
Espèces	P	Cl	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Hg	
Bouleau	2	0,29	0,03	0,2	0,02	0,01	<0,001	<0,001	
Hêtre	3,4	0,03	0,06	0,06	0,01	0,02	<0,001	<0,001	

De même, selon van der Drift [VAN2001] qui fournit les inorganiques de 10 biomasses différentes et Mermoud [MER2006-1], les inorganiques majoritaires sont Ca, K et Mg. Par ailleurs, Ollero et al. [OLL2003] confirment les espèces prédominantes sous forme d'oxydes donnés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Analyse des cendres du résidu d'olive [OLL2003]

Analyse des cendres (%massique)									
K ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO ₂	Autres
36,6	18,2	11,9	7,3	4,7	2,5	2,3	0,4	0,1	16

3.2.1.2 Porosité

Le résidu carboné présente deux types de pores, les macropores larges et sphériques sous forme de vésicules et des micropores cylindriques. L'aire spécifique est obtenue par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) en utilisant de l'azote à 77 K, ce qui correspond à une diffusion lente, ou du dioxyde de carbone à 273 K, ce qui correspond à une pénétration plus profonde et ainsi aux pores plus petits. La surface spécifique des résidus carbonés issus de biomasse est inférieure à celle des résidus carbonés issus de charbon et atteint en moyenne 200 m²/g. Le Tableau 3-6 présente des exemples d'aires spécifiques de certains résidus carbonés issus de la littérature.

Tableau 3-6 : Exemples d'aire spécifique de résidus carbonés trouvés dans la littérature

Référence	Origine		Régime de chauffe	Gaz de pyrolyse	Aire spécifique (m ² /g)	
BOR1989	Bois		800°C à 10°C/min	Gaz inerte	14	
CHAU2003	Bagasse		-	-	1,8	
CHAU2003	Commercial		-	-	0,4	
HAG1991	Charbon		900°C ; 1 h	N ₂	200	
BRAN2000	Charbon		-	-	500 à 900	
CET2004	Biomasse		-	-	N ₂ = 57 à 296 CO ₂ = 290 à 476	
KOJ2002	Boue		550°C chauffe rapide	20 min	N ₂	30,1
					CO ₂	29,1
				60 min	H ₂ O	35,6
					N ₂	13,3
					CO ₂	19,2
					H ₂ O	58,5
DAU2004	Noix de coco		-	-	183	
GAL2003	Charbon	Pittsburgh n°8	713°C ; 3,5.10 ⁴ C/s ; 150 ms	18 % H ₂ O, 82 % N ₂	N ₂ : 2; CO ₂ : 185	
				100 % N ₂	N ₂ : 2; CO ₂ : 163	
				4 % O ₂ ; 96 % N ₂	N ₂ : 23; CO ₂ : 187	
		North Dakota		822°C ; 3,4.10 ⁴ C/s ; 490 ms	18 % H ₂ O, 82 % N ₂	N ₂ : 237; CO ₂ : 424
				100 % N ₂	N ₂ : 141; CO ₂ : 357	
GAR2003	Bois de pin		800°C ; 4 h	H ₂ O	603	
	Bois de pin		800°C ; 1 h	45 % H ₂ O - 55 % air	411	
	Bois de pin + charbon		850°C ; 1 h	30 % H ₂ O - 70 % air	147	
	Bois de pin + charbon + plastique		850°C ; 1 h	30 % H ₂ O - 70 % air	115	
ZYG1982	Charbon		-	-	18 à 426	
WON1995	Charbon		-	-	8 à 864	

Selon le régime de pyrolyse, c'est-à-dire la température, la vitesse de chauffe et la nature du gaz utilisé, oxydant ou inerte, la porosité comme les autres caractéristiques du résidu carboné varient. Par ailleurs, pour une atmosphère oxydante l'aire spécifique est très faible [SHAR2001]. Dans notre cas l'atmosphère utilisée lors de la pyrolyse est inerte (N₂) mais la présence de l'eau issue de l'humidité naturelle de la biomasse peut-être considérée comme un oxydant.

Dans notre étude, le calcul de la surface BET a été faite avec de l'azote et du krypton à 77 K. Ces deux gaz ont permis d'obtenir une aire spécifique d'environ 2 m²/g. Ce résultat est très faible. Si l'on prend comme référence [GAL2003] qui obtient des aires spécifiques proches de 2 m²/g par analyse BET au N₂ et 163 et 185 m²/g par analyse BET au CO₂, on peut penser que l'aire spécifique des micropores, qui serait donnée

par une analyse BET à l'aide de CO₂ à 273 K, serait bien plus importante et pourrait atteindre des aires proches de 200 m²/g, cependant, cette étude est faite sur des charbons. Par ailleurs, l'étude de Cetin [CET2004] donne des aires spécifiques de 290 à 476 m²/g pour différentes biomasses.

3.2.2 La gazéification du résidu carboné

3.2.2.1 Réactions de gazéification

Les réactions de gazéification du résidu carboné, que ce soit de charbon ou de biomasse, ont été largement étudiées. Elles sont différentes selon l'agent gazéifiant présent dans le milieu. Les agents gazéifiants utilisés habituellement sont l'oxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'hydrogène.

Tableau 3-7 : Réactions de gazéification du résidu carboné

Agent gazéifiant	Réaction		$\Delta H_{R298 K}^0$ kJ/mol	Commentaires
H ₂ O	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	[R CHAR-1]	131,4	- La réaction a lieu à des températures supérieures à 800°C. [BAR2000-1]
CO ₂	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	[R CHAR-2]	172,6	- La constante de vitesse correspond à un tiers de celle de la réaction avec la vapeur d'eau.
H ₂	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	[R CHAR -3]	-74,9	- Cette réaction a lieu à haute pression et basse température. - En présence de faibles quantités d'H ₂ la réaction est très lente même à haute température.
O ₂	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	[R CHAR -4]	-393,8	- Ces réactions sont 10 ⁴ ou 10 ⁵ fois plus rapides que les autres. Dans notre étude, le milieu est exempt d'oxygène ou en contient très peu ; cette réaction sera donc négligée.
	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	[R CHAR -5]	-110,4	

Dans notre étude, nous allons nous focaliser sur la gazéification par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. En effet, le milieu étant exempt d'oxygène et le procédé étant à haute température et basse pression (puisque proche de la pression atmosphérique), la combustion du résidu carboné et la formation de méthane ne seront pas prises en compte.

3.2.2.2 Étude thermodynamique des réactions de gazéification

Les réactions de gazéification du carbone ont été étudiées d'un point de vue thermodynamique en calculant les énergies de Gibbs des réactions [R CHAR-1], [R CHAR-2] et [R CHAR-3], présentées sur la Figure 3-2, sous pression atmosphérique.

Dans ce document, les énergies de Gibbs des réactions sont calculées par le module « réaction » du logiciel FactSage 5.4. FactSage est un logiciel de thermodynamique utilisant des banques de données provenant des logiciels FACT-Win/F*A*C*T et ChemSage/SOLGASMIX (cf. [BAL2002]). Le module « reaction » est utilisé pour calculer les variations des propriétés thermodynamiques extensives (H, G, V, S, Cp, A) pour une réaction chimique. Par ailleurs, la phase gaz est considérée comme idéale.

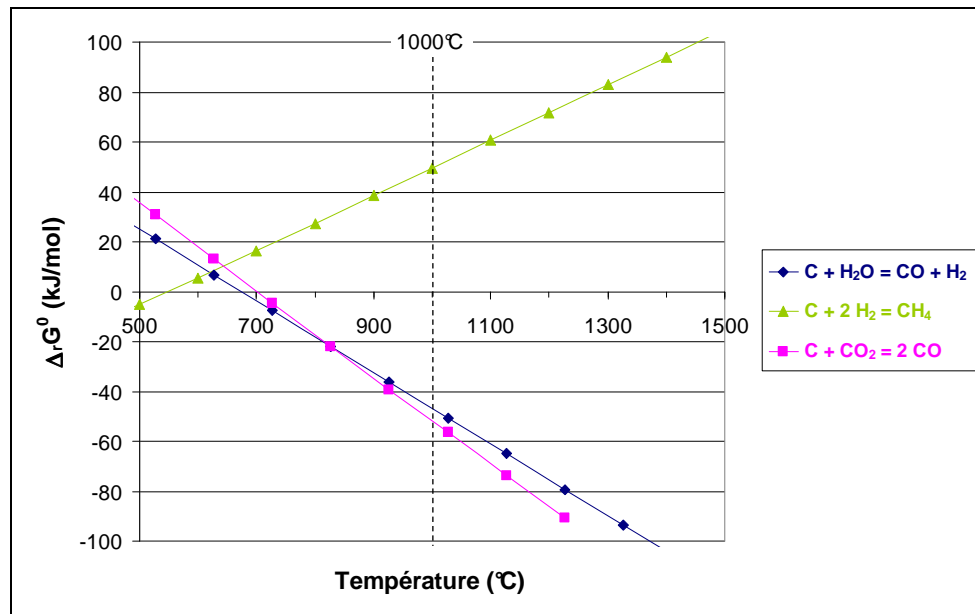


Figure 3-2 : Énergie de Gibbs des réactions de gazéification du carbone

On observe que l'énergie de Gibbs de la réaction d'hydrogazéification est positive à partir de 550°C environ. En revanche, les énergies de Gibbs des deux autres gazéifications à l'eau et au dioxyde de carbone sont fortement négatives et cela à partir d'environ 675°C et 700°C respectivement. Ainsi, à des températures proches de 1000°C, la formation de méthane sera très faible voire inexistante mais le résidu carboné sera fortement gazéifié par le CO_2 et l' H_2O .

3.2.2.3 Réactivité du résidu carboné de la biomasse

Les résidus carbonés issus de la pyrolyse de la biomasse sont hautement réactifs par comparaison aux autres matériaux carbonés. La structure du résidu carboné est souvent un mélange de régions aromatiques bien ordonnées et de carbones désordonnés. Les régions non ordonnées sont celles qui présentent les réactivités les plus importantes.

Pour expliquer ce phénomène, il faut prendre en compte trois caractéristiques influençant la réactivité du résidu carboné : la structure chimique, les constituants inorganiques et la porosité. En d'autres termes, selon [CAL1996], les sites actifs peuvent provenir de carbones « découverts » ou présents sur une arête, d'impuretés inorganiques ou de groupes fonctionnels hydrogène ou oxygène. Plusieurs auteurs ont donc travaillé sur la corrélation de ces trois paramètres avec la réactivité.

Dans un premier temps, les auteurs ont étudié l'influence du régime de pyrolyse sur la réactivité du résidu carboné. Ainsi, la vitesse de chauffe semble augmenter la réactivité et certaines hypothèses ont été posées pour expliquer ce phénomène :

- Selon Matsuoka [MAT2005], lors d'une chauffe rapide, la formation de matières volatiles est soudaine et ainsi des bulles sont formées. Dans le cas d'une chauffe lente, les matières volatiles s'échappent lentement et en continu sans former de bulles. Ceci expliquerait la forte porosité des résidus carbonés issus de chauffe rapide.

- Burnham dans [MAT1987] explique que pendant une chauffe lente, les micropores sont bouchés et l'activité des cendres est retardée par la cokéfaction des goudrons.
- Dans la publication [FUS2003] il est noté que Hurt et al. proposent qu'il y ait plus de sites actifs dans les macropores que dans les micropores et qu'une chauffe rapide entraîne des macropores, donc plus de sites actifs, ce qui entraîne une plus forte réactivité.

D'après ces auteurs, la différence dans la structure des pores est donc un facteur clef. Mais les sites actifs ne semblent se corrélérer ni avec les micropores ni avec les macropores.

En ce qui concerne le niveau de température, Sharma et al. [SHAR2001] ont étudié le résidu carboné issu de la pectine et concluent que : le caractère aromatique du résidu carboné augmente avec la température de pyrolyse ; les fonctions oxygène sont peu à peu perdues avec la température et les ratios H/C et O/C diminuent progressivement avec la température. De même, les conclusions de Devi [DEV1998] indiquent que la réactivité diminue lorsque l'on augmente la température de pyrolyse, car le ratio C/H augmente avec la température, et que plus il y a de carbone, plus le résidu carboné est aromatique et donc, moins il est réactif. Mais il faut mettre une réserve sur cette conclusion car l'étude montre également qu'il y a un changement dans la nature de l'espèce potassium qui pourrait avoir un lien avec cette réactivité.

Il semblerait donc que la présence d'oxygène et d'hydrogène au sein du résidu carboné augmente la réactivité. Et ainsi, la température de pyrolyse en augmentant l'aromatisation et donc la teneur en carbone du résidu carboné diminuerait la réactivité.

Un autre phénomène important est l'augmentation de la réactivité du résidu carboné issu de la biomasse avec la conversion ([OLL2003] et [LIL1997]), contrairement aux résidus carbonés issus de charbon. Par exemple, dans l'étude de Barrio [BAR2000-1], la vitesse de réaction est multipliée par trois entre les conversions de 0 à 80 %. L'augmentation de la réactivité avec la conversion peut être due à deux phénomènes : l'augmentation de porosité du résidu carboné et l'augmentation de l'activité catalytique due aux inorganiques présents dans le résidu carboné. Marquez-Montesinos [MAR2002] montre que la réactivité par surface d'échange augmente en fonction de la conversion. Par ailleurs, il montre également qu'un lavage acide préalable du résidu carboné, qui permet de diminuer les inorganiques en gardant la même porosité, diminue la réactivité du résidu carboné. La réactivité de ce résidu carboné « lavé » augmente avec la conversion et l'écart entre la réactivité des deux résidus carbonés, brut et « lavé », diminue avec la conversion.

Mermoud [MER2006-2], qui étudie l'influence de la pyrolyse sur la vitesse de gazéification du résidu carboné, conclue que la réactivité du résidu carboné est fonction non seulement de l'aire spécifique mais également des inorganiques présents. Dans [MER2006-1], le changement de réactivité est expliqué par un phénomène physique : au début de la réaction, l'aire des pores augmente avec leur agrandissement par gazéification du carbone, ce qui augmente la surface libre et ainsi, la réactivité ; puis les parois des pores sont détruites ce qui diminue l'aire spécifique et la réactivité diminue. Barrio [BAR2000-2] montre cependant que la réactivité augmente pendant la conversion du résidu carboné et spécialement pendant la dernière étape de sa conversion.

En conclusion, la réactivité du résidu carboné semble due aux trois facteurs que sont :

- la porosité, à nuancer selon la structure des sites ;
- la présence d'inorganiques ;
- la présence d'hétéroatomes.

Pour prendre en compte la variation de la réactivité au cours de la gazéification et sans discriminer l'effet de ces trois facteurs, des auteurs utilisent des facteurs de structure dépendant de la conversion du résidu carboné. Ainsi, Babu [BAB2006] et Giltrap [GIL2003] utilise le terme CRF (« Char Reactivity Factor ») qui varie au cours de la réaction linéairement ou exponentiellement et qui est un paramètre du modèle. De même, dans [OLL2003], il est introduit un paramètre C_t qui représente le nombre de sites actifs disponibles à tout instant dans le résidu carboné. Ce nombre dépend de la quantité de résidu carboné initial et du taux de conversion de celui-ci. Plusieurs auteurs ont étudiés l'évolution de ce paramètre et des modèles ont été proposés. En général, ce facteur est défini par l'expression [3-1].

$$C_t = (m(t) - m_f) \cdot f(X) \quad [3-1]$$

3.2.2.4 Catalyseurs de la gazéification

Les oxydes et les sels d'alcalins ou d'alcalino-terreux (carbonates, bicarbonates, oxydes et hydroxydes) et les composés métalliques tels que le fer sont considérés comme les meilleurs catalyseurs de la gazéification du résidu carboné par la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. Il est reconnu que la gazéification à la vapeur d'eau se fait par un cycle catalytique redox. L'oxygène est transféré du catalyseur métallique à la surface du carbone. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que l'effet catalytique des inorganiques présents au sein du résidu carboné est observé. Différentes études sur ces catalyseurs sont résumées dans le Tableau 3-8. Ce tableau n'est évidemment pas exhaustif étant donné le nombre important de publications traitant ce sujet.

Tableau 3-8 : Études sur les catalyseurs de la gazéification de résidu carboné

Source	Espèces catalytiques	Commentaires
[ENC2001]	Chlorures de lithium, sodium et potassium	- les auteurs montrent qu'il existe un seuil au dessus duquel les inorganiques n'agissent plus en tant que catalyseur mais bloquent les sites actifs carbone et ralentissent ainsi la réaction de gazéification. - Dans cette étude, il est montré que, pour chaque catalyseur, il existe un point iso-cinétique pour lequel la cinétique avec ou sans catalyseur est la même étant donné que l'ajout de catalyseur diminue l'énergie d'activation mais également le facteur pré-exponentiel.
[CAL1996]	Fer et calcium	- Pour la gazéification à la vapeur. - Ceux-ci augmentent le nombre de sites actifs et le nombre de complexes CO mais ne diminuent pas l'énergie d'activation.
[DEV2000] et [DEV1998]	Magnésium et calcium	- Un changement dans la nature de l'espèce peut augmenter l'activité catalytique de celle-ci. - Ces publications mettent en évidence également que les inorganiques n'ont pas la même activité catalytique pour la gazéification sous air ou sous dioxyde de carbone. En particulier, la silice parait annuler l'activité du potassium pour la gazéification sous dioxyde de carbone et n'a pas d'effet lors de la gazéification sous air.

3.2.3 Conclusions sur la définition du résidu carboné

Le résidu carboné dans cette étude sera représenté par du carbone car les proportions en O et H sont faibles après dégazage et la présente étude est orientée vers la principale transformation du résidu carboné qu'est la gazéification. Le schéma réactionnel choisi comprend deux réactions de gazéification du carbone que sont la gazéification à la vapeur d'eau [R CHAR-1] et la gazéification au dioxyde de carbone [R CHAR-2].



Par ailleurs, la porosité sera considérée comme variable au cours de l'essai et l'hypothèse selon laquelle la réactivité est constante au cours d'un essai sera choisie.

3.3 LES GAZ INCONDENSABLES

3.3.1 Composition des incondensables en sortie de four tournant

Les gaz incondensables en sortie du four tournant contiennent les constituants suivants : CO, CO₂, CH₄, H₂ et N₂. Ces gaz, dits permanents, ont une composition très variable selon le régime de pyrolyse, la biomasse utilisée et le temps de séjour de la biomasse. La composition donnée dans le Tableau 3-9 est une moyenne faite sur des essais d'une même nature, correspondant aux conditions de la pyrolyse de référence (cf. Tableau 3-4) et n'ayant rencontré aucun problème (bouchage) ou arrêt durant l'essai.

Tableau 3-9 : Composition molaire des incondensables à la sortie du four de pyrolyse

H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
8 %	5 %	10,5	15,5 %	61 %

Les autres espèces de type C₂-C₃ ont été négligées du fait de leur teneur inférieure à 0,5 %. Cette composition sera utilisée dans les études théoriques et expérimentales réalisées dans le cadre de ce travail.

3.3.2 Réactions en phase gazeuse

A partir de ces gaz de sortie de pyrolyse, de nombreuses réactions sont à envisager. Il faut en particulier prendre en compte les réactions liées à la conversion du monoxyde de carbone et à la dégradation du méthane qui est un gaz réfractaire, c'est-à-dire relativement difficile à convertir en gaz de synthèse.

3.3.2.1 Réaction de dégradation du méthane

Le méthane, comme les goudrons, est un composé à éliminer. Ce composé a la particularité d'être un composé intermédiaire car il peut être un produit de dégradation ou de formation des goudrons.

Tableau 3-10 : Réactions de conversion du méthane

Craquage	$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{C} + 2 \text{H}_2$	[R CH4-1]
Reformage à sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \xrightleftharpoons{\leftarrow} 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	[R CH4-2]
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{CO} + 3 \text{H}_2$	[R CH4-3]
Combustion	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	[R CH4-4]
Formation de goudrons C_xH_y	$x \text{CH}_4 \xrightleftharpoons{\leftarrow} \text{C}_x\text{H}_y + (4x - y)/2 \text{H}_2$	[R CH4-5]

Les réactions de dégradation du méthane sont présentées dans le Tableau 3-10. La dégradation de méthane peut-être obtenue par craquage, avec ou sans catalyseur, par reformage à la vapeur d’eau ou à sec, par formation de composés plus lourds, comme les goudrons, ou par combustion. Cette dernière réaction ne sera pas prise en compte dans notre étude car l’oxygène est absent du milieu.

3.3.2.1.1 Études thermodynamiques

Dans un premier temps, les réactions de craquage ou de combinaison ont été étudiées thermodynamiquement car certaines études évoquent la présence d’hydrocarbures en C_2 dans les gaz. La Figure 3-3 donne les énergies de Gibbs pour certaines réactions.

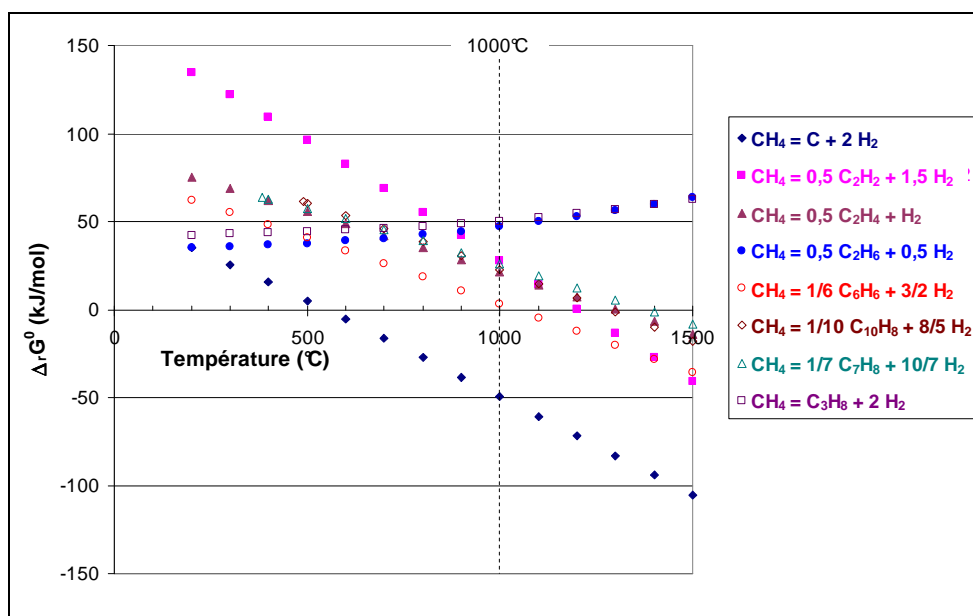


Figure 3-3 : Énergies de Gibbs des réactions de conversion du méthane

On observe que beaucoup de ces réactions ont une énergie de Gibbs positive sur un domaine de température très vaste allant jusqu’à 1200°C. Cette étude montre que, d’un point de vue thermodynamique, seul le méthane reste dans la phase gaz à faible température (<400°C). Les réactions susceptibles de dégrader le méthane sont le craquage [R CH4-1] de celui-ci en carbone qui est favorisé à partir de 600°C et la formation du benzène à partir de 1100°C.

La principale réaction à prendre en compte est donc la réaction de craquage [R CH4-1] donnant du carbone solide. Cette réaction a été comparée thermodynamiquement sur la Figure 3-4 à celles qui utilisent un gazéifiant et convertissent le méthane par reformage en particulier.

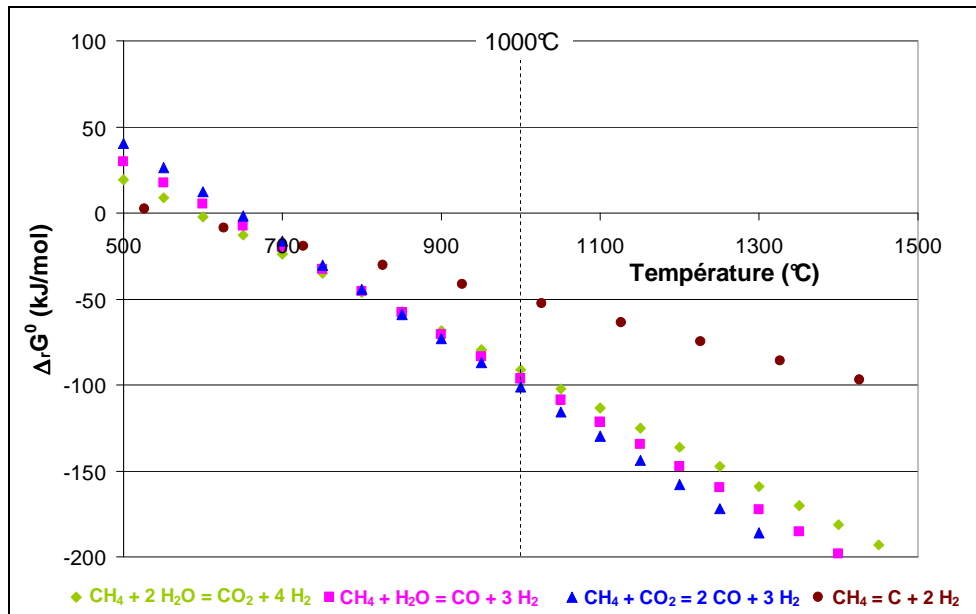


Figure 3-4 : Équilibres thermodynamiques de certaines réactions de conversion du méthane

On remarque ainsi que la conversion du méthane par toutes ces réactions est possible thermodynamiquement à partir de 500°C. Toutes les réactions ont une énergie de Gibbs du même ordre de grandeur excepté la réaction de craquage qui a une énergie de Gibbs supérieure.

Par ailleurs, les trois réactions de reformage présentées ici peuvent être combinées avec la réaction de gaz à l'eau et ainsi une seule réaction de reformage à la vapeur sera gardée dans les études suivantes, la réaction [R CH4-3] donnant du CO.

3.3.2.1.2 Études sur les Catalyseurs de la dégradation du méthane

La décomposition non catalytique du méthane que ce soit par craquage ou par reformage nécessite des niveaux de température de 1200 à 1700°C pour atteindre une conversion raisonnable [LEE2004]. Des auteurs ont donc étudié la décomposition catalytique du méthane sur les métaux de transition (Ni, Fe, Co) et cela a permis de diminuer la température à 700°C. Mais ces catalyseurs connaissent une diminution plus ou moins rapide de leur efficacité par dépôt de carbone et nécessite l'apport d'eau ou de dioxyde de carbone pour leur régénération.

L'étape suivante a été l'utilisation de catalyseurs carbonés [MUR2001]. Pour certains catalyseurs carbonés, comme le charbon actif, la désactivation est toujours présente mais l'efficacité peut-être préservée en gardant une température raisonnable et un débit de méthane pas trop élevé. Ces catalyseurs ont certains avantages par rapport aux catalyseurs métalliques : une résistance aux hautes températures, une disponibilité, un prix bas et aucune régénération nécessaire. Cependant, la nature de l'action catalytique

entraînée par l'utilisation de ces catalyseurs n'est pas encore connue et de nombreuses études ont été menées dans l'objectif de mieux la comprendre. Ainsi, différentes hypothèses ont été posées, argumentées, contestées ou soutenues.

- La porosité :

Des études ont essayé de mettre en relation l'efficacité du résidu carboné et son aire spécifique. La plupart des études ont montré qu'il n'y a pas de relation entre les deux [KIM2004] ou qu'il y a une relation mais pas de linéarité [BAI2006]. Seul Muradov [MUR2005] montre une proportionnalité entre la surface spécifique de différents types de carbones (noirs de carbone, graphite et noirs d'acétylène) et leur activité catalytique.

Selon Bai [BAI2006] la comparaison des propriétés physiques du résidu carboné de charbon avant et après l'expérience permet de dire que l'adsorption et la décomposition du méthane se font principalement dans les micropores. Par contre, Suelves [SUE2005] montre que les mésopores du carbone avec une grande surface d'échange fournissent une production d'hydrogène plus stable.

Kim [KIM2004] suggère que la dégradation du méthane prend place à travers une adsorption dissociative sur les surfaces actives du catalyseur mais qu'une seule partie de la surface est active.

- L'adsorption sur le carbone – la structure des couches de carbone

Dans un premier temps, on peut noter que les carbones bien ordonnés, tel que le graphite et le diamant, ont moins d'efficacité que les carbones à forme désordonnée comme le charbon actif ou les noirs de carbone [MUR2001]. De même, selon [BAI2006] la vitesse de dégradation du méthane sur charbon actif donne l'ordre suivant : lignite > charbon bitumineux > anthracite. Cet ordre est l'inverse de leur rang dans la classification des charbons selon le diagramme de van Krevelen³. Ceci est compréhensible car les lignites, qui sont les plus volatils, forment plus de surfaces et de pores pendant la dévolatilisation que les bitumeux et anthracites, ce qui est favorable pour l'adsorption du méthane.

Dans une étude de Muradov [MUR2005], les sites actifs sont attribués à des sites à haute énergie (HES) comme des valences libres, des discontinuités (les bords et les coins des cristallites) et d'autres anomalies énergiques sur la surface du carbone amorphe. Ainsi, les atomes de carbone des HES réagissent avec les molécules de méthane approchant afin de rétablir leur valence et les stabiliser énergétiquement. Cette hypothèse s'accorde avec l'activité catalytique du carbone vis-à-vis de la décomposition du méthane qui donne l'ordre suivant : amorphe > turbostratique > graphite.

- Effet catalytique des inorganiques :

Pour certains auteurs, les inorganiques ont un petit effet sur l'activité catalytique du résidu carboné mais aucune relation mathématique n'a été trouvée dans la littérature.

³ Diagramme donnant le rapport atomique H/C en fonction de rapport O/C et qui permet de classer les charbons en trois classes : haut rang : O/C et H/C faible (anthracite) ; rang moyen (charbon gras) ou rang faible : O/C et H/C élevé (lignite)

Les inorganiques présents en grande quantité, K, Na, Si, Mg et Al, n'ont pas d'effet catalytique prouvé. Par contre, le fer est connu pour être un catalyseur mais il se trouve en faible quantité [KIM2004].

Pour tenter de connaître l'effet catalytique des cendres, celles-ci sont éliminées par lavage acide. Mais ce lavage modifie également la porosité. Il faut donc prendre en compte ces deux changements. Selon Bai [BAI2006], le lavage à l'acide a augmenté l'aire spécifique mais la dégradation du méthane reste identique. Ainsi, on ne peut pas conclure sur le caractère catalytique des cendres et il est donc difficile d'attribuer le caractère catalytique à l'aire spécifique ou aux inorganiques.

Par ailleurs dans la même étude, il a été montré qu'après avoir injecté du fer, qui est un catalyseur, à 1 % ou 2 %, l'activité du carbone diminue. Ceci est expliqué par le blocage des sites actifs par le Fer.

On peut donc conclure que les inorganiques n'ont qu'un rôle négligeable dans l'action catalytique du résidu carboné.

- L'effet des fonctions oxygénées du carbone :

Selon Moliner [MOL2005] la vitesse de réaction de décomposition du méthane est reliée à la chimie de surface des catalyseurs et en particulier à la concentration des groupes oxygénés. Deux mécanismes peuvent expliquer ce phénomène : soit le groupe oxygéné réagit directement avec le méthane comme une oxydation du méthane, soit les groupes oxygénés quittent la surface sous forme de CO ou CO₂ créant des sites actifs pour la réaction. Cela peut expliquer le phénomène exposé par Suelves [SUE2005] selon lequel les micropores contenant des groupes oxygénés montrent une haute efficacité initiale mais sont rapidement désactivés. Par ailleurs, une étude de Muradov [MUR2005] utilise un traitement à l'hydrogène avant l'expérience qui est susceptible d'éliminer les fonctions oxygénées du résidu carboné. Ainsi, il est conclu que les fonctions oxygénées jouent un rôle sur la dissociation du méthane dans l'étape initiale mais ce n'est pas le seul effet catalytique du résidu carboné.

3.3.2.2 Réactions de gaz à l'eau

La réaction de gaz à l'eau est une réaction réversible, [R WGS-1] :



Cette réaction, dite « water gas shift », peut-être effectuée à « haute température », 320–450°C, en utilisant comme catalyseurs des oxydes métalliques ou à faible température, 200-250°C en utilisant le catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ ou des catalyseurs à base de métaux précieux.

3.3.2.2.1 Étude thermodynamique

Dans l'objectif de savoir si cette réaction est possible, l'énergie de Gibbs de cette réaction a été tracée sur la Figure 3-5 en fonction de la température.

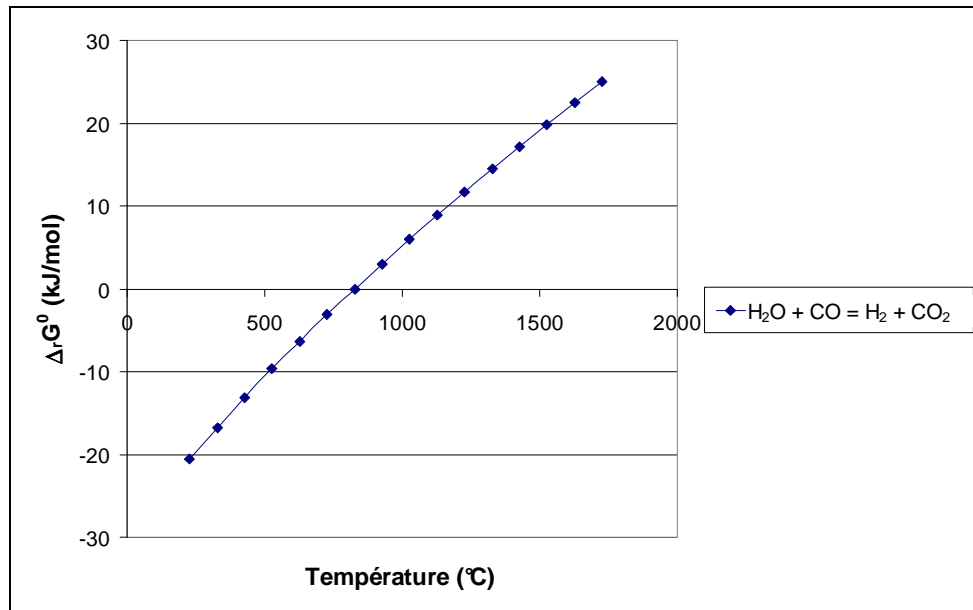


Figure 3-5 : Énergie de Gibbs de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température

Nous observons que la réaction de gaz à l'eau passe d'une énergie de Gibbs négative à positive à 1100°C environ. Cela signifie donc qu'à notre température d'étude, c'est-à-dire 1000°C, la formation de CO₂ et H₂ est favorisée thermodynamiquement. Cette énergie de Gibbs est cependant faible, 5 kJ/mol, et la réaction doit donc être prise en compte dans les deux sens, direct et indirect.

3.3.3 Conversion des gaz permanents et de la vapeur d'eau dans le RTGP

Le Tableau 3-11 résume pour chaque gaz les phénomènes le consommant ou le produisant ainsi que l'évolution logique de ce gaz dans le RTGP à 1000°C.

Tableau 3-11 : Évolution des composés gazeux

Composé	Conversion nette	Production	Consommation
H ₂	+	- Reformage des goudrons - Gazéification du résidu carboné - Dégradation et reformage du CH ₄ - Réaction de gaz à l'eau	- Réaction inverse de gaz à l'eau
CO	+	- Reformage des goudrons et du méthane à la vapeur d'eau - Gazéification du résidu carboné - Réaction inverse de gaz à l'eau	- Réaction de gaz à l'eau - Réaction de Boudouard
CO ₂	-	- Réaction de gaz à l'eau	- Gazéification du résidu carboné - Reformage à sec des hydrocarbures et du méthane - Réaction inverse du gaz à l'eau
H ₂ O	-	- Réaction inverse du gaz à l'eau	- Reformage des goudrons - Gazéification du résidu carboné - Réaction de gaz à l'eau
CH ₄	-	- Dégradation des hydrocarbures	- Reformage - Craquage

3.3.4 Étude thermodynamique de la phase gazeuse

Deux ensembles de simulations ont été réalisés à l'aide du module « equilib » (cf. [BAL2002]) du logiciel FactSage dans le but d'obtenir les tendances thermodynamiques de la conversion des gaz. Ce module est basé sur des calculs de minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Il calcule les concentrations en espèces chimiques lorsque les composés spécifiés réagissent pour atteindre un état d'équilibre chimique.

Les débits molaires en entrée sont donnés dans le Tableau 3-12, calculés à partir d'un essai sur RTGP.

Tableau 3-12 : Débits molaires partiels des gaz en entrée du RTGP

Composé	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
Débit (mol.h ⁻¹)	0,14	0,18	0,27	0,25	0,09

3.3.4.1 Conversion des gaz sans carbone consommable

Dans le premier cas on prend en compte dans les calculs les gaz incondensables et l'eau ainsi que le carbone solide mais sans présence de carbone consommable. Les équilibres thermodynamiques atteints à chaque température et pour une pression atmosphérique ont été tracés sur la Figure 3-6.

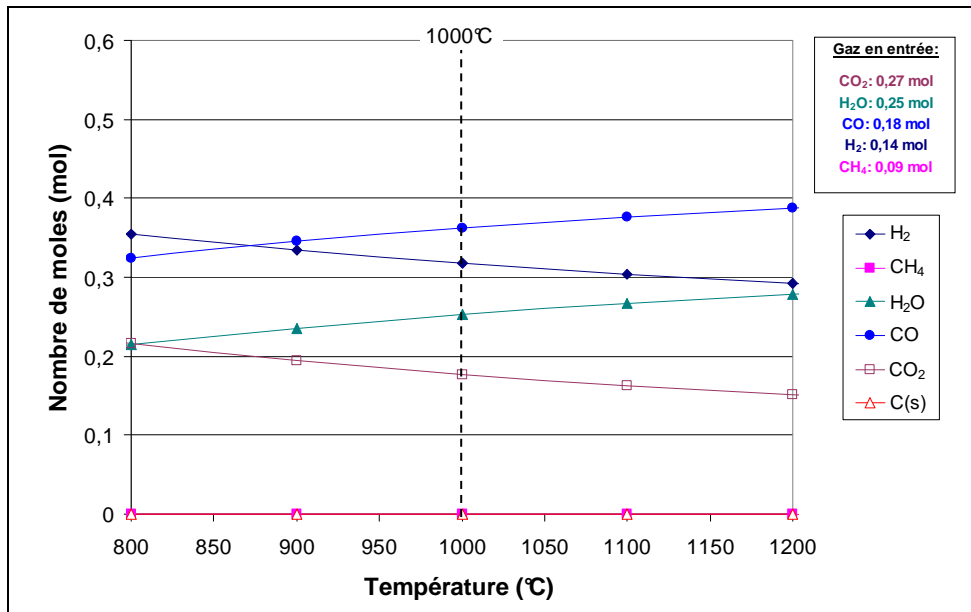


Figure 3-6 : Équilibre thermodynamique de la phase gaz avec le carbone sans apport de carbone initial

Du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sont formés sur la totalité du domaine de température étudié, de 800 à 1200°C. Au contraire le méthane et le dioxyde de carbone sont convertis, totalement pour le méthane et partiellement pour le dioxyde de carbone. La conversion du CO₂ augmente avec la température mais n'est jamais complète même à la température la plus forte. En ce qui concerne l'eau, il y a conversion partielle jusqu'à 1000°C environ puis sa production augmente avec la température ce qui entraîne la diminution d'hydrogène produit. Par ailleurs, aucun carbone n'est produit.

Le Tableau 3-13 donne la composition du gaz à l'équilibre à 1000°C avec l'évolution de ces gaz par rapport à la composition en entrée du réacteur RTGP. Le méthane est presque totalement craqué et le carbone produit gazéifié par le CO₂ pour former du CO.

Tableau 3-13 : Débit des gaz à l'équilibre thermodynamique à 1000°C (sans apport initial de carbone solide)

Composé	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C
Entrée (mol.s ⁻¹)	0,14	0,18	0,27	0,25	0,09	0
Sortie (mol.s ⁻¹)	0,32	0,36	0,18	0,25	4.10 ⁻⁶	0
Évolution	x 2	x 2	x 2/3	Équilibre entre production et consommation	détruit	pas de formation

3.3.4.2 Conversion des gaz en présence de carbone

Le second cas étudié, Figure 3-7, est utile pour simuler la dégradation des gaz en présence de carbone, c'est-à-dire en présence de résidu carboné. Une mole de carbone a été introduite arbitrairement pour simuler un excès.

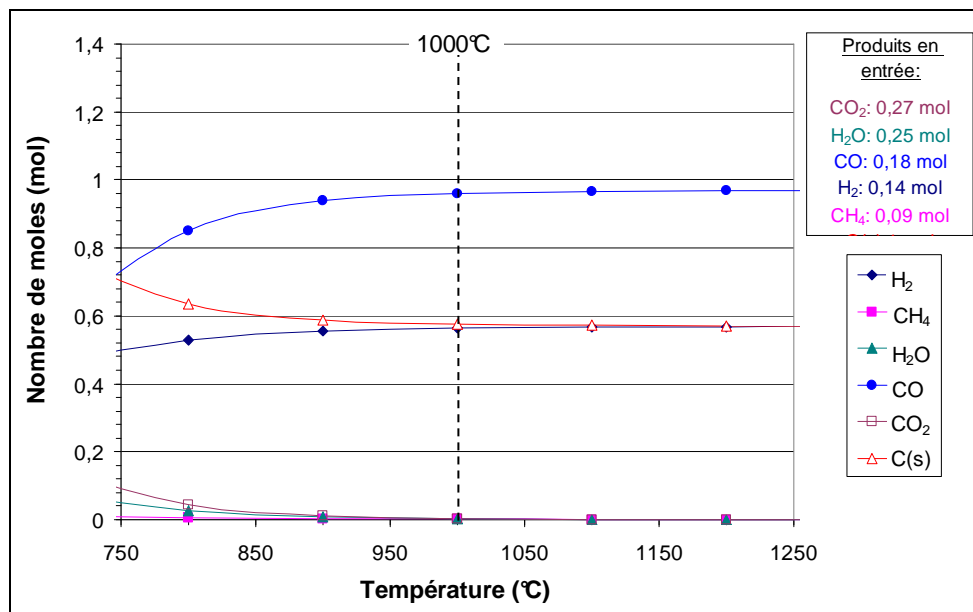


Figure 3-7 : Équilibre thermodynamique de la phase gaz avec le carbone

Sur la quasi-totalité du domaine de température présenté, le méthane, le dioxyde de carbone et l'eau sont convertis partiellement. La conversion quasi-totale de ces gaz est obtenue vers 1050°C. Ainsi, le gaz à l'équilibre est un mélange de CO et H₂ principalement dont le rapport H₂/CO est égal à 0,63.

La composition des gaz permanents à l'équilibre à 1000°C est donnée dans le Tableau 3-14.

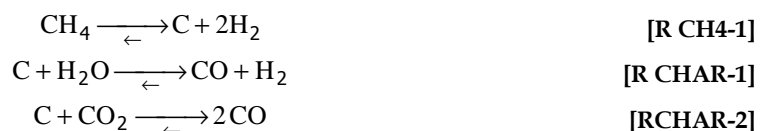
Tableau 3-14 : Débit des produits à l'équilibre thermodynamique à 1000°C en présence de carbone

Composé	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C
Entrée (mol.s ⁻¹)	0,14	0,18	0,27	0,25	0,09	1
Sortie (mol.s ⁻¹)	0,561	0,954	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	2.10 ⁻³	0,578
Évolution	x 4	x 5,3	Converti à 98 %	Converti à 98 %	Converti à 98 %	En excès

Ainsi à l'équilibre thermodynamique et dans la configuration de l'étude, c'est-à-dire en présence de carbone dans le système, le gaz de sortie est composé majoritairement de CO et de H₂ mais contient également de très faibles quantités de CO₂, H₂O et CH₄. Le méthane est presque totalement craqué et le carbone produit ainsi que le carbone initialement présent est gazéifié au maximum par la vapeur d'eau et le CO₂.

3.3.5 Conclusions sur la définition de la phase gazeuse en présence de Carbone

Les gaz incondensables à prendre en compte sont : H₂ ; CH₄ ; CO₂ ; CO et N₂. À partir de ces composés, de l'eau et en présence de carbone C, le nombre de réactions chimiques indépendantes, à l'équilibre, est égal à trois. Les réactions retenues pour être intégrées dans le modèle sont la réaction de craquage du méthane [R CH4-1] et les deux réactions de gazéification du carbone [R CHAR-1] et [R CHAR-2]. Il convient de noter que la réaction équilibrée de gaz à l'eau [R WGS-1] est une combinaison linéaire de [R CHAR-1] et [R CHAR-2]. De même, le vaporeformage et le reformage à sec du méthane sont des combinaisons linéaires des réactions de gazéification du résidu carboné et du craquage du méthane.



3.4 LES GOUDRONS

Le dernier groupe de produits issus de la pyrolyse de la biomasse est constitué des goudrons. Ces goudrons se trouvent en phase gazeuse aux températures du procédé mais deviennent liquides voire solides à température ambiante.

3.4.1 Définitions et classifications des goudrons

3.4.1.1 Définitions

Une définition générale des goudrons peut être donnée comme : « ensemble des produits organiques produits lors d'un traitement thermique ou lors de la gazéification de matière organique » [MIL1998]. Les goudrons sont un ensemble d'hydrocarbures condensables complexes, incluant des composés d'un ou plusieurs cycles aromatiques qui peuvent contenir des hétéroatomes. Cependant, on trouve dans la littérature de nombreuses définitions.

Plusieurs auteurs ont défini les goudrons comme les composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène, c'est-à-dire 78 g/mol. Par ailleurs, les goudrons peuvent être définis par leur température

d'ébullition (>150°C) ou par le point de rosée (condensation sur surface métallique à température ambiante). [BTG2007]

La complexité de ce type de produit réside dans le très grand nombre de composés qui peuvent être rencontrés. La phase goudrons dans un procédé de pyrolyse ou de gazéification peut en effet comprendre des centaines de composés. Les constituants principaux des goudrons sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés comprenant plusieurs cycles aromatiques, les Composés Organiques Volatils (COV) et les phénols.

3.4.1.2 Classifications

Étant donné la complexité des goudrons et afin de pouvoir comparer les différents procédés et les études liées à la dégradation de la biomasse, des classifications ont été appliquées. Nous pouvons citer certaines de ces classifications :

- Classification en 2 groupes :

Aznar [AZN1998] et Corella et al. [COR2002] utilisent seulement deux familles de goudrons : les composés facilement destructibles (« easy-to-destroy » ou « soft ») et les composés difficilement destructibles (« difficult-to-destroy » ou « hard ») qui ne sont détruits qu'avec un temps de séjour important. Cette vision est surtout utile aux études sur la dégradation des goudrons et leurs réactivités.

- Classification en 4 classes :

Milne et Evans [MIL1998] classent les espèces en 4 classes (3 groupes), dépendant des régimes de réactions (Figure 3-8) :

- Les produits primaires qui sont caractérisés par les produits dérivés de la cellulose, de l'hémicellulose (levoglucosane, hydroxy-acétaldéhyde, furfurales...) et par les méthoxy-phénols dérivés de la lignine, produits entre 400 et 600°C ;
- Les produits secondaires, qui sont caractérisés par les phénoliques et les oléfines correspondant aux températures de 600 à 800°C ;
- Les produits tertiaires alkyles qui sont principalement des dérivés méthylés des composés aromatiques aux températures de 800 à 1000°C ;
- Les produits tertiaires condensés, qui sont les HAP non substitués.

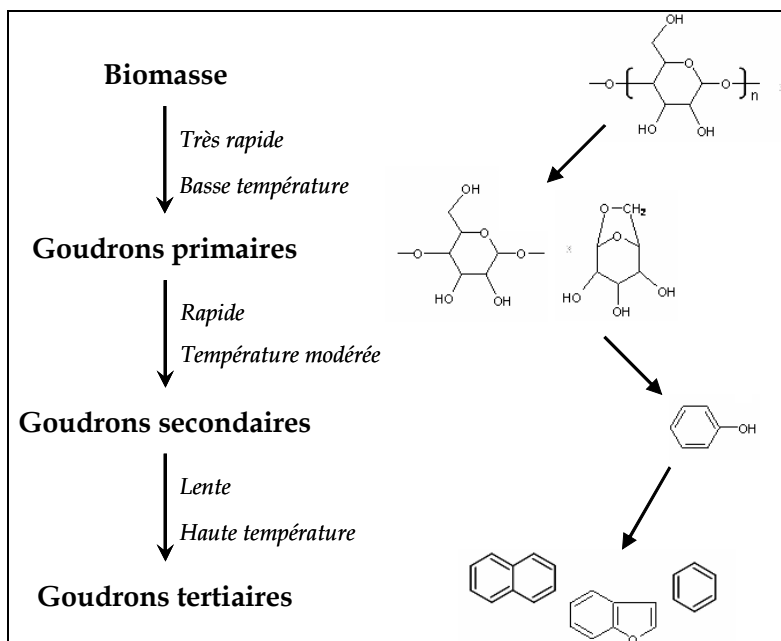


Figure 3-8 : Formation des goudrons selon la classification de Milne et Evans [MIL1998]

- Classification en 5 groupes

Le groupe de travail dans lequel fait partie le centre de recherche en énergie des Pays Bas [ECN2007] prend en compte la solubilité et la capacité à condenser des composés plutôt que leur réactivité. Ils utilisent ainsi cinq groupes de composés :

- Classe 1 : les goudrons indécélables par chromatographie phase gaz ; ce sont des composés très lourds ;
- Classe 2 : les composés hétérocycliques qui contiennent un hétéro atome ; ce sont souvent des composés solubles dans l'eau : pyridine, phénol, quinoline...
- Classe 3 : les aromatiques légers à un seul cycle : toluène, styrène, éthyl-benzène...
- Classe 4 : les composés polyaromatiques légers : composés à deux ou trois cycles, ils condensent à de fortes concentrations à des températures intermédiaires : indène, naphthalène, phénanthrène...
- Classe 5 : les composés polyaromatiques lourds ayant plus de trois cycles. Ils condensent à des températures basses et à de très faibles concentrations : pyrène, fluoranthrène, benzo(k)fluoranthrène...

- Classification en 6 groupes

Corella et al. [COR1998] divisent les goudrons en six groupes qui séparent les aromatiques substitués des aromatiques condensés :

- le benzène ;
- les autres composés à un cycle,
- le naphthalène,

- les autres composés à deux cycles,
- les composés à trois et quatre cycles,
- les composés phénoliques.

3.4.2 Formation des goudrons

Selon Milne et Evans [MIL1998], la formation des goudrons commence à faible température lors de la dégradation de la biomasse. En effet, les liaisons des molécules de lignine et de cellulose sont cassées, formant de grosses molécules appelées les goudrons primaires (cf. Figure 3-8). Par la suite ces goudrons primaires peuvent être transformés en goudrons secondaires à des températures moyennes. Enfin, à haute température ces goudrons se transforment en goudrons tertiaires.

Par ailleurs, Elliot [MIL1998] a développé un schéma sur la transformation des goudrons formés à chaque température. Ce schéma est présenté sur la Figure 3-9.

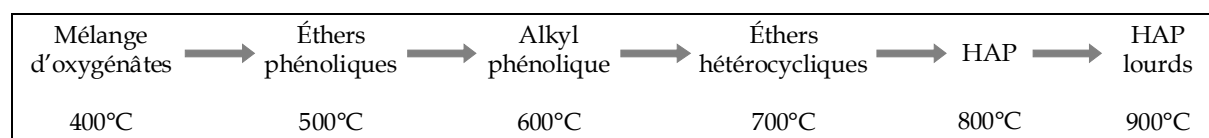


Figure 3-9 : Schéma de la formation des goudrons

Par ailleurs, une étude d'Evans donne la composition des goudrons à l'aide des trois classes primaire, secondaire et tertiaire, de Milne et Evans [MIL1998] en fonction de la température. Il montre que les composés primaires et tertiaires (condensés) ne sont jamais présents en même temps. En effet, les composés primaires disparaissent vers 800°C avant la formation des composés tertiaires condensés. Par ailleurs, les composés secondaires chevauchent les domaines des composés primaires et tertiaires commençant à 500°C et se terminant à 1000°C avec un maximum à 750°C. En ce qui concerne les composés tertiaires alkylés, ils sont formés à partir de 650°C et passent par un maximum à 900°C.

3.4.3 Problèmes liés aux goudrons : condensation

Les goudrons sont des composés entraînant des problèmes pour la bonne marche du procédé de gazéification et également des procédés en aval. En effet, les goudrons se condensent facilement. Tout d'abord au sein du procédé de gazéification les goudrons se condensent sur les points froids et cela induit des problèmes d'usure et de corrosion des installations et une moins bonne efficacité des échanges thermiques. Par ailleurs, les goudrons peuvent former du coke par cokage ou des suies par polymérisation. Tous ces dépôts sont à l'origine non seulement de colmatage des canalisations ou des installations mais également de la désactivation des catalyseurs. Par ailleurs, les goudrons sont susceptibles de former des aérosols quand la température décroît. Pour connaître la température à maintenir en sortie de procédé pour ne pas avoir de condensation des goudrons, un site Internet a été créé par ECN [ECN2007] qui donne le point de rosée pour une composition en goudrons donnée.

D'autre part, pour être utilisable, le gaz de sortie de gazéifieur doit suivre des spécifications strictes. Le Tableau 3-15 donne ces spécifications pour différentes applications.

Tableau 3-15 : Concentration en goudrons tolérée pour chaque application [SWI2004] & [BAU2006]

Application	Concentration en goudrons
Moteur à combustion	30 -500 mg.Nm ⁻³
Turbines à gaz	0,05 ppm à 5 mg.Nm ⁻³
Compresseurs	50 à 500 mg.Nm ⁻³
Piles à combustible : MCFC	0,5 % vol pour les aromatiques
Gaz de synthèse	0,02 mg.Nm ⁻³ en particules solides 0,1 mg.Nm ⁻³ en goudrons

3.4.4 Analyse des goudrons

La complexité des goudrons implique également des difficultés pour leur prélèvement et pour leur analyse. Pour pouvoir comparer les résultats trouvés dans chaque équipe, il faut définir une méthode de prélèvement et d'analyse commune. Différentes méthodes peuvent être utilisées, les références [SOY2006] et [GUE2007] font état de toutes les méthodes. Le Tableau 3-16 tiré de [SOY2006] donne un aperçu des différentes possibilités.

Tableau 3-16 : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des goudrons [SOY2006]

Méthode	Avantages	Inconvénients
PID	Mesure rapide en continue Mesure pouvant être quantitative couplée à une méthode permettant de connaître la composition de l'analyte Mesure non destructive	- Possibilité de condensation au niveau du filtre - Limitation en température (60 à 70°C maxi) - Connaissance de la teneur de chaque espèce - Connaissance des facteurs de réponse des composés - Étalonnage - Le gaz à analyser ne doit pas contenir d'eau et de poussières - Mesure des gaz dont le potentiel d'ionisation est supérieur à 11 eV
SPA	Extraction sélective Rendement d'extraction	- Température maxi : 200°C - Compétition d'adsorption entre composants liée à l'utilisation d'une phase solide pour l'extraction - Durée de la mesure : 1 à 3 échantillons par minute. Il faut compter 15 min avec la désorption
SPME	Plus rapide que la SPA car ne nécessite pas d'élution (thermo désorption) et de pompe. Étalonnage dépend des conditions opératoires Simplicité de mise en œuvre Coût faible Limite de détection (de l'ordre du ng.m ⁻³) Extrapolation possible (à partir de τ ₅ %)	- Température maxi : 200 -250°C - Caractère sélectif lié au choix de l'adsorbant mais la fibre PDMS ⁴ permet une solubilisation des espèces (absence de compétition d'adsorption) et ainsi une absorption des molécules - Influence du mode d'extraction (statique ou dynamique) sur l'extraction des COV

⁴ Polydimethylsiloxane

Méthode	Avantages	Inconvénients
GC/MS	Faible quantité d'échantillon Détection de traces Haute sélectivité Chromatographie adaptée aux COV Mesure sélective Mesure quantitative et qualitative Limite de détection de l'ordre du ppb	- Nombreux calibrages pour avoir une mesure quantitative - Les molécules dont la masse molaire est importante (>400g/mol) ne peuvent pas être détectées - Mesure longue - Méthode lourde (sauf quadripôle) - Calibration fréquente - Appareillage onéreux - 20 % des composés goudronneux ne peuvent pas être détectés. - Limitation en température - Répétabilité faible d'où mesure peu quantitative - Ne mesure pas les gaz réactifs et instables
Piégeage à froid : méthode gravimétrique	Mesure quantitative (masse totale de goudrons) pour les espèces dont la masse molaire est supérieure à 200 g/mol	- Temps d'intégration - Précision balance - Méthode adaptée à des échantillons contenant peu de COV et beaucoup de goudrons dit « lourds », de manière générale > 3 cycles aromatiques - Nécessite de prélever d'importante quantité d'échantillon (>50 mg)

Dans les paragraphes suivants, les méthodes utilisées dans cette étude sont expliquées brièvement.

3.4.4.1 Piégeage à froid : le protocole de ECN 2002

Ce protocole décrit par Van Paasen [VAN2002] donne un ensemble de procédures de mesure des particules et polluants organiques produits lors de la gazéification de la biomasse. Ces recommandations sont utilisables pour différents types de gazéificateurs et pour des conditions opératoires comprises entre 0 à 900°C et 0,6 à 60 bars. Le domaine de concentration mesurable annoncé est compris entre 1 mg/Nm³ et 300 g/Nm³, pour des débits de 0,1 à 0,6 Nm³.h⁻¹. Le prélèvement est effectué à l'aide d'un train de quatre modules représentés sur la Figure 3-10.

Les quatre modules correspondent au préconditionnement du gaz, à la collecte des particules puis des goudrons et enfin à la mesure du volume de gaz échantillonné.

- Le module 1 est un module de préconditionnement qui refroidit les gaz pour obtenir une température de 300 à 350°C et diminue la pression.
- Le module 2 correspond à la séparation et à la collecte des particules dans un filtre chauffé pour maintenir la même température.
- Le module 3 comprend trois sous-modules : le premier est un condenseur où le gaz est refroidi. L'eau et certains goudrons sont recueillis à une température d'environ 20°C. Dans le deuxième sous-module, le gaz passe par une série d'au moins trois barboteurs contenant chacun 50 mL de solvant (isopropanol) et dont la température est maintenue à 20°C puis de -15 à -20°C. Les goudrons et COV sont piégés dans ce deuxième sous-module. Le troisième sous-module est un

adsorbent dont le but est de collecter les composés organiques volatils résiduels. Ce sous-module n'est pas nécessaire lorsque le nombre de barboteurs est suffisant et que des températures et des solvants appropriés sont utilisés.

- Le module 4 est un module mesurant le volume de gaz débité : il comprend une pompe, un rotamètre, un débitmètre et des indicateurs de température et de pression.

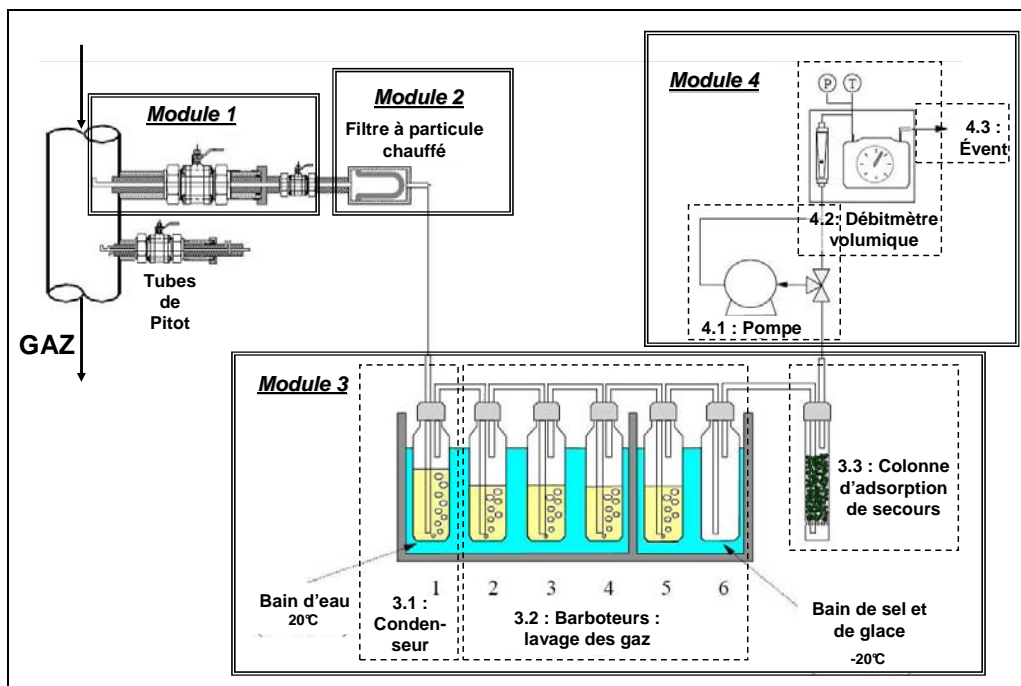


Figure 3-10 : Schéma de la méthode d'échantillonnage des goudrons par le protocole européen [VAN2002]

Cette méthode est une méthode discontinue qui doit être intégrée sur un temps assez long (30 min à 1 heure). À la suite de l'échantillonnage, les solutions obtenues peuvent subir deux types d'analyses :

- L'analyse gravimétrique : Cette analyse consiste à recueillir la totalité des goudrons d'une part des barboteurs et d'autre part du filtre à particules du module 2 par extraction à l'aide du solvant isopropanol ; puis le solvant est évaporé à l'aide d'un rota-vapeur et enfin, la masse de goudrons totale est obtenue par pesée.
- L'analyse chimique des goudrons dans le solvant par GC/MS ou GC/FID.

3.4.4.2 La méthode SPA (Solid Phase Adsorption) [BRAG1997]

Pour réduire le temps de prélèvement et de séparation, une méthode très efficace basée sur l'adsorption en phase solide sur une phase aminée a été conçue. Cette méthode convient au piégeage des goudrons s'étendant du benzène (C₆) au coronène (C₂₄).

La méthode SPA a été développée par différents laboratoires : ([BRAG1997], [DEV2005-1]). Cette méthode est considérée comme quantitative car elle donne la répartition en différents composés. Elle consiste à piéger des goudrons au sein d'une fibre en faisant passer un débit précis à travers celui-ci. Après

l'échantillonnage, un solvant, le dichlorométhane ou l'acétone par exemple, est utilisé pour la désorption des composés puis cette solution est envoyée en chromatographie gazeuse. Le prélèvement se fait pendant environ 1 min pour un débit de gaz de 100 ml/min.

Il est également possible d'assurer une désorption des goudrons par surchauffage de la fibre en utilisant des fibres résistantes à des températures plus élevées : charbons actifs, adsorbants carbonés adsorbants inorganiques et/ou polymères organiques... (cf. [GUE2007]).

3.4.4.3 La méthode SPME (Solid Phase Micro Extraction)

La dernière méthode étudiée est la Micro Extraction à Phase Solide (SPME). C'est une méthode d'extraction sans solvant qui combine l'échantillonnage, l'extraction, la concentration et l'introduction de l'échantillon dans le chromatographe en une seule étape.

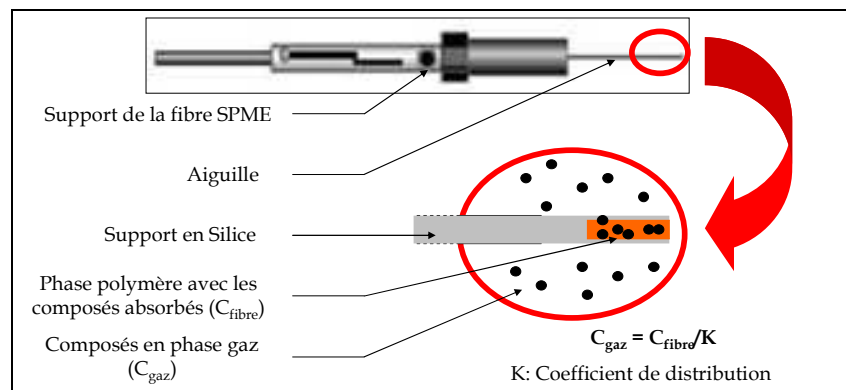


Figure 3-11 : Schéma d'une fibre SPME et de son support [BRO2007]

Le choix de la fibre dépend du poids moléculaire et de la polarité des analytes étudiés et du système analytique utilisé. Dans l'étude de Guehenneux, [GUEH2005], la fibre retenue est en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) d'une épaisseur de 100 μm . Le schéma de la fibre et de son support est donné sur la Figure 3-11. La fibre est directement introduite soit dans un flux gazeux avec un débit de circulation du gaz (méthode dynamique), soit dans un volume de gaz donné (méthode statique). La désorption des molécules se fait par voie thermique dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse.

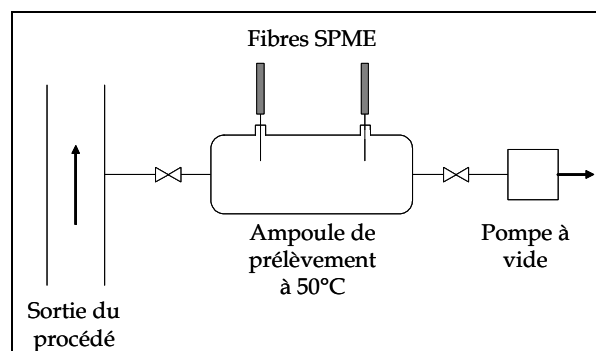


Figure 3-12 : Schéma de l'installation du prélèvement de l'échantillon pour la SPME

La Figure 3-12 présente l'installation pour le prélèvement SPME décrit par Comte [BRO2007], prélèvement statique en sortie du four tournant ou du RTGP. L'ampoule de prélèvement est mise sous vide. Ensuite les gaz sont aspirés du procédé à l'ampoule jusqu'à la pression atmosphérique et enfin, l'ampoule est isolée et les fibres SPME sont exposées à l'échantillon pendant une heure à une température stabilisée à 50°C, cette température étant un compromis entre sensibilité et temps de prélèvement. À la suite de ce prélèvement, la fibre est directement présentée dans l'injecteur à 250°C afin que les composés extraits soient thermiquement désorbés dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse. La limite de détection des goudrons pour cette méthode a été évaluée à 0,1 mg/m³ (cf. [BRO2007]). L'utilisation de cette méthode d'échantillonnage demande certaines précautions et notamment, le suivi et le respect de la température d'échantillonnage, le respect du temps pour atteindre l'équilibre et la bonne conservation de l'échantillon.

3.4.5 Élimination des goudrons

3.4.5.1 Classifications des procédés

L'élimination des goudrons peut être classée en deux types : l'élimination chimique, qui comprend le reformage et craquage thermique ainsi que catalytique, et l'élimination physique. Par ailleurs, les méthodes d'élimination des goudrons sont séparées en méthodes primaires et méthodes secondaires :

- La méthode primaire agit directement sur l'étape de gazéification en ajoutant un catalyseur au sein du lit et en modifiant les paramètres de la gazéification ;
- Les méthodes secondaires sont celles qui utilisent une seconde étape, réacteur ou piège physique pour diminuer la quantité de goudrons dans le flux gazeux.

Ces deux types de méthodes sont bien détaillés par Devi dans [DEV2003] et repris par Swierczynski [SWI2004]. Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur les catalyseurs pour comprendre les phénomènes se déroulant lors de la conversion des gaz de pyrolyse sur le résidu carboné. Le reformage et craquage seront développés dans le paragraphe 3.4.7.1 traitant des réactions de dégradation des goudrons.

3.4.5.2 Les catalyseurs

Il existe deux sortes de catalyseurs : les catalyseurs primaires, qui sont directement en contact avec la biomasse lors de la gazéification, et les catalyseurs secondaires qui sont placés dans un réacteur indépendant de la gazéification et ainsi avec des conditions opératoires différentes de la gazéification.

Trois types de catalyseurs sont connus.

- Les métaux alcalins

Les catalyseurs alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sont des catalyseurs primaires ou secondaires. Le potassium et, dans une moindre mesure, le sodium se trouvent dans la biomasse mais ils peuvent être ajoutés à la biomasse directement par imprégnation humide ou par mélange à sec. Par ailleurs, ces catalyseurs peuvent être utilisés sous forme de carbonates ou sur un support d'un autre matériau, par exemple l'alumine.

- Les oxydes non métalliques

Ces catalyseurs sont utilisés comme catalyseurs primaires dans la plupart des cas. Dans cette catégorie, nous trouvons les oxydes de calcium et de magnésium ainsi que le calcaire et particulièrement les dolomites et les olivines décrites dans les paragraphes suivants.

- Les Dolomites

Les dolomites sont très intéressantes car peu coûteuses. Elles possèdent une bonne activité pour le traitement des goudrons. Les dolomites peuvent être utilisées comme catalyseur primaire ou dans un réacteur secondaire.

La formule chimique des dolomites est la suivante : $MgCO_3CaCO_3$. Leur composition change avec leur origine géographique (voir Tableau 3-17) mais elles contiennent en général 30 % en masse de CaO, 21 % en masse de MgO et 45 % de CO_2 . Elles contiennent également des traces de minéraux tels que SiO_2 , Fe_2O_3 et Al_2O_3 . L'aire spécifique change également avec l'origine.

Tableau 3-17 : Composition massique de différentes dolomites [ORI1997]

Origine du catalyseur	Norte (Bueras, Cantabria)	Chilches (PenaNegra, Castellon)	Malaga (Coin)	Sevilla (Gilena)
CaO	32,2	29,7-31,3	30,6	30,5
MgO	18,7	17,5-19,0	21,2	21,5
Fe_2O_3	0,12	0,74-0,80	0,01	0,01
CO_2	45,5	47,4	47,3	47,2
Al_2O_3	0,06	1,19	0,40	0,60
MnO	0,09	0,04	n.d.	n.d.
Na_2O	0,01	0,05	n.d.	n.d.
K_2O	0,01	0,24	n.d.	n.d.
SiO_2	3,3	3,2	n.d.	n.d.

Les dolomites ont une activité supérieure lorsqu'elles ont été calcinées préalablement car cette calcination permet la réduction des carbonates et l'élimination du CO_2 . Certains auteurs démontrent une activité dix fois plus grande des dolomites calcinées par rapport aux dolomites brutes.

Delgado et al. [DEL1997] ont étudié l'activité des dolomites par rapport aux oxydes de magnésium et de calcium (voir Tableau 3-18). L'ordre de l'activité est le suivant : dolomites > oxyde de magnésium > oxyde de calcium.

Tableau 3-18 : Les propriétés physiques et chimiques de différents minéraux utilisés [DEL1997]

Origine du catalyseur	Dolomite (Cantabrie, Espagne)	Calcite (Saragosse, Espagne)	Magnésite (Navarre, Espagne)
Composition massique (%)			
CaO	30,9	53,0	0,7
MgO	20,9	0,6	47,1
CO_2	45,4	41,9	52,0
SiO_2	1,7	2,7	
Fe_2O_3	0,5	0,8	
Al_2O_3	0,6	1,0	

Origine du catalyseur	Dolomite (Cantabrie, Espagne)	Calcite (Saragosse, Espagne)	Magnésite (Navarre, Espagne)
ρ_{lit} (g/cm ³)			
Avant calcination	1,57	1,51	1,69
Calciné	0,90	0,89	0,83
$\rho_{particule}$ (g/cm ³)			
Avant calcination	2,76	2,91	3,31
Calciné	1,35	1,75	1,58
Surface BET (m ² /g)			
Avant calcination	0,2	0,1	0,1
Calciné	11,2	5,4	9,5

L'inconvénient de l'utilisation des dolomites est la faible résistance à l'attrition ce qui a pour conséquence l'attrition des particules dans le lit, en particulier lors de l'utilisation d'un lit fluidisé, ce qui produit des fines indésirables. Par ailleurs, la teneur en méthane reste inchangée et les aromatiques tels que le benzène et le naphthalène ne sont pas complètement reformés. Ainsi, les dolomites sont également utilisées pour la destruction des HAP lourds avant un réacteur de catalyseurs à base de nickel en particulier.

- L'olivine

L'olivine est une alternative aux dolomites car sa résistance à l'attrition est semblable à celle du sable. Cependant, son activité est inférieure à celle des dolomites. Sa formule générale est ((Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄) avec une valeur de x proches de 0,1 pour la plupart des olivines. Pour exemple, le Tableau 3-19 donne l'analyse élémentaire de l'olivine naturelle utilisée par Courson [COU2000].

Tableau 3-19 : Composition élémentaire de l'olivine [COU2000]

Élément	Mg	Si	Fe	Ni	Ca	Al	Cr
% massique	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08

- Les catalyseurs à base de Nickel

De nombreux catalyseurs à base de nickel sont accessibles dans le commerce car ils sont reconnus pour leur activité vis-à-vis du reformage du méthane et des naphtas. De tels catalyseurs sont actifs non seulement pour la destruction des goudrons mais également pour la conversion du méthane, pour la modification du rapport H₂/CO par catalyse de la réaction de gaz à l'eau ainsi que pour la destruction des produits azotés tels que l'ammoniaque. La limitation de l'utilisation des catalyseurs à base de Nickel est la désactivation assez rapide par dépôt de coke sur le catalyseur. Par conséquent, ces catalyseurs sont utilisés en tant que catalyseurs secondaires. Dans certains cas le nickel est utilisé après un lit de dolomites pour diminuer au maximum la teneur en goudrons et ainsi éviter la désactivation trop rapide.

La publication de Abu el Rub [ABU2004] donne un aperçu de toutes les catégories de catalyseurs et des études menées sur chacune d'elles. Le Tableau 3-20 tiré de cette publication est un résumé des différentes catégories, des avantages et inconvénients de chacune d'entre elles.

Tableau 3-20 : Résumé des avantages et inconvénients de chaque type de catalyseur [ABU2004]

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
Roches calcinées : - Calcaire - Magnésite - Dolomites	- Bon marché et abondant - Atteint de haute conversion des goudrons ~95 % conversion avec les dolomites - Souvent utilisé comme lit de garde pour les catalyseurs onéreux - Les plus courants pour l'élimination des goudrons	- Matériaux fragiles et rapidement érodés par les lits fluidisés
Olivine	- Bon marché - Haute résistance à l'attrition	- Activité catalytique plus faible que les dolomites
Minéraux des argiles : - kaolins - montmorillonite	- Bon marché et abondant - Peu de problème de disponibilité	- Activité catalytique plus faible que les dolomites - Beaucoup de minéraux d'argile ne supportent pas les hautes températures (800-850°C) utiles à l'élimination des goudrons (perte de la structure des pores)
Minerais de fer : - oxyde ferrique - oxyde ferreux - carbonate de fer	- Bon marché et abondant	- Rapidement désactivés en l'absence d'hydrogène - Activité catalytique plus faible que les dolomites
Résidu carboné	- Bon marché - Production naturelle dans le gazéifieur - Conversion des goudrons élevée, comparable aux dolomites	- Consommation à cause des réactions de gazéification
Catalyseurs de FCC : zéolites	- Relativement peu coûteux mais moins bon marché que les précédents - Davantage de connaissance à son sujet à partir des expériences sur des unités de FCC	- Désactivation rapide par le coke - Activité catalytique plus faible que la dolomite
Catalyseurs à base de métaux alcalins	- Production naturelle dans le gazéifieur - Réduit les problèmes de manipulation des cendres	- Agglomération de particules à haute température - Activité catalytique plus faible que les dolomites
Alumine activée	- Conversion des goudrons élevée, comparable aux dolomites	- Désactivation rapide par le coke
Catalyseurs à base de métaux de transition : Ni	- Permet d'atteindre l'élimination complète des goudrons à 900°C - Augmente la part d'hydrogène - Catalyseurs à base de Ni sont 8 à 10 fois plus actifs que les dolomites	- Rapide désactivation à cause des sulfures et des hautes teneurs en goudrons - Relativement cher

On notera que le résidu carboné peut être utilisé comme catalyseur avec une efficacité comparable aux dolomites. De plus l'inconvénient cité, à savoir sa consommation par gazéification, apparaît comme un avantage dans notre cas puisque cette gazéification permet de valoriser le carbone du résidu carboné et ainsi d'augmenter le rendement global de transformation de la biomasse en gaz de synthèse. Le traitement haute température des gaz de pyrolyse sera ainsi effectué sur lit de résidu carboné.

3.4.6 Composition des goudrons

3.4.6.1 Littérature

La composition des goudrons est fonction de différents paramètres :

- le procédé de transformation de la biomasse utilisé ;
- le niveau de température et la vitesse de chauffe utilisés ;
- la nature de la biomasse utilisée, c'est-à-dire humidité, composition, taille des particules.

Les travaux de Milne et Evans [MIL1998] fournissent le Tableau 3-21 donnant les composés relevés pour différents procédés.

Tableau 3-21 : Les goudrons issus de pyrolyse rapportés par Milne et Evans [MIL1998]

Pyrolyse flash conventionnelle (450-500°C)	Pyrolyse flash haute température (600-650°C)	Gazéification à la vapeur conventionnelle (700-800°C)	Gazéification à la vapeur haute température (900-1000°C)
Acides Aldéhydes Cétones Furanes Alcools Oxygénâtes Complexes Phénols Gaïacols Syringols Phénols Complexes	Benzènes Phénols Catéchols Naphtalènes Biphényles Phénanthrène Benzofuranes Benzaldéhydes	Naphtalènes Acénaphtylènes Fluorènes Phénanthrènes Benzaldéhydes Phénols Naphthofuranes Benzanthracènes	Naphtalène Acénaphtylène Phénanthrène Fluoranthrène Pyrène Acéphénanthrylène Benzanthracènes Benzopyrènes

Certains résultats de travaux ont été recueillis. Ceux-ci donnent, en fonction des conditions opératoires (cf. Tableau 3-22), la composition des goudrons dans le flux de sortie du gazéifieur.

Tableau 3-22 : Conditions expérimentales des études sur les goudrons

Conditions de l'étude	Agent gazéifiant	Catalyseur	Température	Technologie	Méthode d'analyse
AZN2002	Oxygène ER = 0,24 -0,35	Dolomites	790 à 860°C	Lit fluidisé	SPA
CAB2000	ER = 0,24	-	790 à 820°C	Lit fluidisé	Piégeage à froid avec solvant + SPA
COL2001	NC	NC	NC	NC	NC
KNI2000	H ₂ O	-	788°C à 21 bar 816°C à 8 bar	Gazéifieur pressurisé	Condensation dans différents filtres
MIL1998 (de Sousa)	NC	NC	400°C	Lit fluidisé	Train de condenseur
HAN2008	NC	NC	700, 800 et 900°C	NC	NC

ER Equivalent ratio : rapport massique air/combustible utilisé dans l'expérience sur le rapport massique air/combustible à la stoechiométrie de la combustion

NC Non communiqué

La Figure 3-13 présente les résultats classés par groupes. Ainsi, on distingue que la composition est très différente selon l'étude.

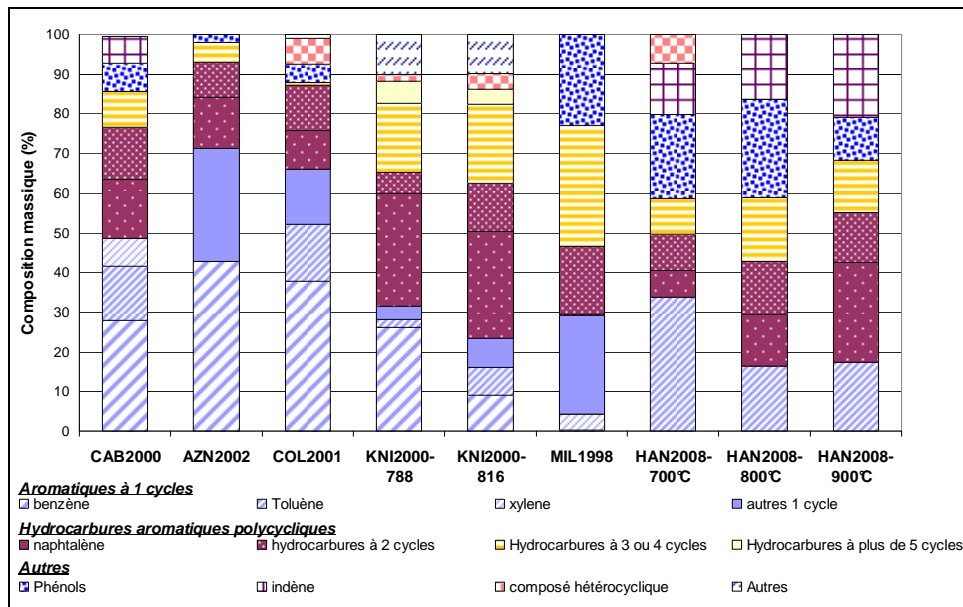


Figure 3-13 : Composition de goudrons issue de la littérature

La majorité des goudrons sont des aromatiques à un ou deux cycles. Par ailleurs, certaines études montrent beaucoup de phénol et d'autres très peu mais il se peut que les phénols aient été intégrés dans le groupe des composés à un cycle. On peut dire qu'en règle générale, les composés étudiés sont le toluène, le benzène, le naphtalène, l'indène et le phénol.

3.4.6.2 Pilote Biocarb

Les résultats ont été obtenus par le protocole de prélèvement exposé au paragraphe 2.2.1.3.2 suivi par des analyses en GC/MS. Ces analyses restent qualitatives, le GC/MS employé ne pouvant pas donner de résultats quantitatifs et les coefficients de partage de chaque composé étant différents et pour la plupart non déterminés.

3.4.6.2.1 Résultats en sortie du four tournant

Les composés obtenus dans les dévésiculeurs sont donnés dans le Tableau 3-23 et ceux obtenus par les pièges froids se trouvent dans le Tableau 3-24. Ces deux tableaux ne rapportent pas exhaustivement l'ensemble des composés, ceux-ci étant trop nombreux, mais les plus récurrents.

Tableau 3-23 : Composés obtenus dans les dévésiculeurs en sortie de four tournant

Groupes	Composés
Composés phénoliques	Phénol Diméthyl-phénol Éthyl-phénol Méthyl-phénol Triméthyl-phénol

Groupes	Composés
	Éthyl méthyl-phénol 1,2-benzènediol Méthyl-1,2-benzènediol
Composés sur une base de C ₅	3-méthyl-1,2-Cyclopentanedione 2-Cyclopenten-1-one 2-Hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one Cyclopentanone
Autres composés oxygénés	1-éthoxy-4-méthyl-benzène 1-éthyl-4-méthoxy-benzène 1-méthoxy-2-méthyl-benzène
Composés hétérocycliques	1-(2-furanyl)-éthanone Pyridine 3-Furaldéhyde 2-Furancarboxaldéhyde 2-Furanméthanol 2-méthyl-benzofuran Butyrolactone 4-méthyl-2-oxo-(1H)-pyrimidine Maltol Niacin

Les aires des pics obtenus dans les échantillons des dévésiculeurs ainsi que le nombre d'apparition de ces différents composés dans les échantillons sont donnés en Annexe E :

- Ainsi sur la Figure E-1, on observe que pour le dévésiculeur n°1 les composés se trouvant le plus fréquemment et à des aires de pics importantes sont le phénol et les phénols substitués. D'autres composés se trouvent plusieurs fois mais à des aires plus faibles ; ce sont des cyclopentenones méthylés.
- Pour le dévésiculeur n°2 (cf. Figure E-2), les composés les plus courants sont les phénols méthylés comme dans le dévésiculeur n°1 mais on voit également de l'acide acétique qui montre une aire de pic très étendue mais n'est présent que dans un des deux échantillons.
- Pour le dévésiculeur de la ligne secours (cf. Figure E-3), un seul échantillon a été utilisé. Les composés ont des aires de pics relativement proches, excepté les phénols et benzenediol qui ressortent ainsi que l'acide acétique. Par ailleurs, on peut noter qu'il existe une bonne part d'hétéroatomes.

Tableau 3-24 : Composés obtenus dans les pièges froids en sortie de four tournant









Groupes	Composés
Composés à un cycle	Benzène De nombreux benzènes substitués (Éthylbenzène, p-Xylène, Styrène, Toluène)
Composés oxygénés	Butoxy-Benzène 2-Naphtalèneol Acide hexadécanoïc Acide tétradécanoïc
Alcanes et alcènes linéaires	Alcènes de C ₉ (1-Nonène) à C ₁₉ (1-Nonadécène) et notamment le 1-tétradécène Alcanes de C ₉ (Nonane) à C ₁₆ (Dodécane) et notamment le n-pentadécane étudié par la suite

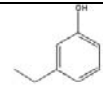
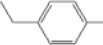

Groupes	Composés
Composés à deux cycles	Biphényle et biphényles substitués 1H-Phénalène Naphtalène et naphtalènes substitués Acénaphène Acénaphthylène Fluoranthène Fluorènes substitués
Composés à 3 et 4 cycles	Anthracène; 2-méthyl-Anthracène Phénanthrène; 3-méthyl-Phénanthrène Pyrène; 1-méthyl-pyrène
Composés à base de C ₅ oxygénés	Ces composés sont nombreux, par exemple : 3-Éthylcyclopent-2-en-1-one; 2,3,4-triméthyl-2-Cyclopenten-1-one ; 2-hydroxy-3-méthyl-2-Cyclopenten-1-one 4,4-Diméthyl-2-cyclopenten-1-one
Composés à base d'indène	Indène 2,3-dihydro-1H-Inden-1-one 2,3-dihydro-1H-Inden-5-ol 2,3-Dihydro-1-méthylindène Indane
Composés hétérocycliques	À base de O : 3-Furaldehyde ; Benzofuran À base de N : Benzèneacétonitrile ; Isoquinoline ; méthyl-Pyrazine ; Pyridine ; Pyrrole
Composés phénoliques	Phénol ; Phénol substitués Benzènediol ; Benzènediol substitué

La plupart des catégories se trouvent dans les deux tableaux, c'est-à-dire les composés phénoliques, les composés en C₅ et les composés hétérocycliques. Par ailleurs, aucun HAP n'est relevé dans les dévésiculeurs, mis à part des composés oxygénés, contrairement aux pièges froids où on trouve en particulier du naphtalène. Les composés trouvés dans les pièges froids et le nombre d'apparition de chacun d'eux sont donnés en Annexe E, Figure E-4 à Figure E-11.

Les composés retrouvés dans les goudrons issus de la pyrolyse par les analyses GC/MS des pièges froids et par les analyses de Guehenneux [GUEH2003] par SPME sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 3-25 : Composés présents lors de la pyrolyse de la paille et du bois

Composé	n° CAS	Formule	Molécule
2-hydroxy-3-méthyl-2-cyclopenten-1-one,	80-71-7	C ₆ H ₈ O ₂	
2-méthyl-phénol,	95-48-7	C ₇ H ₈ O	
2,4-diméthyl-phénol	105-67-9	C ₈ H ₁₀ O	
1,3-diméthyl-benzène	108-38-3	C ₈ H ₁₀	
3-méthyl-phénol	108-39-4	C ₇ H ₈ O	
phénol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	
4-éthyl-phénol	123-07-9	C ₈ H ₁₀ O	
benzofuran	271-89-6	C ₈ H ₆ O	

Composé	n° CAS	Formule	Molécule
3-éthyl-phénol	620-17-7	C ₈ H ₁₀ O	
1-éthyl-4-méthyl-benzène	622-96-8	C ₉ H ₁₂	
2-méthyl-2-cyclopenten-1-one	1120-73-6	C ₆ H ₈ O	

Les composés sont donc principalement des phénols et benzènes mono ou di substitués et des cyclopentenones substitués.

3.4.6.2.2 Résultats en sortie du RTGP

Les composés obtenus dans les échantillons relevés par les pièges froids en sortie de RTGP sont présentés dans le Tableau 3-26.

Tableau 3-26 : Composés majoritaires présents en sortie du RTGP

Groupes	Composés
Composés hétérocycliques	Dibenzofuran Dibutyl phthalate Diéthyl Phthalate
Alcane linéaire	Undécane
Composés à 1 cycle	p-Xylène
Composés à 2 cycles	Naphtalène 2-ethenyl-naphtalène 2-méthyl-naphtalène Acénaphtylène Fluorène
Composés à plus de 3 cycles	Phénanthrène Benzo[k]fluoranthène
Composés Phénoliques	Phénol diméthyl-phénol méthyl-phénol éthyl-phénol Butylated Hydroxytoluène

On retrouve à peu près les mêmes catégories de composés qu'en sortie de four tournant mais les composés sont moins nombreux et les majoritaires sont des catéchols et phénols mono- ou di substitués ainsi que des HAP, en particulier le naphtalène et le phénanthrène. Ainsi, nous retrouvons très peu de linéaires et il ne reste plus de composés en C₅ et très peu de composés à un seul cycle, benzène ou toluène excepté le phénol. Cependant, comme on peut le voir sur le Tableau 3-27, qui donne un aperçu des composés retrouvés dans chaque analyse, le nombre d'analyses est bien inférieur à ceux des pots après le four tournant. Les résultats ne sont pas reproductibles et la plupart des composés trouvés, excepté le naphtalène et les produits oxygénés, ne se trouvent que dans une seule analyse.

Tableau 3-27 : Analyse des pots froids en sortie de RTGP

Date de l'essai	14-janv-05	29-sept-05	29-sept-05	29-sept-05	03-mai-05	03-mai-05	09-nov-06
Échantillon	Pot 3	Pot 3	Pot inox	Pot 1	Pot 3	Condenseur	Pot 3
bis(2-éthylhexyl)-ester d'acide hexanedioic	1,95.10 ⁸						
p-xylène			1,03.10 ⁶				
4-méthyl-phénol,			3,52.10 ⁶				
1-méthoxy-2-propanol		1,37.10 ⁹		1,77.10 ⁷			
3-méthyl-phénol			1,16.10 ⁷				
3,5-diméthyl-phénol			1,79.10 ⁶				
Phénol			6,53.10 ⁶				
2-butoxy-éthanol		1,77.10 ⁸			1,13.10 ⁸		2,81.10 ⁷
Undécane			8,69.10 ⁵				
4-éthyl-phénol			1,22.10 ⁶				
Butylated Hydroxytoluène	2,82.10 ⁵						
Dibenzofurane			7,40.10 ⁵				
1-éthoxy-2-propanol		3,70.10 ⁶					
Benzo[k]fluoranthène	2,40.10 ⁷						
Acénaphylène			4,66.10 ⁶				
Propylène glycol							4,61.10 ⁷
2,6-diméthyl-phénol			2,63.10 ⁶				
Alcool isopropyl		2,62.10 ⁸				1,07.10 ⁹	
1-Propanol						2,54.10 ⁷	
2-Butanol						5,20.10 ⁷	
2-éthényl-naphtalène			2,80.10 ⁶				
Diéthyl phthalate			1,44.10 ⁶				
Dibutyl phthalate							2,84.10 ⁸
Phénanthrène			1,18.10 ⁷				
Fluorène			2,00.10 ⁶				
Naphtalène	3,60.10 ⁵		2,26.10 ⁷	4,65.10 ⁶			2,98.10 ⁷
2-méthyl-naphtalène			2,39.10 ⁶				
2-méthyl-phénol			5,37.10 ⁶				

Légende

	Pot 1		Pot 3		Pot inox		Condenseur
---	-------	---	-------	---	----------	---	------------

3.4.7 Conversion des goudrons

3.4.7.1 Les réactions de dégradation des goudrons

Les réactions de conversion des goudrons sont données dans le Tableau 3-28. Les produits peuvent être du CO, CO₂, H₂, H₂O ou du CH₄.

Tableau 3-28 : Réactions de conversion et/ou dégradation d'un hydrocarbure de composition (C_xH_y)

Vaporeformage	$C_x H_y + x H_2 O \rightarrow x CO + (x + y/2) H_2$	[R TAR-1]
	$C_x H_y + 2x H_2 O \rightarrow x CO_2 + (2x + y/2) H_2$	[R TAR-2]
Vapodésalkylation	$C_{x_1} H_{y_1} + (x_1 - x_2) H_2 O \rightarrow C_{x_2} H_{y_2} + (x_1 - x_2) CO + \left((x_1 - x_2) + \frac{y_1 - y_2}{2} \right) H_2$	[R TAR-3]
	$C_{x_1} H_{y_1} + 2(x_1 - x_2) H_2 O \rightarrow C_{x_2} H_{y_2} + (x_1 - x_2) CO_2 + \left(2(x_1 - x_2) + \frac{y_1 - y_2}{2} \right) H_2$	[R TAR-4]

Hydrocraquage	$C_x H_y + (2x - y/2) H_2 \rightarrow x CH_4$	[R TAR-5]
Reformage par CO ₂	$C_x H_y + x CO_2 \rightarrow 2x CO + y/2 H_2$	[R TAR-6]
	$C_x H_y + (y/2 + x) CO_2 \rightarrow (y/2 + 2x) CO + y/2 H_2O$	[R TAR-7]
Craquage thermique	$n C_{x_1} H_{y_1} \rightarrow n \frac{x_1}{x_2} C_{x_2} H_{y_2} + \left(ny_1 - n \frac{x_1}{x_2} y_2 \right) / 2 H_2$	[R TAR-8]
Formation de carbone	$C_x H_y \rightarrow x C + y/2 H_2$	[R TAR-9]

Par ailleurs, les goudrons peuvent produire d'autres goudrons mais ces réactions seront détaillées dans le paragraphe 3.4.7.3.

3.4.7.2 Étude thermodynamique

Deux études thermodynamiques ont été effectuées sur le benzène et sur le naphthalène. La Figure 3-14 présente les énergies de Gibbs pour les réactions de transformation du benzène en fonction de la température et la Figure 3-15 pour les réactions de dégradation du naphthalène.

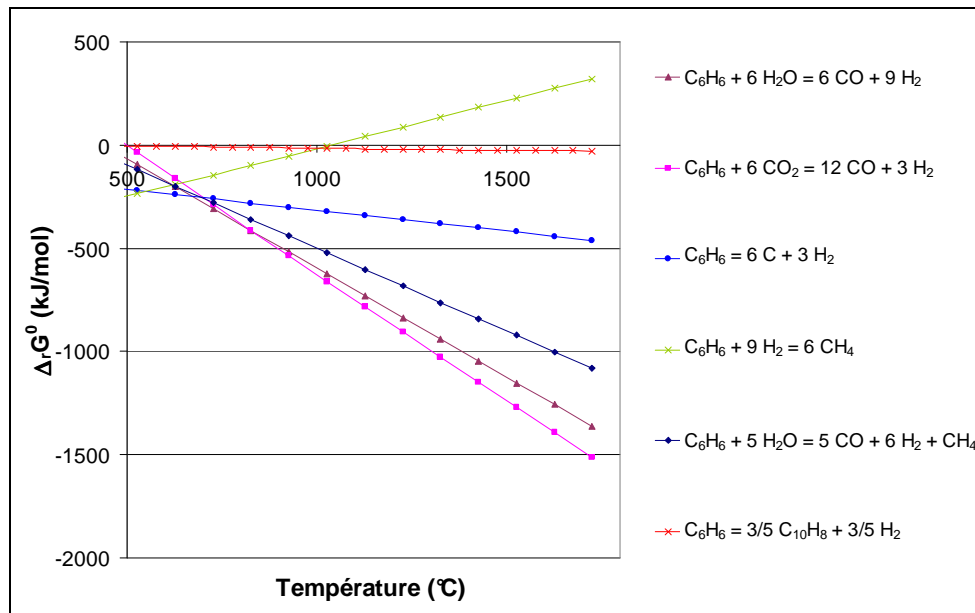


Figure 3-14 : Énergie de Gibbs des réactions de dégradation du benzène en fonction de la température

Thermodynamiquement, toutes les réactions de dégradation du benzène sont favorisées à des températures supérieures à 300°C, exceptée l'hydrocraquage du benzène qui produit du méthane et dont l'énergie de Gibbs est positive à partir de 750°C. Par ailleurs, la réaction de déshydrogénation donnant du naphthalène possède une énergie de Gibbs très proche de zéro par rapport aux autres réactions sur quasiment la totalité du domaine de température. Les réactions de reformage, que ce soit à sec ou par la vapeur d'eau, sont les plus favorables.

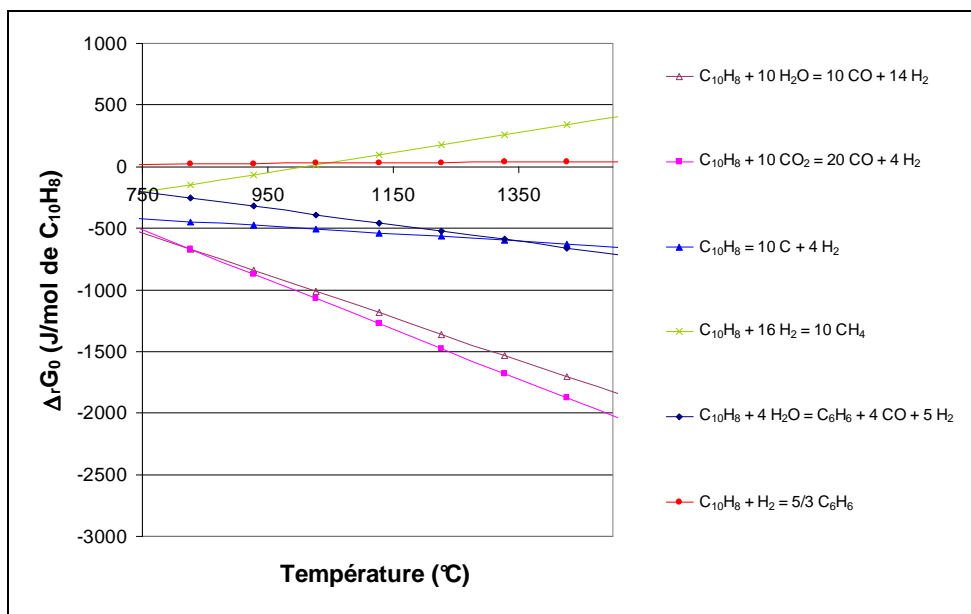


Figure 3-15 : Énergie de Gibbs des réactions de dégradation du naphthalène en fonction de la température

Toutes les courbes des énergies de Gibbs en fonction de la température des réactions de dégradation du naphthalène ont la même forme que dans le cas du benzène. C'est-à-dire les réactions les plus favorables thermodynamiquement sont les réactions de reformage à sec et à la vapeur d'eau. Les réactions les plus défavorables sont celles de craquage en carbone et la formation de benzène. Par ailleurs, l'énergie de Gibbs de la réaction d'hydrocraquage produisant du méthane est positive à partir de 1000°C.

3.4.7.3 Les réactions de conversion inter-goudrons

En plus des réactions de dégradation des goudrons, des réactions de recombinaison et de croissance des HAP sont à prendre en compte.

Pour expliquer ce phénomène, trois mécanismes sont utilisés [DIA2004].

- Mécanisme en C₅H₅

Ce mécanisme utilise des radicaux en C₅, le cyclopentadiényle, formés à partir de l'oxydation du benzène ou du phénol, comme il est présenté sur la Figure 3-16. Ensuite, deux espèces cyclopentadiényle peuvent produire du naphthalène.

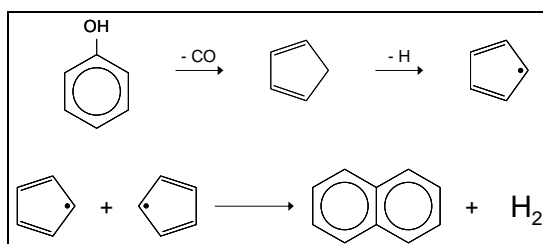


Figure 3-16 : Formation du Naphthalène à partir du phénol [SHAR2003]

De la même manière, un radical cyclopentadiényle peut réagir avec un radical indényle pour former du phénanthrène selon le schéma donné en Figure 3-17.

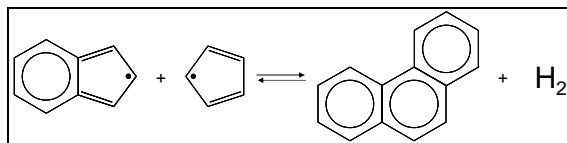


Figure 3-17 : Formation de phénanthrène à partir de l'indène

- Mécanisme HACA

Le mécanisme HACA (Abstraction d'Hydrogène et Addition d'acétylène) est présenté sur la Figure 3-18. Le principe est le suivant : à partir d'un cycle aromatique, une mole d'hydrogène est retirée pour donner un radical puis une mole d'hydrogène est enlevée et un acétylène est ajouté sur le radical. Ces étapes sont répétées de nombreuses fois. Ainsi, à partir du benzène, est formé du naphthalène puis du phénanthrène puis du pyrène etc... Ce mécanisme est également valable pour la croissance des HAP jusqu'à la formation de suies.

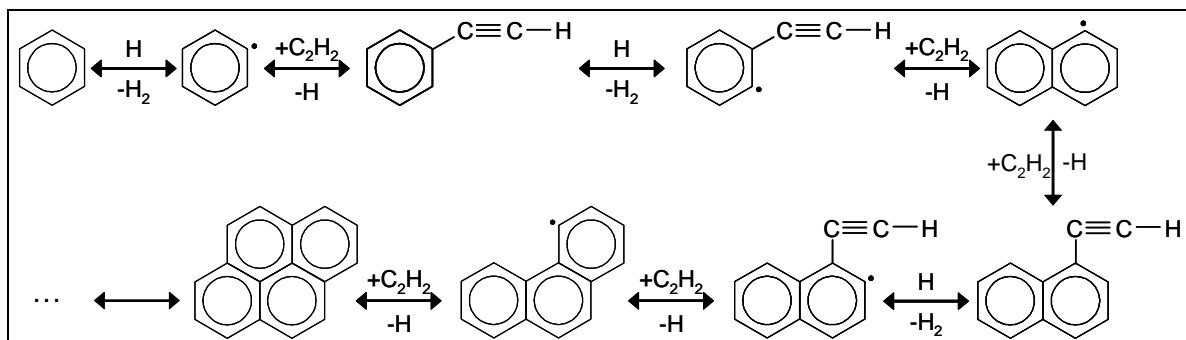


Figure 3-18 : Formation des suies à partir du benzène [WAN1994]

- Addition de deux cycles :

Le dernier mécanisme utilise deux espèces, un benzène et un radical phényle, qui vont réagir entre elles pour donner des composés plus lourds. Par la suite, le composé formé peut réagir avec l'acétylène suivant le mécanisme HACA ou avec un autre composé aromatique par addition. La Figure 3-19 montre la formation du phénanthrène à partir du biphenyl formé par l'addition de deux benzènes.

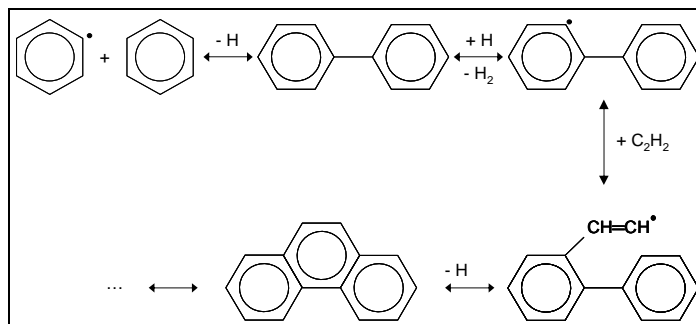


Figure 3-19 : Formation de phénanthrène à partir de benzènes

Un autre mode de croissance des HAP est l'addition d'espèces de C_1 à C_4 sur un cycle aromatique pour former du naphthalène ou de l'indène [DIA2004].

- Formation des suies :

Les suies sont des particules sphériques de type graphite principalement composées de carbone et d'hydrogène. Il existe deux sortes de suies : la suie pyrolytique, qui est formée par la croissance des HAP, et la suie catalytique qui est du graphite et du carbone filamenteux.

Dans notre étude, la suie est pyrolytique. Sa formation est due à plusieurs étapes :

- la formation des HAP par le mécanisme HACA notamment ;
- la nucléation selon laquelle de petites particules sont formées par collision de HAP, cette étape est le passage de l'état gazeux à l'état solide ;
- l'augmentation du volume soit par coagulation pendant laquelle les particules se condensent, soit par la croissance de surface des particules gazeuses s'adsorbant sur la particule ;
- l'agglomération des particules.

3.4.7.4 Les modèles réactionnels de la littérature

La conversion des goudrons d'un point de vue modélisation a surtout été étudiée par Aznar et Corella [AZN2002].

Pour modéliser cette conversion, différents modèles ont été établis se basant sur la classification des goudrons. Ainsi, le modèle le plus simple utilise deux groupes : les goudrons « faciles à détruire » et ceux « difficiles à détruire ». Les modèles les plus complexes utilisent des groupes de composés ou des pseudo-composés reliés entre eux par des réactions de dégradation et de production.

Le premier modèle est un modèle à deux groupes, les goudrons « faciles à détruire » (A_1) et les goudrons « difficiles à détruire » (A_2). La destruction des goudrons peut être représentée sur la Figure 3-20.

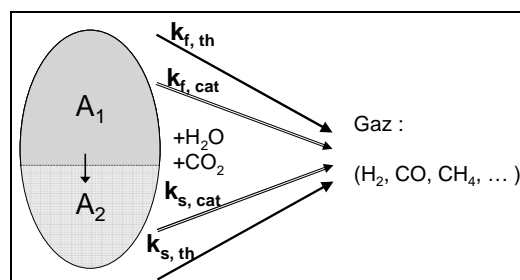


Figure 3-20 : Schéma du modèle à deux groupes

Deux types de conversion des goudrons sont considérés : une conversion thermique et une conversion catalytique. Par ailleurs, les réactions de conversion des goudrons A_2 sont lentes par rapport à la conversion des goudrons A_1 . D'autre part, une flèche représentant des réactions de A_1 à A_2 est indiquée sur le schéma.

Le second modèle proposé par Corella [COR2003] et Aznar [AZN2002] comporte 6 groupes qui sont présentés dans le Tableau 3-29 avec leur contribution dans la phase goudrons et la conversion de ces composés.

Tableau 3-29 : Présentation des six groupes utilisés dans le modèle

Groupe	Composés	Composition massique entre 830 et 850°C	Conversion
I	Benzène	20 à 60 %	- Conversion assez lente - Conversion augmente avec le temps de séjour
II	Autres composés à 1 cycle : toluène, xylènes, indène, indane...	2 à 10 %	- Conversion rapide même sans catalyseur → conversion thermique - Conversion diminue avec le temps de séjour
III	Naphtalène	10 à 20 %	- Conversion assez lente - Conversion augmente avec le temps de séjour
IV	Autres composés à 2 cycles : 1- et 2-méthyl naphtalènes, biphenyl, acénaphène, acénaphylène fluorène ...	1 à 5 %	- Conversion rapide même sans catalyseur → conversion thermique - Conversion augmente avec le temps de séjour
V	Composés à 3 ou 4 cycles : phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzoanthracène...	0 à 5 %	- Conversion rapide mais qui nécessite un catalyseur - Conversion augmente avec le temps de séjour
VI	Composés phénoliques : phénol, crésols, éthylphénol, xylénols...	0 à 0,5 %	- Conversion très facile - Conversion diminue avec le temps de séjour

À partir de ce classement et des observations sur la conversion des différents groupes, un schéma réactionnel a été réalisé. Il est présenté sur la Figure 3-21 et montre que la dégradation des composés est faite par la destruction des cycles un par un. Sur ce schéma, la taille des cercles représente approximativement la composition utilisée par Aznar [AZN2002] et présentée sur la Figure 3-13.

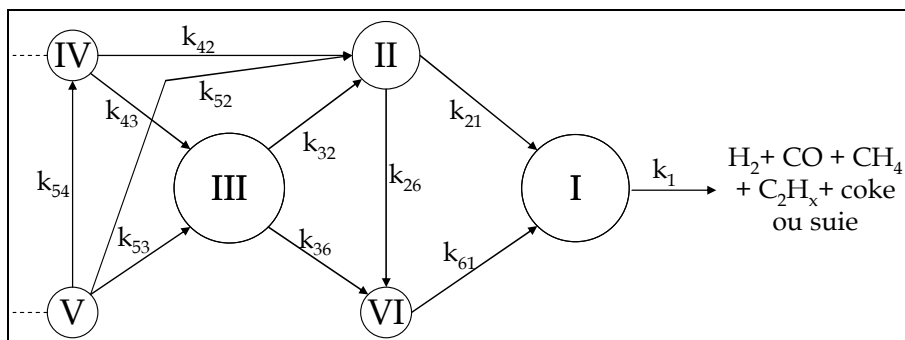


Figure 3-21 : Schéma réactionnel donné par Corella [COR2003]

D'autre part, une étude de Jess [JES1996-1] donne un schéma réactionnel prenant en compte les remarques suivantes relevées expérimentalement :

- Les trois composés principaux de la pyrolyse de biomasse sont le toluène, le benzène et le naphtalène ;

- L'ordre de réactivité est le suivant : toluène >> naphthalène > benzène ;
- Le naphthalène subit trois étapes : hydrogénation en dihydro naphthalène ; réactions menant à l'indène et au toluène ; réactions donnant du benzène. La première étape semble la plus lente. Par ailleurs, il se produit une condensation et ainsi formation de pyrène, de fluoranthrene et de suies ;
- Les produits finaux de la dégradation du benzène sont le méthane et l'éthène et dans une moindre mesure des suies. Les produits de condensation sont le biphenyl, acenaphthene, acenaphthylene fluoranthrene, pyrène et phénanthrène ;
- La conversion du toluène donne du benzène et du méthane.

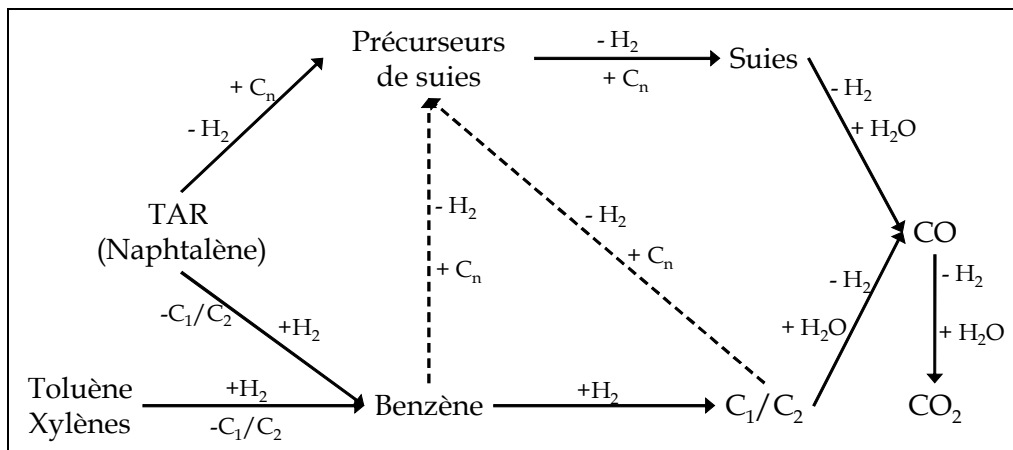


Figure 3-22 : Mécanisme réactionnel donné par Jess [JES1996-1]

D'autre part, certains auteurs ne détaillent les goudrons ni en groupes ni en composés mais utilisent un pseudo constituant ayant une composition moyenne définie sur la totalité des goudrons. Ainsi, Di Blasi [DIB2000] par exemple utilise la formule $CH_{1,522}O_{0,0228}$ pour simuler les goudrons pour la combustion de ce composé. De même Corella [COR2005] utilise des pseudo-constituants tar_1 (produit par la pyrolyse de la biomasse) et tar_2 , $CH_{0,85}O_{0,17}$, produit des réactions secondaires rapides dans le gazéifieur sous atmosphère inerte. Dans cette étude, la présence de l'oxygène à deux niveaux permet d'utiliser également d'autres goudrons tar_{gasif} en présence de l'oxygène primaire, tar_{dol} en présence de dolimites et tar_{ndair} en présence de l'oxygène secondaire. Mais leurs compositions ne sont pas fournies parce qu'elles ne sont pas toujours accessibles, la vitesse de réaction étant trop rapide pour tar_1 par exemple.

3.4.8 Choix des composés modèles

Les constituants intervenant dans la composition des goudrons sont en nombre trop important pour être pris en compte dans leur ensemble dans le schéma réactionnel. Des composés « modèles » ont ainsi été retenus pour représenter les goudrons par rapport aux composés présents en entrée et en sortie du RTGP. C'est le cas du benzène présent en sortie du four tournant, du naphthalène et du phénol présents en sortie du RTGP.


Puis ce premier groupe de constituants « modèles » a été complété afin de prendre également en compte la formation du naphthalène et des suies dans le RTGP en plus de la dégradation des composés. Trois voies sont envisagées pour la formation du naphthalène : la dégradation d'HAP plus lourds, la dégradation du phénol en cyclopentadiènes, qui se recombinent ensuite (Figure 3-16), et l'abstraction d'hydrogènes et l'addition d'acétylènes selon la Figure 3-18 à partir de benzène. Ce dernier mécanisme est également valable pour la croissance des HAP suivie de la formation des suies.


Par ailleurs, des études sur la dégradation de composés nous permettent de connaître les produits de dégradation.

Les molécules proposées dans un second temps sont donc :

- le **naphthalène** : principal composé détecté en sortie de RTGP en phase condensée
- le **toluène** : c'est un composé intermédiaire dans la dégradation du naphthalène pour donner du benzène et dans la formation du naphthalène et de l'indène à partir de benzène. Par ailleurs, le toluène est un traceur en terme de cinétique photochimique ; le ratio toluène / benzène est utilisé pour des études de transferts de masse, le benzène étant plus stable. L'hypothèse d'un état quasi stationnaire pour le toluène peut être faite mais impliquerait qu'il reste du toluène en sortie de réacteur, ce qui n'est pas observé.
- le **benzène** : composé présent en quantité notable en sortie de four tournant, précurseur des HAP et produit de dégradation du naphthalène et du toluène ;
- le **phénol** : composé majoritaire avec le naphthalène en sortie de RTGP ; sa décomposition thermique donne du cyclopentadiène⁵ pouvant produire du naphthalène avec ou sans ajout d'indène.
- L'**indène** correspond au même temps de rétention et au même pic de masse que le phénylpropyne⁶. Par ailleurs, le phénylpropyne est très réactif et précurseur des HAP, il entre dans le mécanisme HACA. Il y a donc trois possibilités : remplacer l'indène dans le mécanisme réactionnel par le phénylpropyne ; ajouter le phénylpropyne au mécanisme ou ne pas le faire apparaître, en supposant qu'il est consommé immédiatement. C'est cette dernière solution qui a été choisie.
- le **phénanthrène** : composé très stable thermiquement, il se trouve en entrée et en sortie du RTGP ;
- Le **pyrène** : molécule plus lourde (4 cycles) susceptible de représenter les suies et de se dégrader en naphthalène.

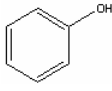

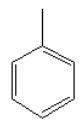
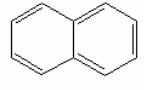
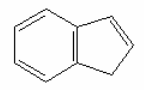
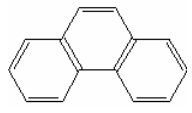
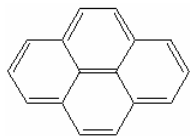
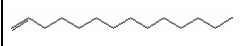
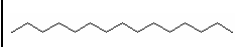
Par ailleurs, la formation de benzène par cyclisation de composés linéaires est envisagée. L'utilité de deux linéaires dans le schéma réactionnel peut ainsi être discutée. De plus, il est nécessaire de garder un alcane et un alcène pour introduire la formation d'alcanes par hydrogénation d'alcènes qui doivent donc apparaître

⁵ Cyclopentadiène : 

⁶ Phénylpropyne ou phénylacétylène : 

tous deux dans le schéma réactionnel. En ce qui concerne l'alcane, le **n-pentadécane** est choisi, il se retrouve en plus grande quantité dans les analyses SPME. De même le **1-tétradécène** est choisi comme représentant des alcènes pour les mêmes raisons.

Tableau 3-30 : Composés « modèles » retenus pour la représentation des goudrons

Composé	Formule	Formule développée	Précurseurs	Remarque	Produits de dégradation	Entrée RTGP	Sortie RTGP
Phénol	C ₆ H ₆ O			- Composé majoritaire à la sortie du four tournant et en sortie de RTGP	- Cyclopentadiène → naphthalène → HAP → Suies - CO + H ₂ + CH ₄ + C	X	X
Benzène	C ₆ H ₆		Dégradation du Naphthalène et toluène Cyclisation de 1-tétradécène et n-pentadécane	- Composé communément utilisé en gazéification - Présent après le four tournant	- CO + H ₂ + CH ₄ + C - Par HACA : précurseur des HAP	X	
Toluène	C ₇ H ₈		Produit de dégradation du naphthalène		- Benzène - CO + H ₂ + CH ₄ + C	X	
Naphtalène	C ₁₀ H ₈		Produit de dégradation du phénol, du phénanthrène et du Pyrène Produit par le mécanisme HACA à partir du benzène	- Composé majoritaire dans la phase condensée - Composé très réfractaire - Composé le plus étudié dans la littérature	- Toluène, Benzène, CO + H ₂ + CH ₄ + C - Par HACA : Anthracène et pyrène	X	X
Indène	C ₉ H ₈			- Présent avant le RTGP	- Phénanthrène en présence d'un cyclopentadiène	X	
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀		Produit par le mécanisme HACA à partir du naphthalène	- Molécules plus lourdes susceptibles de représenter les suies ou de se dégrader en naphthalène	- Naphtalène	X	X
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀		Produit par le mécanisme HACA à partir du phénanthrène			X	X
1-tétradécène	C ₁₄ H ₂₈			- Molécules linéaires détectées par la méthode SPME	- Benzène par cyclisation	X	
n-pentadécane	C ₁₅ H ₃₂					X	

Ceci nous a conduits à retenir 9 composés « modèles » pour la représentation des goudrons : 1-tétradécène, n-pentadécane, benzène, toluène, phénol, naphthalène, indène, phénanthrène et pyrène.

Ces constituants sont récapitulés dans le Tableau 3-30. Leur présence en entrée et en sortie du RTGP est signalée par une « x ».

À partir des composés choisis et des réactions les reliant, le schéma réactionnel donné en Figure 3-23 peut être proposé.

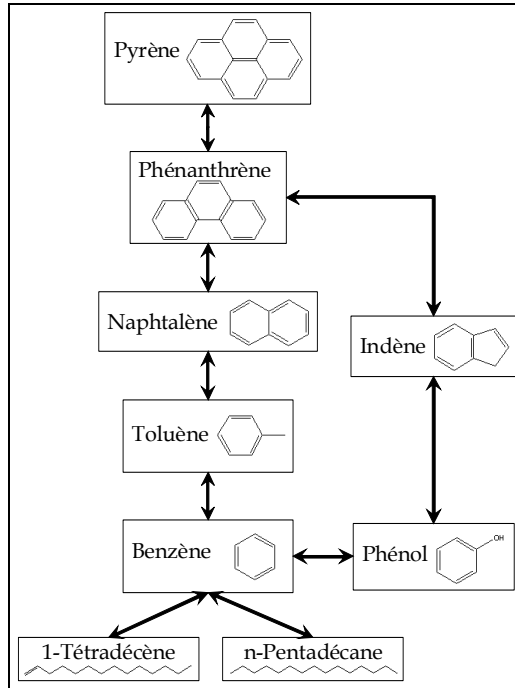
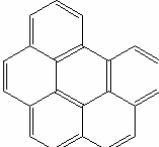


Figure 3-23 : Schéma réactionnel simplifié proposé pour la conversion des composés modèles

Ces composés ont été comparés à ceux retenus par l'ECN (Energy research Centre of the Netherlands) [ECN2007] qui donne six composés de référence pour calculer le point de rosée (Tableau 3-31). Ce site fait apparaître la nécessité de prendre en compte 34 composés pour avoir une meilleure approximation du point de rosée.

Tableau 3-31 : Composés « modèles » retenus par l'ECN pour le calcul de point de rosée

Composé	Formule	Nombre de cycles	Formule développée
Phénol	C_6H_6O	1	Tableau 3-30
Toluène	C_7H_8	1	Tableau 3-30
Naphtalène	$C_{10}H_8$	2	Tableau 3-30
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$	3	Tableau 3-30
Pyrène	$C_{16}H_{10}$	4	Tableau 3-30
Benzo(g,h,i)pérylène	$C_{22}H_{12}$	6	

En comparant les deux tableaux, il apparaît que les composés sont similaires à deux exceptions près :

- le benzo(g,h,i)pérylène : aucun composé à six cycles benzéniques n'a été retenu dans notre cas ;

- nous avons ajouté des composés linéaires : le 1-tétradécène et le n-pentadécane en quantité importante en sortie de four tournant

Notons toutefois que les composés « ECN » ont été retenus par rapport à un objectif de représentation du point de rosée. Ce critère de sélection est ainsi très différent de celui retenu pour notre étude : la réactivité.

Par ailleurs, Milne et Evans [MIL1998] rapporte une étude dont les composés tertiaires aromatiques sont le benzène, naphthalène, phénanthrène, pyrène et les composés tertiaires alkyl aromatiques sont le toluène, l'indène et le phénol. Dans ce cas également, nous avons ajouté les composés linéaires, 1-tétradécène et n-pentadécane qui semblent plutôt spécifiques à notre étude.

3.4.9 Conclusions sur la définition des goudrons

Les goudrons ont été définis par 9 composés modèles : 1-tétradécène, n-pentadécane, benzène, toluène, phénol, naphthalène, indène, phénanthrène et le pyrène. Ces neuf composés modèles ont été reliés par un schéma réactionnel simplifié qu'il conviendra de valider. Les réactions de dégradation de ces neuf composés modèles sont données dans le tableau en Annexe F. Ces réactions sont bien trop nombreuses pour être toutes prises en compte et seule une réaction globale de dégradation peut raisonnablement être envisagée au niveau modélisation.

3.5 CONCLUSIONS

À travers ce chapitre, le système matériel mis en jeu dans le RTGP a été défini en terme de composés et sa réactivité a été étudiée. Ce système matériel est constitué de trois sous systèmes : le gaz, les goudrons et le résidu carboné.

En ce qui concerne le gaz, il est défini par sa composition en N_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , et H_2O . Le résidu carboné est quant à lui représenté d'une manière simple par du carbone. L'analyse de ce système (Gaz + C) montre qu'il peut être caractérisé par trois réactions chimiques indépendantes. Les trois réactions chimiques retenues sont : la réaction de craquage du méthane [R CH4-1] et les deux réactions de reformage du résidu carboné par la vapeur d'eau [R CHAR-1] et à sec [R CHAR-2]. La réaction de gaz à l'eau [R WGS-1] n'est qu'une combinaison linéaire de ces deux dernières réactions. Bien évidemment, comme le montre l'analyse bibliographique, de nombreuses autres réactions chimiques peuvent avoir lieu dans ce système. Cependant son comportement global peut être modélisé par le schéma réactionnel simplifié proposé.

Le troisième groupe étudié est l'ensemble goudrons. Après une étude approfondie et sur la base de résultats expérimentaux et de recherches bibliographiques, 9 composés modèles ont été sélectionnés pour caractériser les goudrons. Ces 9 composés modèles sont : le naphthalène, le benzène, l'indène, le 1-tétradécène et le n-pentadécane ainsi que le phénanthrène et le pyrène et enfin le phénol. Par ailleurs, les différentes méthodes d'analyse des goudrons ont été décrites et les réactions de dégradation et de conversion ont été étudiées. Enfin le résidu carboné apparaît comme ayant un effet catalytique sur la dégradation de goudrons. Il servira ainsi de lit fixe dans le RTGP.

*CHAPITRE 4 : PREMIÈRE APPROCHE DE
MODÉLISATION DU RÉACTEUR ET DES
CINÉTIQUES DE RÉACTION*

Chapitre 4. PREMIÈRE APPROCHE DE MODÉLISATION DU RÉACTEUR ET DES CINÉTIQUES DE RÉACTION

4.1 MODÈLE DU RTGP

4.1.1 Définition du système

Le RTGP est un réacteur à lit fixe de résidu carboné. Il est représenté sur la Figure 4-1.

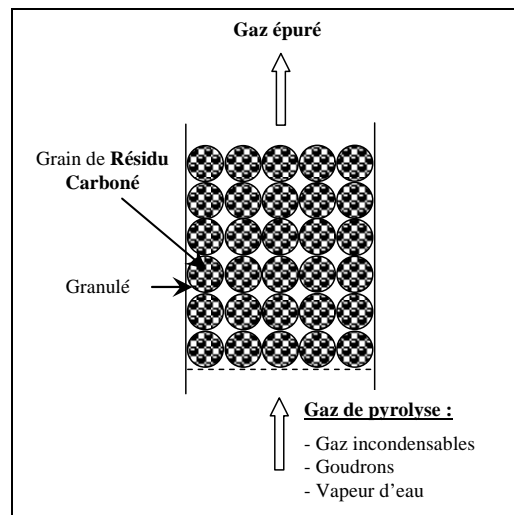


Figure 4-1 : Représentation du réacteur RTGP

4.1.1.1 Le système matériel

Le système matériel a été analysé dans le Chapitre 3. Rappelons ici les trois groupes de composés qui ont été définis :

- Les gaz :

Les gaz sont constitués de vapeur d'eau et d'incondensables : CO ; CO₂ ; H₂ ; CH₄. et N₂ ;

- Les goudrons

Les goudrons sont décrits par des composés modèles. Les neuf composés « modèles » qui ont été retenus sont : benzène, toluène, phénol, indène, naphthalène, phénanthrène, pyrène, 1-tétradécène et le n-pentadécane.

La phase gazeuse est le siège de nombreuses réactions chimiques entre espèces gazeuses : vapo-reformage et reformage à sec du méthane et des goudrons et réaction de gaz à l'eau. Dans ces réactions, de type Gaz → Gaz, le méthane et les goudrons jouent le rôle de réactifs. Par contre, du fait de l'équilibre instantané de la réaction de gaz à l'eau, l'eau et le dioxyde de carbone ne sont des réactifs que vis à vis des réactions de vapo-reformage et reformage à sec et l'hydrogène et le monoxyde de carbone, les produits de ces réactions de dégradation.

- Les solides : le résidu carboné et la suie

Le résidu carboné est défini dans le modèle comme du carbone.

Quant à la suie elle correspond non seulement au dépôt de carbone formé par les réactions gaz → solide (craquage du méthane et des goudrons) mais également par le dépôt sur le lit d'HAP lourds. Ce second type de suie n'est pas pris en compte. La suie est donc, comme le résidu carboné, assimilé à du carbone. Au niveau du modèle, c'est le carbone qui se gazéifie suivant des réactions du type Gaz + Solide → Gaz et il n'y a donc pas de réelle distinction entre résidu carboné et suies.

4.1.1.2 Le réacteur

Le RTGP est un réacteur à lit fixe à solide consommable. Le lit reste en contact avec la paroi et ne se tasse pas, sa hauteur est donc supposée constante. Par contre sa masse évolue au cours du temps du fait de la consommation du résidu carboné et de la formation de suies, ces deux matières étant assimilées à du carbone. Pour modéliser le RTGP, il a été choisi un écoulement de type piston-dispersion pour la phase gazeuse représenté par une succession de réacteurs parfaitement mélangés. Pour représenter le solide, une succession de réacteurs batch alimentés est utilisée. Le RTGP est donc divisé en n tranches de hauteur Δz dans lesquelles sont présents un système « gaz » et un système « solide » reliés par des transferts de matière.

Le système représentant une tranche est présenté sur la Figure 4-2.

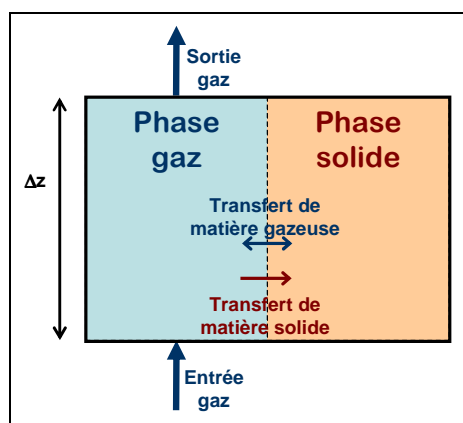


Figure 4-2 : Schéma d'une tranche du système

Il y a donc des transferts de matière entre les phases solide et gaz. Par contre seul le système gaz possède des transferts de matière avec les tranches inférieures et supérieures. L'enchaînement de ces tranches dans le temps est représenté sur la Figure 4-3.

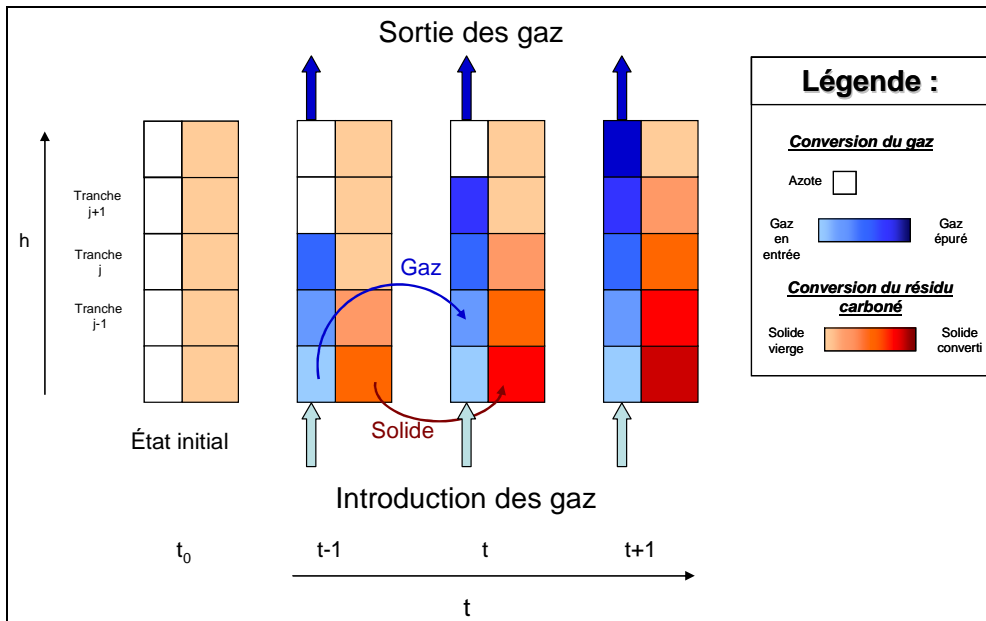


Figure 4-3 : Enchaînement des tranches en fonction du temps

Ainsi, initialement, le gaz présent dans les systèmes gaz est de l'azote et le réactif solide est identique dans chaque système solide. Par la suite, à chaque temps t , le système solide correspond au solide de la même tranche ayant réagi entre $t-1$ et t . Par contre, le système gaz évolue de tranche en tranche.

4.1.2 Mise en équations du modèle

4.1.2.1 Les hypothèses du modèle

Les hypothèses considérées pour l'écriture du modèle sont les suivantes :

- Pour le gaz, un écoulement axial de type piston-dispersion est choisi et la dispersion radiale est négligée.
- Le gaz est supposé en état quasi stationnaire au sein du solide.
- Le modèle hétérogène sera utilisé, il prend en compte les deux phases, gaz et solide séparément.
- Les grains de résidu carboné sont pris comme isothermes, ceux-ci étant mis en température avant l'essai.
- Le volume d'une tranche est considéré constant : la consommation du solide entraîne une diminution de son volume rectifié par la porosité pour considérer la hauteur des tranches constante.

- La réactivité du résidu carboné sera prise constante au cours du temps, c'est-à-dire qu'il est supposé que les différentes transformations du solide ainsi que le dépôt de suies au cours d'un essai n'ont pas d'influence d'une part sur la réactivité du solide vis-à-vis de la gazéification et d'autre part sur son pouvoir catalytique vis-à-vis des réactions en phase gaz.

4.1.2.2 Phase gaz

La Figure 4-4 présente le système « gaz » sur une tranche. Il prend en compte en entrée le gaz venant de la tranche j-1, G_{j-1} , et en sortie le gaz sortant G_j . Par ailleurs, il faut faire apparaître l'échange de matière avec le système « solide » : d'une part le flux $N_{G \rightarrow S}$, qui correspond aux composés gazeux qui transfèrent de la phase gaz vers la phase solide pour réagir avec le solide, et d'autre part le flux $N_{S \rightarrow G}$ qui correspond aux gaz produits lors des réactions Gaz + Solide \rightarrow Gaz qui transfèrent de la phase solide vers la phase gaz.

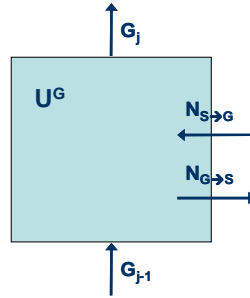


Figure 4-4 : Schéma du système « gaz »

- Bilan matière global sur la phase gaz (BMG_G)

Le bilan matière global prend en compte : les transferts avec le système solide ; la génération de gaz par les réactions chimiques en phase gaz, qui sont de deux types cinétiques et équilibrées; les entrées et sorties de gaz sur la tranche :

$$\{\text{Accumulation}\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Transfert entre} \\ \text{phases solide et gaz} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Réactions} \\ \text{équilibrées} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Réactions contrôlées} \\ \text{par la cinétique} \end{array} \right\} + \{\text{Entrée} - \text{Sortie}\} \quad [4-1]$$

$$\frac{dU_j^G}{dt} = N_j^G + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^G \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^G \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + G_{j-1} - G_j$$

Avec :

$$v_{re}^G = \sum_{i=1}^{n_g} v_{re}^i \quad [4-2]$$

$$v_{rc}^G = \sum_{i=1}^{n_g} v_{rc}^i \quad [4-3]$$

et

$$N^G = N_{S \rightarrow G}^G - N_{G \rightarrow S}^G \quad [4-4]$$

- Bilans matière partiels (BMP_{G_i})

De la même manière, nous pouvons écrire les bilans matière partiels sur chaque constituant présent en phase gazeuse :

$$\left\{ \text{Accumulation} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Transfert entre} \\ \text{phases solide et gaz} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Réactions} \\ \text{équilibrées} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Réactions contrôlées} \\ \text{par la cinétique} \end{array} \right\} + \left\{ \text{Entrée - Sortie} \right\}$$

$$\frac{dy_j^i U_j^G}{dt} = N_j^i + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + y_{j-1}^i \cdot G_{j-1} - y_j^i \cdot G_j \quad [4-5]$$

- Transferts vers la phase gaz

Les transferts de gaz du système « Solide » au système « Gaz » sont calculés au niveau du système « Solide » car ils résultent des réactions de gazéification décrites au sein du système solide. Les réactifs gazeux des réactions de gazéification transfèrent de la phase gaz vers la phase solide et les produits de ces mêmes réactions transfèrent de la phase solide vers la phase gaz. Ces flux résultent des réactions de type Gaz + Solide → Gaz et sont calculés par les expressions suivantes :

Avec :

$$N_j^G = \sum_{i=1}^{n_g} N_j^i \quad [4-6]$$

et

$$N_j^i = \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j \quad [4-7]$$

4.1.2.3 Phase solide

La représentation du système « solide » est schématisée sur la Figure 4-5. La phase solide est constituée du résidu carboné et des suies, tous deux assimilés à du carbone. Le système solide correspond à un batch uniquement alimenté par le flux de carbone formé par les réactions ayant lieu au sein de la phase gazeuse.

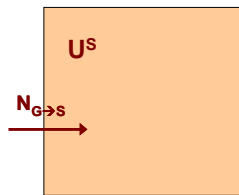


Figure 4-5 : Schéma du système « solide »

- Bilan matière sur la phase solide (BMG_S)

Le bilan matière global sur le solide comprend la part de solide transféré du système « gaz » au système « solide » du fait des réactions de craquage et la consommation du solide par les réactions de gazéification :

$$\begin{aligned} \{\text{Accumulation}\} &= \left\{ \begin{array}{c} \text{Transfert du} \\ \text{carbone} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Génération} \\ \text{réactions de gazéification} \end{array} \right\} \\ \frac{dU_j^S}{dt} &= N_j^S + \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j \end{aligned} \quad [4-8]$$

Avec :

$$v_{rs}^S = \sum_{i=1}^{n_s} v_{rs}^i \quad [4-9]$$

- Transfert du carbone de la phase gaz vers la phase solide

Le flux de transfert du carbone de la phase gaz vers la phase solide correspond à la quantité de carbone produite dans le système « gaz » par les réactions équilibrées et cinétiques ayant lieu dans la phase gaz :

$$N^S = \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j \quad [4-10]$$

Notons que ce flux est calculé au niveau du système gaz, puisqu'il fait intervenir des réactions chimiques se déroulant en phase gaz.

4.1.2.4 Couplage des deux systèmes

Le couplage des deux systèmes « gaz » et « solide » est effectué grâce aux transferts de matière induits par les réactions hétérogènes de consommation de solide (gazéification) et par les réactions en phase gaz formant du solide (craquage des gaz).

Les bilans matière pour les gaz s'écrivent donc :

$$\text{BM}_{Gj} : \quad \frac{dU_j^G}{dt} = \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^G \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^G \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^G \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + G_{j-1} - G_j \quad [4-11]$$

$$\text{BMP}_{Gi} : \quad \frac{dy_j^i U_j^G}{dt} = \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + G_{i,j-1}^i - G_{i,j}^i \quad [4-12]$$

De même le bilan matière sur le solide s'écrit :

$$\text{BM}_{Gj} : \quad \frac{dU_j^S}{dt} = \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j \quad [4-13]$$

4.1.2.5 Équations constitutives

Par ailleurs, d'autres grandeurs sont à définir au sein du modèle :

- Le taux de vide du lit qui est variable et lié au volume occupé par le solide et par le gaz :

$$\varepsilon_j = \frac{U_j^G \cdot v_j^G}{S \cdot \Delta z} \quad [4-14]$$

- Le volume total d'une tranche :

$$V_j = S \cdot \Delta z = V_j^S + V_j^G = U_j^S \cdot v_j^S + U_j^G \cdot v_j^G \quad [4-15]$$

- Le volume molaire de la phase gaz est une fonction connue de la température, la pression et la composition des phases, à savoir :

$$v_j^G - mv^G(T_j, P_j, y_j) = 0 \quad [4-16]$$

- Le volume molaire de la phase solide est une fonction connue de la température, à savoir :

$$v_j^S - mv^S(T_j) = 0 \quad [4-17]$$

où mv^G et mv^S représentent les modèles utilisés pour calculer ces propriétés. Les valeurs de ces grandeurs sont ainsi obtenues par appel à un serveur de propriétés, tel que Simulis Thermodynamics, et leurs expressions dépendent des hypothèses formulées. Ainsi, si la phase vapeur est assimilée à un gaz parfait, le modèle $mv^G(T_j, P_j, y)$ se ramène simplement à :

$$v_j^G - \frac{RT_j}{P_j} = 0 \quad [4-18]$$

- La pression de la tranche :

$$\Delta P_j = (P_j - P_{j-1}) \quad [4-19]$$

où la perte de charge ΔP est calculée suivant une corrélation notée $m\Delta P(T_j, y_j, \epsilon_j, U_j^G)$, calculée selon la loi de Darcy, [4-20], en régime laminaire ou selon la loi d'Ergun, [4-22], en régime laminaire ou turbulent.

Loi de Darcy
$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = \frac{Q \cdot \eta}{B} \quad [4-20]$$

Loi d'Ergun
$$\frac{\Delta P}{\Delta z} = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \frac{\eta \cdot Q}{d_p} + 1,75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \frac{\rho \cdot Q}{d_p} \quad [4-21]$$

La perte de charge sera prise égale à zéro selon une première approximation.

4.1.2.6 Les réactions

Selon le tableau récapitulatif des réactions en Annexe D et Annexe F et l'étude faite au Chapitre 3, nous allons prendre en compte trois types de réactions dans le modèle :

- Gaz → Gaz :

Ces réactions ont lieu dans la phase gaz et donnent uniquement des produits gazeux. Parmi ces réactions, nous distinguons deux types. Le premier correspond au cas où l'équilibre chimique est supposé atteint. C'est le cas de la réaction de gaz à l'eau [R WGS-1] :



Dans le second cas, l'avancement de la réaction suit une loi cinétique. C'est le cas des réactions de reformage du méthane et des goudrons.

- Réactions « instantanément équilibrées » :

Dans le cas d'une réaction instantanément équilibrée, l'avancement de la réaction re , noté $\xi_{e, re}^G$, évolue le long de la côte z du RTGP en fonction des conditions de température, pression et composition. Le terme $\left(\frac{d\xi_{e, re}^G}{dt}\right)_j$ désigne ainsi la vitesse de déplacement de l'équilibre chimique sur la tranche j . Il est déterminé implicitement par la relation d'équilibre chimique suivante, écrite ici en formulant l'hypothèse des gaz parfaits, la pression étant proche de la pression atmosphérique :

$$K_{re, j} = \prod_{i=1}^{n_g} (P_j^i)^{\nu_{re}^i} \quad [4-22]$$

où $K_{re, j}$, la constante d'équilibre, est uniquement fonction de la température et est calculée par un modèle :

$$K_{re, j} = mK_{re}(T_j) \quad [4-23]$$

- Réactions « contrôlées par la cinétique » :

Pour les réactions contrôlées par la cinétique, chaque terme de vitesse d'avancement $\left(\frac{d\xi_{c, rc}^G}{dt}\right)_j$ est calculé de manière explicite à partir de la connaissance de la vitesse de la réaction. La plupart des réactions en phase gazeuse peuvent être catalysées par le résidu carboné. La forme de l'équation de calcul de la vitesse d'avancement dépend ainsi du type de la réaction, catalysée ou non par le résidu carboné.

Pour une réaction catalysée la cinétique dépend de la masse de catalyseur. Nous pouvons écrire l'expression [4-24] avec la vitesse de réaction $r_{c, rc}$ en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$.

$$\left(\frac{d\xi_{c, rc}^G}{dt}\right)_j = r_{c, rc}(T_j, P_j, y_j) \cdot m_{\text{cata}} \quad [4-24]$$

Dans notre étude, le catalyseur étant le résidu carboné, la masse de catalyseur sera donnée par l'expression [4-25] :

$$m_{\text{cata}} = U_j^S \cdot M^S \quad [4-25]$$

Pour les réactions non catalytiques, c 'est le volume de la phase gazeuse qui intervient dans l'expression de la vitesse d'avancement [4-26]. Dans ce cas, la vitesse de réaction $r_{c, rc}$ est en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\left(\frac{d\xi_{c, rc}^G}{dt}\right)_j = r_{c, rc}(T_j, P_j, y_j) \cdot U_j^G \cdot V_j^G \quad [4-26]$$

Les vitesses de réactions sont calculées à partir de lois cinétiques qui seront présentées dans la suite du chapitre.

- Gaz → Gaz + Solide :

Ces réactions sont les réactions de craquage du méthane et des goudrons. Elles ont lieu dans la phase gaz et forment de l'hydrogène et des suies, ces dernières étant assimilées à du carbone. Elles induisent un transfert de matière vers la phase solide.

Les vitesses d'avancement des réactions sont de la même forme que celles des réactions gaz → gaz contrôlées par la cinétique.

- Gaz + Solide → Gaz :

Ces réactions correspondent aux réactions de gazéification du résidu carboné. Elles ont lieu au sein de la phase solide et donnent des produits gazeux, le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Elles induisent un transfert des réactifs gazeux vers la phase solide et un transfert des produits vers la phase gazeuse.

La vitesse d'avancement de ces réactions est calculée par l'expression [4-27] qui fait intervenir la vitesse de réaction $r_{s,rs}$ en s^{-1} et la rétention molaire de la phase solide.

$$\left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j = r_{s,rs}(T_j, P_j, y_j) \cdot U_j^S \quad [4-27]$$

4.1.2.7 Récapitulatif

La totalité des équations utilisées dans le modèle ainsi que les variables sont récapitulées dans le Tableau 4-1.

Certaines variables, les volumes molaires et la perte de charge, n'étant pas des variables différentielles la dimension du système d'équations pourraient être réduite en substituant leur modèle de calcul dans les autres équations.

Tableau 4-1 : Système d'équations pour une tranche j

Nom	Équations	Variables	Dimension
BMG_G Bilan matière gaz	$\sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^G \cdot \frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^G \cdot \frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^G \cdot \frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} + G_{j-1} - G_j - \frac{dU_j^G}{dt} = 0$	G_j	1
VMOLG Volume molaire gaz	$v_j^G - mv^G(T_j, P_j, y_j) = 0$	v_j^G	1
VG Volume du gaz	$U_j^S \cdot v_j^S + U_j^G \cdot v_j^G - S \cdot \Delta z = 0$	U_j^G	1
P Pression	$(P_j - P_{j-1}) - \Delta P_j = 0$	P_j	1
ΔP Perte de charge	$\Delta P_j - m\Delta P_j(T_j, y_j, \varepsilon_j) = 0$	ΔP_j	1
ng BMP_{Gi} Bilan matière partiel gaz sur le composé $i = 1, n_g$	$\sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^i \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + y_{j-1}^i \cdot G_{j-1} - y_j^i \cdot G_j - \frac{d(y_j^i \cdot U_j^G)}{dt} = 0$	y_j	n_g
BMG_S Bilan matière solide	$\sum_{rc=1}^{n_{rc}} v_{rc}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j + \sum_{re=1}^{n_{re}} v_{re}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j + \sum_{rs=1}^{n_{rs}} v_{rs}^S \cdot \left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j - \frac{dU_j^S}{dt} = 0$	U_j^S	1
VMOLS Volume molaire solide	$v_j^S - mv^S(T_j) = 0$	v_j^S	1
ΔV Équation sur le degré de vide	$\varepsilon_j \cdot A \cdot \Delta z - U_j^G \cdot v_j^G = 0$	ε_j	1
n_{re} Ae Vitesse d'avancement de réaction équilibrée re $= 1, n_{re}$	$mK_{re,j}(T_j) - \prod_{i=1}^{n_g} P_j^{i \nu_{i,re}} = 0$	$\left(\frac{d\xi_{e,re}^G}{dt} \right)_j$	n_{re}
n_{rc} Ac Vitesse d'avancement de réaction limitée par la cinétique $rc = 1, n_{rc}$	$\left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j - r_{c,rc}(T_j, P_j, y_j) \cdot U_j^G \cdot v_j^G = 0 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j - r_{c,rc}(T_j, P_j, y_j) \cdot U_j^S \cdot M^S = 0$	$\left(\frac{d\xi_{c,rc}^G}{dt} \right)_j$	n_{rc}
n_{rs} As Vitesse d'avancement de réaction solide/gaz rs $= 1, n_{rs}$	$\left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j - r_s(T_j, P_j, y_j) \cdot U_j^S = 0$	$\left(\frac{d\xi_{s,rs}^S}{dt} \right)_j$	n_{rs}
Somme	$(8 + n_g + n_{re} + n_{rc} + n_{rs})$ équations	$(8 + n_g + n_{re} + n_{rc} + n_{rs})$ variables	

4.2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CINÉTIQUES CHIMIQUES DE RÉACTIONS

4.2.1 Cinétiques des réactions de gazéification du résidu carboné

Différents modèles ont été proposés pour représenter la cinétique de la gazéification du résidu carboné : des modèles les plus simples, les modèles d'ordre n, aux modèles plus complexes, utilisant différents niveaux d'inhibition, une variation de la porosité ou la prise en compte des transferts internes et externes.

La vitesse de gazéification donnée par l'expression [4-28], s'écrit également à l'aide du taux de conversion du solide, X, sous la forme [4-30].

$$r = -\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad [4-28]$$

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad [4-29]$$

$$r = -\frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \quad [4-30]$$

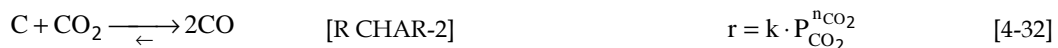
Selon Villermaux [VIL1993], les différentes étapes d'une réaction hétérogène sont les suivantes :

1. Transfert des réactifs du sein de la phase fluide vers la surface extérieure du solide à travers le film gazeux qui l'entoure ;
2. Transfert des réactifs vers le front de réaction par diffusion à l'intérieur des particules ;
3. Adsorption physique et/ou chimique des réactifs sur le solide ;
4. Réaction chimique superficielle pouvant être précédée par une dissociation du réactant ;
5. Désorption des produits formés ;
6. Transfert des produits vers la surface de la particule ;
7. Transfert des produits loin du solide dans le flux gazeux ;

Ainsi des modèles représentent la micro-cinétique ou cinétique des réactions chimique. Ils reposent sur les étapes 3 à 5. D'autres modèles plus complexes prennent en compte les étapes de transfert internes, étapes 2 et 6, et externes, étapes 1 et 7, ce sont des modèles de cinétique physique ou macro-cinétique.

4.2.1.1 Modèle d'ordre n

Dans le cas d'un modèle ne prenant en compte que l'étape de réaction (4), la cinétique peut être obtenue à l'aide d'un modèle d'ordre n, définie par les équations [4-31] et [4-32] respectivement pour la gazéification à la vapeur d'eau et pour la gazéification au dioxyde de carbone :



Les valeurs des constantes cinétiques (facteur pré-exponentiel A et énergie d'activation E_a) et des ordres n trouvées dans la littérature pour la gazéification à la vapeur d'eau sont données dans le Tableau 4-2. Quelque soit le modèle de cinétique, la constante de vitesse k suit une loi d'Arrhenius donnée par l'expression [4-33] :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad [4-33]$$

Tableau 4-2 : Constantes de cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau [R CHAR-1]

Source	Biomasse	Modèle (s ⁻¹)	A	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k (1000°C)	r pour P _{H2O} = 0,1 atm (s ⁻¹)
Nandi [MER2006-1]	Érable	$r = k \cdot P_{H_2O}$	5,55 10 ⁵ s ⁻¹ .atm ⁻¹	177	3,04.10 ⁻² s ⁻¹ .atm ⁻¹	3,04.10 ⁻³
	Pin		1,72 10 ⁵ s ⁻¹ .atm ⁻¹	170	1,82.10 ⁻² s ⁻¹ .atm ⁻¹	1,82.10 ⁻³
Wang [MER2006-1]	Non précisé	$r = k \cdot P_{H_2O}$	1,52 10 ⁴ s ⁻¹ .atm ⁻¹	122	1,50.10 ⁻¹ s ⁻¹ .atm ⁻¹	1,50.10 ⁻²
[HEM1984]	Chêne	$r = k \cdot P_{H_2O}^{0,75}$	1,23 10 ⁷ s ⁻¹ .atm ^{-0,75}	198	9,26.10 ⁻² s ⁻¹ .atm ^{-0,75}	1,65.10 ⁻²
Barrio [BAR2000-1]	Hêtre	$r = k \cdot P_{H_2O}^{0,51}$	1,71 10 ⁷ s ⁻¹ .bar ^{-0,51}	211	3,77.10 ⁻² s ⁻¹ .bar ^{-0,51}	1,16.10 ⁻²
	Bouleau	$r = k \cdot P_{H_2O}^{0,57}$	2,62 10 ⁸ s ⁻¹ .bar ^{-0,57}	237	4,95.10 ⁻² s ⁻¹ .bar ^{-0,57}	1,33.10 ⁻²
Capart [BAR2000-1]	Bois	$r = k \cdot P_{H_2O}$	1,79 10 ³ s ⁻¹ .atm ⁻¹	138	3,90.10 ⁻³ s ⁻¹ .atm ⁻¹	3,90.10 ⁻⁴

De la même manière, le Tableau 4-3 donne les constantes cinétiques et les ordres trouvés dans la littérature pour la gazéification au dioxyde de carbone.

Tableau 4-3 : Constantes de cinétique pour la gazéification de résidu carboné au CO₂ [R CHAR-2]

Source	Biomasse	Modèle (s ⁻¹)	A	Ea (kJ/mol)	k (1000°C)	r pour P _{CO2} = 0,1 atm (s ⁻¹)
Barrio [BAR2000-2]	Bouleau	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,38}$	3,1.10 ⁶ s ⁻¹ .bar ^{-0,38}	215	4,68.10 ⁻³ s ⁻¹ .bar ^{-0,38}	1,95.10 ⁻³
	Épicéa (Risnes et al.)	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,36}$	21,67.10 ⁶ s ⁻¹ .bar ^{-0,36}	220	2,04 10 ⁻² s ⁻¹ .bar ^{-0,36}	8,91.10 ⁻³
Senneca [SEN2007]	Bois	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,64}$	A.P ⁿ =1,1.10 ⁹ s ⁻¹	259,41		k.P ⁿ =2,50.10 ⁻²
	Cosse d'olive	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,50}$	A.P ⁿ =8,0.10 ⁶ s ⁻¹	200,83		k.P ⁿ =4,61.10 ⁻²
	Coquilles de pignon	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,59}$	A.P ⁿ =2,1.10 ⁶ s ⁻¹	213,38		k.P ⁿ =3,70.10 ⁻³
Ollero [OLL2003]	Orujillo (déchet d'olive)	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,375}$	1,62.10 ² s ⁻¹ .bar ^{-0,375}	133,46	5,42 10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,375}	2,29.10 ⁻⁴
	Paille de blé	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,59}$	5,81.10 ⁶ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	205,6	2,13 10 ⁻² s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	5,48.10 ⁻³
	Épicéa	$r = k \cdot P_{CO_2}^{0,36}$	21,12.10 ⁶ s ⁻¹ .bar ^{-0,36}	219,9	2,01 10 ⁻² s ⁻¹ .bar ^{-0,36}	8,77.10 ⁻³

Les énergies d'activation relevées se trouvent entre 122 et 237 kJ/mol pour la gazéification à la vapeur d'eau et entre 201 et 259 kJ/mol pour la gazéification au dioxyde de carbone.

Les constantes de vitesses calculées à 1000°C ne sont pas toutes du même ordre de grandeur. Ces constantes de vitesses n'ayant pas la même unité, nous avons comparé les vitesses de réaction pour une pression partielle de H₂O et CO₂ de 0,10 atm proche de la pression utilisé dans notre procédé. Ainsi, le calcul des vitesses de réaction donne des valeurs comprises entre $2,29 \cdot 10^{-4}$ et $4,61 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour la gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau et entre $3,90 \cdot 10^{-4}$ et $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour la gazéification au dioxyde de carbone. Les vitesses de réaction à 1000°C semblent donc très proches entre les deux réactions de gazéification à la vapeur d'eau, [R CHAR-1], et au dioxyde de carbone, [R CHAR-2], mais les matériaux carbonés présentés ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Seule l'étude de Barrio [BAR2000-1] et [BAR2000-2] donne des cinétiques pour une même biomasse, le bouleau. Les vitesses de réactions sont $1,16 \cdot 10^{-2}$ et $1,95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivement pour la réaction [R CHAR-1] et pour la réaction [R CHAR-2]. Il y a donc un rapport $r_{\text{H}_2\text{O}}/r_{\text{CO}_2}$ égal à 6 entre la vitesse de gazéification à la vapeur d'eau et celle au dioxyde de carbone.

Notre étude se faisant sur la paille de blé la valeur à retenir pour la gazéification au CO₂ est celle de Ollero [OLL2003] sur la paille de blé, $5,48 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est proche des plus élevées avec un ordre de réaction de 0,59. En ce qui concerne, la gazéification à la vapeur d'eau, aucune valeur sur la paille de blé n'a été rapportée. Ainsi, nous choisirons la vitesse de réaction la plus proche de $3,27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, obtenu par l'application du facteur $r_{\text{H}_2\text{O}}/r_{\text{CO}_2}$, trouvé à l'aide de l'étude de Barrio, à la valeur d'Ollero pour la gazéification du résidu carboné au dioxyde de carbone. Les valeurs retenues seront donc celles de Wang, reportées dans [MER2006-1], qui utilise un ordre 1 vis-à-vis de l'eau.

4.2.1.2 Autres modèles

D'autres modèles utilisant les différentes étapes des réactions hétérogènes (cf. 4.2.1), peuvent être utilisés : le modèle de Langmuir-Hinshelwood utilisant les étapes 3 à 5 de la réaction hétérogène, c'est-à-dire l'adsorption des réactifs et la désorption des produits et les modèles de macro-cinétique, intégrant les transferts internes et/ou externes du gaz vers le solide, étapes 1 et 2 puis 6 et 7, le modèle à cœur rétrécissant par exemple. Ces modèles sont détaillés en Annexe G car ils n'ont pas été retenus dans un premier temps car ils nécessitent un optimiseur dans la plupart des cas pour obtenir les cinétiques de réaction qui se trouvent sous des formes plus complexes par rapport au modèle d'ordre n.

4.2.2 Cinétiques des réactions en phase gazeuse

4.2.2.1 Dégradation du méthane

- Craquage :

Pour le craquage du méthane [R CH4-1] un modèle d'ordre n donné par l'expression [4-34] peut être utilisé.

$$[R\ CH4-1] \quad r = k \cdot P_{CH_4}^{n_{CH_4}} \quad [4-34]$$

- Reformage du méthane :

Les réactions de reformage à sec ou en présence de vapeur d'eau sont les suivantes :



En ce qui concerne le reformage du méthane à la vapeur d'eau et au CO₂, un modèle d'ordre n par rapport au méthane, à l'eau et/ou au dioxyde de carbone peut être utilisé :

$$[R\ CH4-2] \quad r = k \cdot [CH_4]^{n_1} \cdot [CO_2]^{n_2} \quad [4-35]$$

$$[R\ CH4-3] \quad r = k \cdot [CH_4]^{n_1} \cdot [H_2O]^{n_2} \quad [4-36]$$

Par ailleurs, Levent [LEV2003] donne une cinétique du reformage à la vapeur par l'approche de Langmuir-Hinshelwood et Hougen-Watson dépendant des constantes d'équilibre de réactions, d'adsorption des espèces et de l'adsorption dissociative de l'eau. Les expressions [4-37] et [4-38] donnent les cinétiques de reformage à la vapeur et au dioxyde de carbone produisant respectivement du CO [R CH4-3] et du CO₂ [R CH4-4].

$$[R\ CH4-3] \quad r = k_1 \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{e1}} \right)}{DEN^2} \quad [4-37]$$

$$[R\ CH4-4] \quad r = k_2 \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_{e2}} \right)}{DEN^2} \quad [4-38]$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad [4-39]$$

Les constantes d'adsorption de chaque espèce ainsi que les constantes d'équilibres utiles à ces calculs sont présentées respectivement dans le Tableau 4-4 et le Tableau 4-5 .

Tableau 4-4 : Constantes d'adsorption des espèces [HOA2005]

Espèce	A (bar ⁻¹)	Ea (kJ/mol)
CH ₄	1,995.10 ⁻³	-36,65
CO	8,11.10 ⁻⁵	-70,23
H ₂	7,05.10 ⁻⁹	-82,55
H ₂ O	1,68.10 ⁴	85,77

Tableau 4-5 : Constantes d'équilibre : K_e = A exp(-Ea/RT) [HOA2005]

Espèce	A (bar ²)	Ea (kJ/mol)
[R CH4-3]	5,75.10 ¹²	-95,6.10 ³
[R CH4-4]	7,24.10 ¹⁰	-179,6.10 ³

Le Tableau 4-6 donne les constantes cinétiques trouvées dans la littérature pour la conversion du méthane par les trois réactions [R CH4-1], [R CH4-3] et [R CH4-4].

Tableau 4-6 : Cinétiques de conversion du méthane

Source	Catalyseur	Réaction	Vitesse de réaction	Constantes de cinétique	k à 1000°C
LEE2004	Noirs de charbon	[R CH4-1]	$r = k \cdot P_{CH_4}$ (mol.min ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹)	$k = 8,43.10^7 \exp(-183.10^3 / RT)$ mol.min ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹ .atm ⁻¹	$4,36.10^{-2}$ mol.s ⁻¹ .kg ⁻¹ .atm ⁻¹
LEE2004	Perles noires	[R CH4-1]	$r = k \cdot P_{CH_4}$ (mol.min ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹)	$k = 2,55.10^6 \exp(-143.10^3 / RT)$ mol.min ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹ .atm ⁻¹	$5,77.10^{-2}$ mol.s ⁻¹ .kg ⁻¹ .atm ⁻¹
MUR2005	Charbons actifs	[R CH4-1]	$r = k \cdot P_{CH_4}^{0,6}$	Ea = 160-201 kJ/mol	-
MUR2005	Noirs de carbone	[R CH4-1]	$r = k \cdot P_{CH_4}^{0,5}$	Ea = 205-236 kJ/mol	-
MUR2005	Sans catalyseur	[R CH4-1]	$r = k \cdot P_{CH_4}^{0,5}$	Ea = 370-433 kJ/mol	-
COR2005	Aucun (pendant gazéification)	[R CH4-3]	$r = k \cdot [CH_4] \cdot [H_2O]$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	$k = 3,1005 \exp(-15000/T)$ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	$2,37.10^{-5}$ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
LEV2003	NiO/Al	[R CH4-3]	$r = k_1 \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{e1}} \right)}{DEN^2}$ (kmol.m ⁻³ .s ⁻¹)	$k_1 = 1,311.10^7 \exp(177,73/RT)$ kmol.m ⁻³ .s ⁻¹ .bar ⁻²	$1,33.10^{-4}$ mol.m ⁻³ .s ⁻¹ .bar ⁻²
HOA2005	Sulfure de nickel sur support alumine gamma	[R CH4-3]	$r = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{e1}} \right)}{DEN^2}$ (mol.kg _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_1 = 1,182.10^{15} \exp(-240,1.10^3 / RT)$ mol/(kg _{cat} .s).bar ^{0,5}	$1,66.10^{-5}$ mol.(kg _{cat} .s) ⁻¹ .bar ^{0,5}
		[R CH4-4]	$r = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3,5}} \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_{e2}} \right)}{DEN^2}$ (mol.kg _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹)		
LEV2003	NiO/Al	[R CH4-4]	$r = k_2 \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_{e2}} \right)}{DEN^2}$ (kmol.m ⁻³ .s ⁻¹)	$k_2 = 9,54.10^3 \exp(128,3/RT)$ kmol.m ⁻³ .s ⁻¹ .bar ⁻²	$9,66$ mol.m ⁻³ .s ⁻¹ .bar ⁻²

Parmi toutes ces valeurs de constantes de vitesse les valeurs qui seraient les plus proches de notre étude sont celles des réactions de craquage du méthane sur un matériau carboné. Les valeurs choisies seront celle de [LEE2004]. Deux catalyseurs sont reportés dans cette référence : les noirs de carbone et les perles noires. Ces deux catalyseurs donnent des vitesses de réaction très proches l'une de l'autre $5,77.10^{-2}$ mol.s⁻¹.kg⁻¹.atm⁻¹ pour les perles de carbone et $4,36.10^{-2}$ mol.s⁻¹.kg⁻¹ pour les noirs de charbon et avec un ordre de réaction vis-à-vis du méthane de 1 pour les deux matériaux. La comparaison avec la dégradation du méthane sur du résidu carboné pourra se faire préférentiellement avec la cinétique obtenue sur les noirs de charbon car l'aire spécifique des perles noires est bien plus élevée (1475 m²/g) que celle du résidu carboné utilisé dans cette étude qui est très faible (~2 m²/g).

D'autre part, l'énergie d'activation donnée par Lee dans [LEE2004] est inférieure à celle donnée par Muradov [MUR2005] pour les noirs de charbon. Par ailleurs, on observe que les valeurs d'énergie

d'activation pour les noirs de carbone sont inférieures à celles obtenues sans catalyseur dans [MUR2005] et ainsi, dans notre étude, sur du résidu carboné, on peut s'attendre à une valeur de l'énergie d'activation supérieure à celle donnée par Lee.

4.2.2.2 Réaction de gaz à l'eau

Le Tableau 4-7 récapitule les expressions des cinétiques trouvées dans la littérature pour la réaction de gaz à l'eau. Cette réaction [R WGS-1] est souvent recensée dans des travaux sur la gazéification de la biomasse comme une réaction instantanément équilibrée. La constante d'équilibre est définie selon l'expression [4-40].

$$K_{eq} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO}} \quad [4-40]$$

Tableau 4-7 : Constantes des cinétiques et d'équilibre pour la réaction de gaz à l'eau durant la gazéification de biomasse

Source	Modèle de cinétique	Constantes d'équilibre et de cinétique	Constantes à 1000°C
[COR2005]	$r = k \left(C_{CO} \cdot C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{K_e} \right) \quad [4-41]$ mol. m ⁻³ .s ⁻¹	- T > 1123°C → équilibre atteint instantanément $K_{eq} = 0,0027 \cdot \exp(-3960 / T)$ - T < 1123°C → équilibre atteint lentement $K_{eq} = 520 \cdot \exp(-7230 / T)$ $k = 10^6 \exp(-6370 / T) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$K_{eq} = 1,78$ $k = 6,72 \cdot 10^3$ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
[LIU2000]	Réaction instantanément équilibrée	$K_{eq} = 0,0367 \cdot \exp(3530 / T)$	$K_e = 5,87 \cdot 10^{-1}$
Gururajan [MER2006-1]	$r = k \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_e} \right) \quad [4-42]$	$K_e = 2,65 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-65,8 \cdot 10^3 / RT)$ $k = 2,78 \cdot \exp(-12,6 \cdot 10^3 / RT)$ m ³ .(mol s) ⁻¹	$K_e = 5,29 \cdot 10^{-5}$ $k = 8,45 \cdot 10^{-1}$ m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
Yoon [DIB2000]	$r = \varepsilon \cdot k \left(c_{CO} \cdot c_{H_2O} - \frac{c_{CO_2} \cdot c_{H_2}}{K_e} \right) \quad [4-43]$ kg.m ⁻³ .s ⁻¹ Avec ε = porosité		
[GUR1992]	$r = \frac{k}{(R \cdot T)^2} \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_e} \right) \quad [4-44]$	$K_e = 2,65 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(3958,5 / T)$ $k = 2,78 \cdot \exp(-1510,7 / RT)$ (mol.m.s) ⁻¹	$K_e = 5,94$ $k = 2,41$ (mol.m.s) ⁻¹
[SIM1999]	[4-41]		$k = 400\,000$ m ³ / (kg _{cat} .h) À 851°C

L'utilisation d'une réaction instantanément équilibrée pour la réaction de gaz à l'eau sera choisie pour le modèle. Les constantes d'équilibre pour cette réaction sont très différentes selon la source. Dans le modèle, la constante sera prise égale à celle donnée par Mermoud dans [MER2006-1] qui traite de la modélisation d'une particule de charbon de bois entre 830 et 1030°C dans l'objectif de l'intégrer dans un modèle de réacteur à lit fixe, et par Di Blasi dans [DIB2000] qui traite la modélisation de la gazéification à l'air d'un lit à co-courant entre 377 et 727°C.

4.2.3 Cinétiques de dégradation des goudrons

Des constantes et lois cinétiques ont été trouvées dans la littérature avec différents composés modèles ou en utilisant l'ensemble des goudrons, avec une atmosphère réactive ou dans le gaz de gazéification. Ces constantes sont présentées dans le Tableau 4-8.

Le Tableau 4-8 nous permet d'observer que les énergies d'activation sont très différentes, de 42 à 443 kJ/mol. Par ailleurs, on observe aisément que les vitesses de réaction sont bien inférieures sur des catalyseurs tels que les olivines et les dolomites que sur des catalyseurs à base de Nickel.

Tableau 4-8 : Cinétique de dégradation des goudrons

Catalyseur	Composés	Atmosphère	Température	Forme de la cinétique	Ea kJ/mol	A	k pour 800°C	Source
-	C ₇ H ₈	H ₂ O et O ₂	700 à 950°C	$r = k \cdot C_{C_7H_8}^1 \cdot C_{[H_2O+O_2]}^m$	356	2,3.10 ¹⁵ s ⁻¹	1,08.10 ⁻² s ⁻¹	TAR2003
-	C ₇ H ₈	H ₂ O et H ₂		$r = k \cdot C_{C_7H_8}^1 \cdot C_{[H_2O+H_2]}^{0.5}$ (s ⁻¹)	250	3,3.10 ¹⁰ mol ^{-0.5} .m ^{1.5} .s ⁻¹	2,24.10 ⁻² mol ^{-0.5} .m ^{1.5} .s ⁻¹	TAR2003
-	C ₁₀ H ₈	H ₂ O ; H ₂	700 à 1400°C	$r = k \cdot C_{C_{10}H_8}^{1.6} \cdot C_{H_2}^{-0.5} \cdot C_{H_2O}^0$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	350	1,7.10 ¹⁴ m ^{0.3} .mol ^{-0.1} .s ⁻¹	1,57.10 ⁻³ m ^{0.3} .mol ^{-0.1} .s ⁻¹	JES1996-1
-	C ₇ H ₈	H ₂ O ; H ₂		$r = k \cdot C_{C_{10}H_8}^1 \cdot C_{H_2}^{0.5} \cdot C_{H_2O}^0$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	247	3,3.10 ¹⁰ m ^{1.5} .mol.s ⁻¹	3,14.10 ⁻² m ^{1.5} .mol.s ⁻¹	JES1996-1
-	C ₆ H ₆	H ₂ O ; H ₂		$r = k \cdot C_{C_6H_6}^{1.3} \cdot C_{H_2}^{-0.4} \cdot C_{H_2O}^{0.2}$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	443	2,0.10 ¹⁶ m ^{0.1} .mol ^{-0.3} .s ⁻¹	5,48.10 ⁻⁶ m ^{0.1} .mol ^{-0.3} .s ⁻¹	JES1996-1
Catalyseur à base de Ni	C ₁₀ H ₈	H ₂ O ; H ₂	550à 850°C	$r = k \cdot C_{C_{10}H_8}^{0.2} \cdot C_{H_2}^{0.3} \cdot C_{H_2O}^0$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	332	4,3.10 ¹³ m ^{1.5} .mol ^{0.5} .s ⁻¹ .kg ⁻¹	2,98.10 ⁻³ m ^{1.5} .mol ^{0.5} .s ⁻¹ .kg ⁻¹	JES1996-2
Catalyseur à base de Ni	C ₆ H ₆	H ₂ O ; H ₂		$r = k \cdot C_{C_6H_6}^1 \cdot C_{H_2}^0 \cdot C_{H_2O}^0$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)	196	2.10 ¹¹ m ³ .s ⁻¹ .kg ⁻¹	5,77.10 ¹ m ³ .s ⁻¹ .kg ⁻¹	JES1996-2
Olivine	C ₁₀ H ₈	H ₂ O ; CO ₂ ; CO ; H ₂	825 à 900°C	$r = k \cdot C_{C_{10}H_8}^{2.04} \cdot C_{H_2O}^{1.79} \cdot C_{CO_2}^{0.94} \cdot C_{CO}^{0.20} \cdot C_{H_2}^{-0.74}$ (mol.m ⁻³ .h ⁻¹ .kg ⁻¹)	213	4,36.10 ¹⁰ m ^{12,72} h ⁻¹ kg ⁻¹ mol ^{-3,24}	1,87 m ^{12,72} h ⁻¹ kg ⁻¹ mol ^{-3,24}	DEV2005-3
Olivine	C ₁₀ H ₈	H ₂ O ; CO ₂ ; CO ; H ₂	750 à 900°C	$r = k_{app} \cdot C_{C_{10}H_8}$ (mol.h ⁻¹ .kg ⁻¹)	187	2,06.10 ⁹ m ³ .h ⁻¹ .kg ⁻¹	1,63 m ³ .h ⁻¹ .kg ⁻¹	DEV2005-2
Ni/olivine	C ₇ H ₈	H ₂ O	650 à 800°C	$r = k \cdot C_{C_7H_8}$ (mol.h ⁻¹ .kg ⁻¹)	196	3,1.10 ¹³ m ³ .kg ⁻¹ .h ⁻¹	8,94.10 ³ m ³ .dry.kg ⁻¹ .h ⁻¹	SWI2004
Dolomites	Goudrons	Gazéification/air	780 à 920°C	$r = k_{app} \cdot C_{tar}$ (mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	100	1,2 - 1,5.10 ⁶ m ³ .kg ⁻¹ .h ⁻¹	2,04.10 ¹ m ³ .kg ⁻¹ .h ⁻¹	ORI1997
Dolomites calcinées	Goudrons	Gazéification/H ₂ O	780 à 910°C	$r = k_{app} \cdot C_{tar}$ (mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	42	1960 Nm ³ .kg ⁻¹ .h ⁻¹	1,77.10 ¹ Nm ³ .kg ⁻¹ .h ⁻¹	DEL1997
Dolomite and nickel based catalyst	Goudrons	Air /H ₂ O	650 à 850°C	$r = k_{app} \cdot C_{tar}$ (mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	51	14476 m ³ sec.kg ⁻¹ .h ⁻¹	4,77.10 ¹ m ³ sec.kg ⁻¹ .h ⁻¹	LV2007
Catalyseur à base de Ni	Goudrons	Gazéification/air	800 à 850°C	$r = k \cdot C_{tar}$ (mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	72	143.10 ³ m ³ .dry.kg ⁻¹ .h ⁻¹	4,48.10 ¹ m ³ .dry.kg ⁻¹ .h ⁻¹	NAR1997
Catalyseur à base de Ni	Goudrons	H ₂ O + O ₂	800 à 860°C	$r = k_{app} \cdot C_{tar}$ (mol.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	58	89 à 250. 10 ³ m ³ sec.kg ⁻¹ .h ⁻¹	1,34.10 ² à 3,76.10 ² m ³ sec.kg ⁻¹ .h ⁻¹	AZN1998
-	Goudrons	Gaz de pyrolyse	500 à 1000°C	$r = k_{app} \cdot c_{tar}$ (g.m ⁻³ .s ⁻¹)	76,6	4.10 ⁴ s ⁻¹	7,48 s ⁻¹	MOR2002

4.3 ARCHITECTURE DU PROGRAMME

Un programme reprenant ces équations a été codé en Fortran 90. L'architecture de ce programme et les objectifs de chaque module sont exposés Figure 4-6.

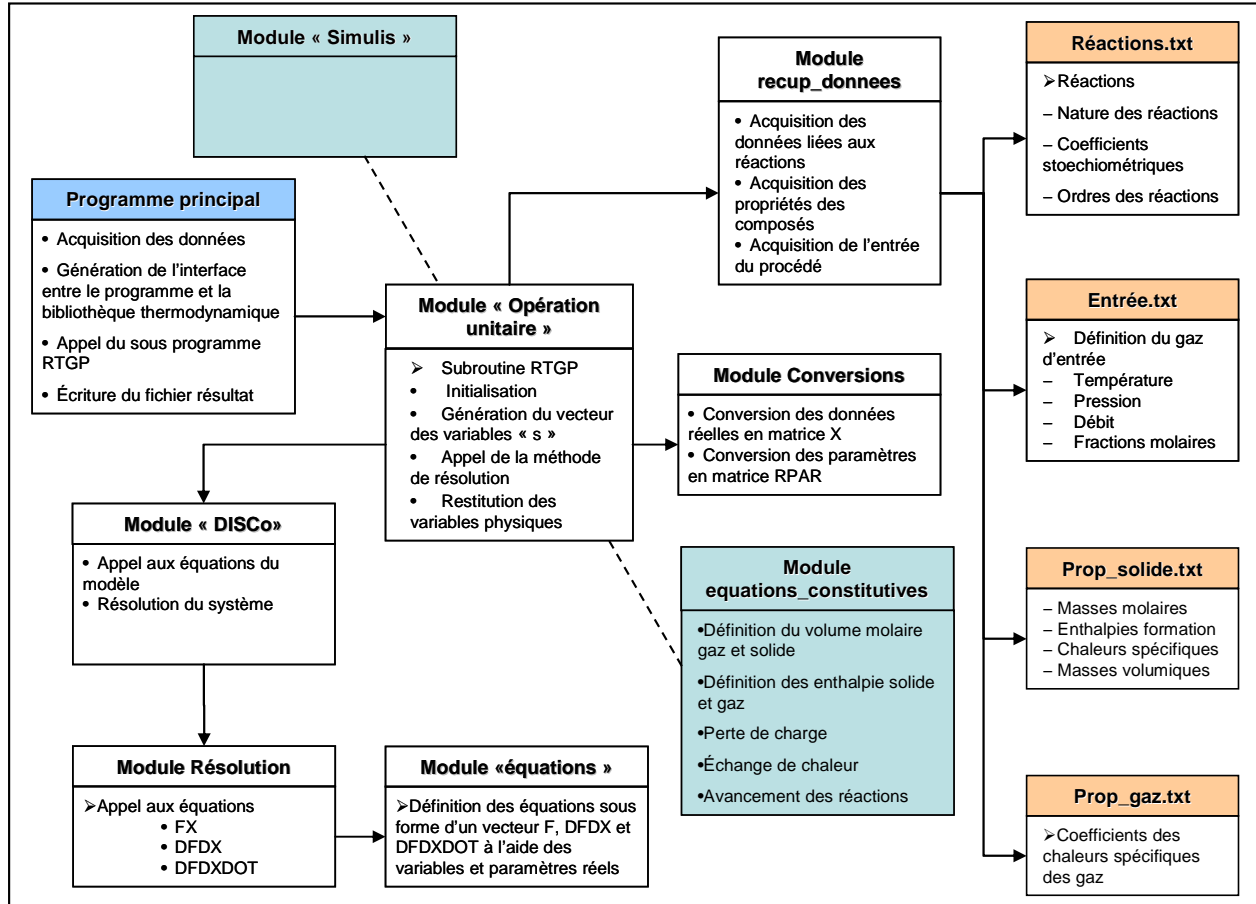


Figure 4-6 : Architecture du programme de simulation du RTGP

Ainsi, le programme principal appelle la Subroutine « RTGP » qui acquiert toutes les données nécessaires à l'aide du module « recup_donnees » et résout le système d'équations par appel au module de résolution « DISCO ».

Le module D.I.S.Co (Do Integrate by Software Components) (cf. [LEL1998]) est utilisé pour la résolution de système d'équations différentielles et algébriques à l'aide de la méthode de Gear. Cet environnement permet de déconnecter modélisation et résolution.

Ce module utilise un autre module nommé « Resolution » lié à celui des équations du système.

Par ailleurs deux autres modules qui sont indépendants sont utilisés :

- « équations constitutives » : il sert à calculer des propriétés et autres variables indépendantes
- « Simulis » : il est lié à l'outil Simulis[®] Thermodynamics, commercialisé par Prosim S.A., qui est un serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases.

4.4 CONCLUSION

Pour modéliser le RTGP, il a été choisi d'utiliser un modèle hétérogène c'est-à-dire d'écrire les bilans matière séparément sur les deux phases : le système solide et le système gaz.

Le modèle utilise une succession de réacteurs parfaitement mélangés pour le système gaz afin de simuler un écoulement piston-dispersion et de batch alimentés pour le système solide. Le couplage des deux systèmes obtenus se fait à l'aide des transferts de matière entre phase générés par les réactions hétérogènes et les réactions en phase gaz formant du carbone.

En ce qui concerne le solide, d'un point de vue thermique, il est considéré comme isotherme et à température égale à celle de la paroi ; d'un point de vue de la réactivité, celle-ci a été considérée comme constante avec le temps. Par ailleurs, la consommation du solide entraîne une diminution de son volume rectifié par la porosité pour considérer la hauteur des tranches constante. De plus, la suie se déposant par croissance des HAP n'a pas été prise en compte dans le modèle, seul le carbone formé par les réactions en phase gaz est considéré.

En ce qui concerne les réactions, les cinétiques des réactions gaz→gaz, gaz→solide/gaz et solide/gaz→gaz ont été rapportées de la littérature. Différentes formes de cinétique, en particulier pour les réactions hétérogènes, ont été rapportées. Les cinétiques d'ordre n ont été sélectionnées en dépit des modèles plus complexes pouvant intégrer l'adsorption des réactifs et produits et l'inhibition par H₂ et CO ainsi que les transferts de matière.

Enfin, pour mettre en œuvre ce modèle et résoudre le système d'équations un programme a été développé en Fortran 90 intégrant des modules de thermodynamique et de résolution de système d'équations.

Par l'écriture de ce modèle, il apparaît clairement l'utilité de l'acquisition de données expérimentales pour vérifier certaines hypothèses et alimenter le modèle du RTGP. Pour cela, un dispositif expérimental a été développé, décrit dans le chapitre suivant, et des essais expérimentaux présentés dans le Chapitre 6 ont été réalisés.

Une des perspectives de ces travaux est d'intégrer dans ce modèle les lois cinétiques extraites des données expérimentales afin de simuler le RTGP voire l'optimiser.

*CHAPITRE 5 : MOYENS
EXPÉRIMENTAUX*

Chapitre 5. MOYENS EXPÉRIMENTAUX

5.1 CAHIER DES CHARGES DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

5.1.1 Objectifs

Il est apparu pertinent d'exploiter une maquette du RTGP plutôt que celui-ci d'une part, car ce dernier est relativement lourd à mettre en œuvre et d'autre part pour minimiser les incertitudes.

L'objectif du dispositif développé est d'obtenir les informations nécessaires à alimenter le modèle du RTGP et en particulier les cinétiques de dégradation de certains goudrons dans le domaine des conditions expérimentales proches de celles du RTGP pour obtenir par identification à l'aide du programme les constantes et coefficients cinétiques des réactions.

Nous devons donc prendre en considération dans cette étape les gaz permanents, la vapeur d'eau, la présence du résidu carboné et les composés modèles des goudrons.

5.1.2 Contraintes

Le cahier des charges comprend plusieurs contraintes :

- En entrée, le dispositif expérimental doit pouvoir utiliser de l'azote et/ou un mélange de gaz à des débits continus et réglables ;
- Par ailleurs, il doit être possible d'injecter de l'eau sous forme vapeur sans risque de condensation avant le réacteur ;
- De même, il doit être possible d'introduire les composés « modèles » des goudrons sous forme vapeur et en évitant toute condensation en entrée ainsi qu'en sortie de réacteur ;
- Le four doit pouvoir comporter un lit de résidu carboné en son sein à une côte donnée et sur une longueur donnée pour laquelle la température peut-être considérée comme constante et uniforme ;
- Le four doit porter cette charge à une température choisie par l'utilisateur ;
- En sortie, le dispositif doit pouvoir donner toutes les informations nécessaires à l'obtention des bilans matière, c'est-à-dire renseigner sur la composition et le débit du flux gazeux à minima ;
- Le dispositif doit répondre aux contraintes de sécurité prescrites dans le bâtiment dans lequel il est implanté. Les produits utilisés n'étant pas inoffensifs, les consignes de sécurité sont prises proches de celles-ci utilisées lors de l'utilisation de ce même four dans une autre disposition (cf. [BRO2005]). Les consignes sur le dispositif expérimental et sa mise en marche portent essentiellement sur : le maintien du dispositif expérimental en dépression en évitant un

maximum les prises d'air ; l'inertage des points pouvant produire une étincelle, par exemple la pompe ; l'existence d'une procédure de mise en position de repli en cas de problème ; l'envoi des gaz produits et de by-pass à l'évent

5.1.3 Conditions opératoires

Les débits à introduire dans le réacteur sont calculés par rapport aux débits du RTGP. Le Tableau 5-1 nous donne les débits de gaz et la masse de résidu carboné du RTGP et du mini-RTGP calculés en fonction du diamètre du réacteur.

Tableau 5-1 : Comparaison des paramètres du RTGP et du mini-RTGP

Paramètres		RTGP	mini-RTGP	Relation
Diamètre		15,00 cm	4,09 cm	Diamètre imposé par les moyens expérimentaux
Débits NI/h	Goudrons	9,48	0,71	$\frac{V_1}{Q_1} = \frac{V_2}{Q_2}$
	Gaz incondensables	556,61	41,46	
	Eau	79,81	5,95	
	Total	645,90	48,12	
Masse de résidu carboné		373,00 g	27,79 g	$\frac{m_1}{Q_1} = \frac{m_2}{Q_2}$

Les autres caractéristiques du mini-RTGP sont données dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Caractéristique du mini-RTGP

Granulométrie du résidu carboné	Cylindre :	D _{RC} ~5 mm L _{RC} ~7 mm
Porosité du lit	20 %	
Dépression	-10 mm CE	
Débit de gaz	48 l/h	
Temps de séjour	4,34 s	

5.2 DÉVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le schéma de l'installation telle qu'elle a été développée et utilisée est présenté en Figure 5-1.

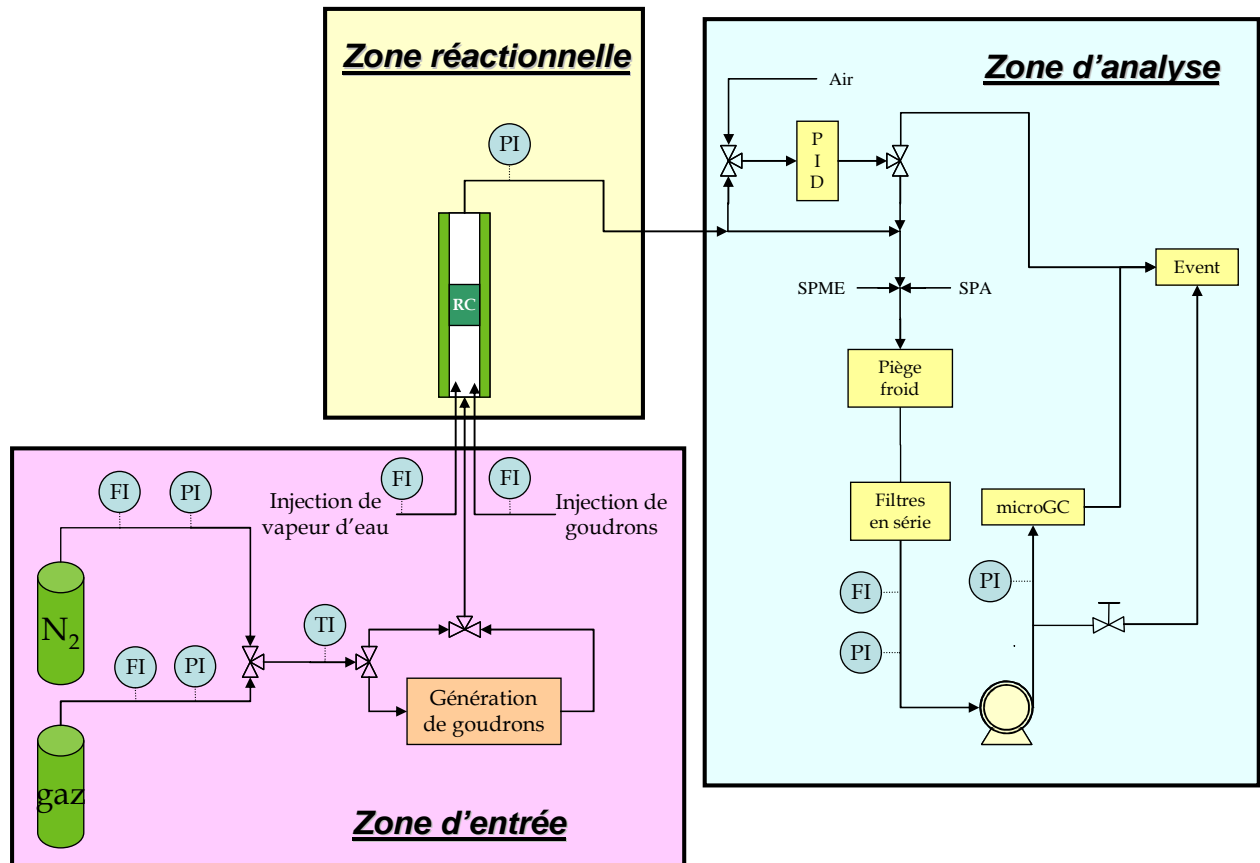


Figure 5-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des expériences

On peut identifier trois grandes parties dans ce dispositif :

- Zone d'entrée des réactifs : génération de goudrons sous forme vapeur ; génération de vapeur d'eau et envoi du gaz ;
- Zone réactionnelle ;
- Zone de sortie : analyse des gaz en sortie, piégeage des goudrons, évacuation des gaz.

Chacune de ces parties sera détaillée dans les paragraphes suivants.

5.2.1 Les produits

5.2.1.1 Le résidu carboné

Le résidu carboné utilisé comme charge dans le réacteur est le solide issu de la pyrolyse à 550°C de la paille de blé dans le four tournant. Il subit au préalable un prétraitement thermique sous atmosphère inerte

(azote) jusqu'à 1000°C pour obtenir un dégazage poussé du solide et ainsi utiliser un échantillon de résidu carboné identique pour chaque essai afin d'assurer la reproductibilité.

Pour cela, dans un premier temps, après avoir échantillonné le résidu carboné issu d'une pyrolyse, chaque échantillon de résidu carboné a été prétraité thermiquement dans un four tubulaire en quartz. Ainsi, un prétraitement correspond à un essai dans le mini-RTGP. Par la suite, le prétraitement a été effectué sur la totalité du résidu carboné obtenu sur une pyrolyse. Ce prétraitement a été effectué dans le RTGP et l'échantillonnage du résidu carboné a été fait après le prétraitement.

Pendant ce prétraitement, le résidu carboné est chauffé suivant une rampe de température de 2°C/min jusqu'à 800°C, puis il est maintenu à cette température pendant deux heures et ensuite, de la même manière, il est chauffé et laissé en température à 1000°C. (cf. Programme thermique Figure 5-2)

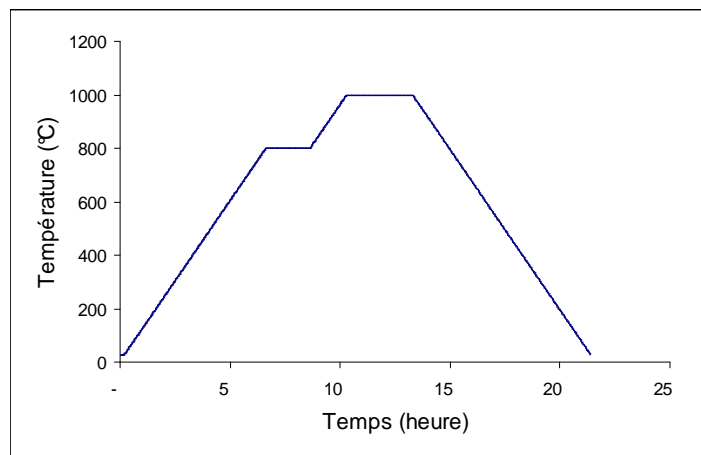


Figure 5-2 : Programme thermique du prétraitement du résidu carboné

5.2.1.2 Les mélanges gazeux

Nous disposons de différentes bouteilles sous pression de mélanges gazeux pouvant servir aux expériences. Tout d'abord un gaz inerte est utilisé pour l'entraînement, ce gaz est le même que dans le RTGP c'est-à-dire de l'azote. Nous disposons également de bouteilles de mélange de gaz comprimés dont les compositions molaires sont les suivantes :

- CH₄ à 10 % dans de l'azote ;
- CO₂ à 15 % dans de l'azote ;
- « Gaz modèle » : Gaz incondensable de même composition que le mélange en sortie du four tournant, c'est-à-dire environ 5 % CH₄ ; 8 % en H₂ ; 10,5 % en CO et 15,5 % en CO₂ dans de l'azote.

Pour toutes les bouteilles de gaz, le débit d'entrée est déterminé et réglé à l'aide d'un débitmètre à bille de type Brooks.

5.2.1.3 Injection de vapeur d'eau

Par ailleurs, pour obtenir une composition de gaz identique à la sortie de four tournant, de la vapeur d'eau doit être injectée en entrée de procédé.

Pour cela, un pousse seringue permet d'envoyer automatiquement et en continu un débit volumique donné d'eau. Pour que l'eau introduite dans la seringue soit injectée sous forme vapeur dans le procédé, les aiguilles, de 30 cm, sont placées dans un « chauffe-aiguille » fabriqué à l'aide d'un tube en céramique d'un centimètre de diamètre entouré d'un cordon chauffant, le tout étant calorifugé (cf. Figure 5-3). Pour obtenir une génération de vapeur d'eau constante, la température à l'intérieur du chauffe-aiguille est maintenue à 300°C à l'aide d'un régulateur de température relié à un thermocouple se trouvant au milieu du tube en céramique.

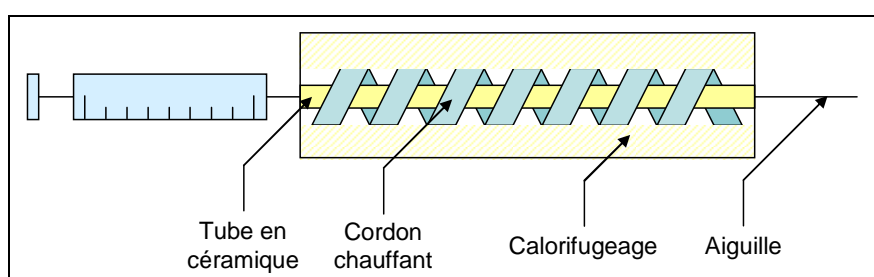


Figure 5-3 : Schéma du chauffe-aiguille

5.2.1.4 Les goudrons

Les molécules « modèles » représentatives de l'ensemble des goudrons ont été étudiées et choisies (cf. Chapitre 3). Les goudrons issus du four tournant vont être simulés à partir de composés « modèles » c'est-à-dire le toluène, le benzène, le phénol, l'indène, le naphthalène, le phénanthrène, le pyrène, le 1-tétradécène et le n-pentadécane. Ces composés vont être étudiés un par un au sein du mini-RTGP.

Le Tableau 5-3 donne les principales caractéristiques de chaque produit.

Tableau 5-3 : Propriétés des composés modèles des goudrons

Composés	Nombre CAS	Formule chimique	Température d'ébullition K (sous 1 atm)	Température de fusion K	Masse molaire g/mol	État à température ambiante
1-Tétradécène	1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	524,3	260,3	196,4	liquide
Indène	95-13-6	C ₉ H ₈	455,8	271,7	116,2	liquide
n-Pentadécane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	543,8	283,1	212,4	liquide
Phénol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	455,0	314,1	94,1	solide
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	353,2	278,7	78,1	liquide
Toluène	108-88-3	C ₇ H ₆	383,8	178,2	92,1	liquide
Naphtalène	91-20-3	C ₁₀ H ₈	491,1	353,4	128,2	solide
Phénanthrène	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	610,0	372,4	178,2	solide
Pyrène	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	668,0	423,8	202,3	solide

Pour l'injection d'un composé « modèle » de goudrons deux cas se présentent :

- Pour les composés liquides, il peut être envisagé d'introduire le produit à l'aide d'un pousse seringue sur le même principe que celui adopté pour la génération de vapeur d'eau. Dans ce cas le chauffe-aiguille permet d'atteindre une température de 450°C à proximité de l'aiguille, la température d'ébullition la plus élevée étant 270°C.
- Pour les solides ou pour obtenir des concentrations très faibles en goudrons pour ceux qui sont liquides, il est donc envisagé et développé un dispositif de génération d'atmosphère chargée en goudrons détaillé dans le paragraphe suivant.

L'objectif de cette génération d'atmosphère dynamique chargée en goudron est d'obtenir un courant gazeux dont la concentration en molécules du composé « modèle » est maîtrisée.

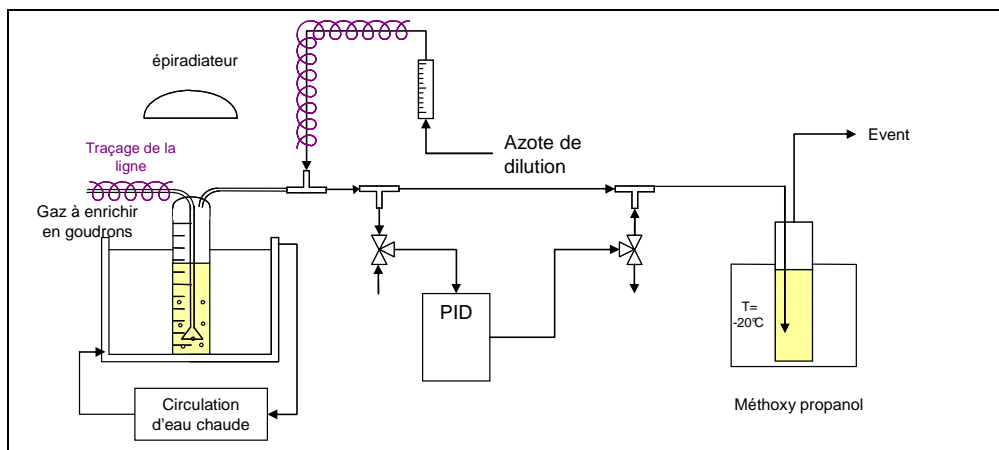


Figure 5-4 : Dispositif de génération d'atmosphère chargée en goudrons

Le dispositif est décrit par la Figure 5-4 : de l'azote qui est préalablement chauffé est injecté en partie inférieure de l'éprouvette à travers un fritté et traverse une certaine épaisseur de liquide ou de solide et ainsi se charge durant le bullage ou la percolation en molécules de goudrons qui sont plus ou moins volatiles.

La quantité théorique maximale de produit pouvant être entraînée peut être calculée à l'aide des équations de pression de vapeur saturante (P_V^{sat}). Ces équations ont la forme suivante :

$$P_V^{sat} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right) \quad [5-1]$$

Le Tableau 5-4 nous donne les valeurs des différents coefficients et les domaines de validité du modèle pour chaque molécule choisie comme molécules « modèles ».

Tableau 5-4 : Coefficients correspondant à l'équation de Pression de vapeur saturante pour chaque composé en Pa (Component Plus)

Composés	Nombre CAS	Formule chimique (Hill)	T min K	T max K	A	B	C	D	E
1-Tétradécène	1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	260,30	692,00	104,18	-11684	-11,257	5,9163.10-18	6
Indène	95-13-6	C ₉ H ₈	271,70	687,00	215,84	-12994	-30,88	0,029048	1
n-Pentadécane	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	283,07	708,00	135,57	-13478	-16,022	5,6136.10-6	2
Phénol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	314,06	694,25	95,444	-10113	-10,09	6,7603.10-18	6
Toluène	108-88-3	C ₇ H ₈	178,18	591,75	76,945	-6729,8	-8,179	5,3017.10-6	2
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	278,68	562,05	83,107	-6486,2	-9,2194	6,9844.10-6	2
Naphtalène	91-20-3	C ₁₀ H ₈	353,43	748,40	62,964	-8137,5	-5,6317	2,2675.10-18	6
Phénanthrène	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	372,38	869,00	72,958	-10943	-6,7902	1,085.10-18	6
Pyrène	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	423,81	936,00	77,417	-12225	-7,3277	8,22.10-19	6

Chaque composé a été étudié séparément dans le but de connaître le niveau de température à atteindre pour obtenir la teneur en goudrons demandée au vu du dispositif expérimental mis en oeuvre. D'autre part, ces expériences permettent de savoir si cette génération est continue dans le temps. Enfin, ce dispositif servira pour vérifier le coefficient de réponse du PID pour chaque composé.

Les courbes des concentrations en chacun des composés en fonction de la température pour une pression atmosphérique ont été tracées sur la Figure 5-5.

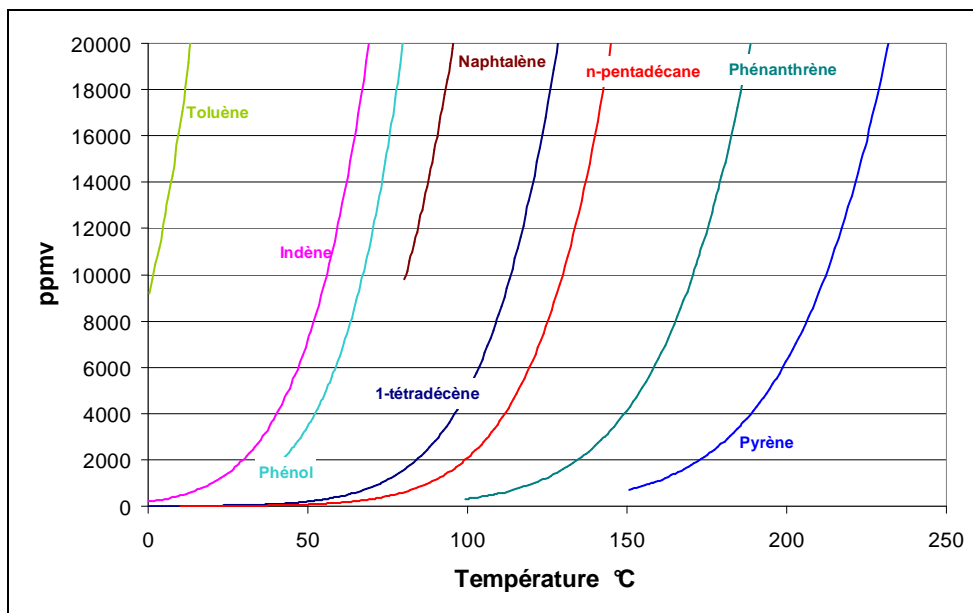


Figure 5-5 : Courbe des concentrations en goudrons en fonction de la température

À partir de ces courbes nous voyons que tous les composés peuvent atteindre les 10000 ppmv pour des températures inférieures à 215°C. Les composés les plus difficiles sont les HAP lourds, c'est-à-dire le phénanthrène et le pyrène.

Il a été choisi d'utiliser une concentration de 10000 ppmv de goudrons pour chaque composé « modèle ». Cette concentration est proche des concentrations en chacun des composés modèles obtenues en supposant que la masse totale de goudrons en sortie de RTGP ne correspond qu'à un seul composé (cf. Tableau 5-5). Par ailleurs, une concentration trop importante est difficile à obtenir notamment avec les solides. Le Tableau 5-5 présente les températures à atteindre pour obtenir 10000 ppmv de chacun des composés « modèles ».

Tableau 5-5 : Température à atteindre pour obtenir 10000 ppmv pour chaque « composé modèle »

Composé « modèle »	Concentration correspondant à 46 g/h de goudrons en sortie de RTGP (ppmv)	Température à atteindre pour obtenir la concentration pour 46 g/h (°C)	Température à atteindre pour obtenir 10000ppmv (°C)
Indène	14 211,65	62,51	56
Benzène	20 988,90	< 5	<5
Toluène	17 850,72	11,57	1,5
1-Tétradécène	8 455,75	110,62	114
n-Pentadécane	7 822,13	126,35	130
Phénol	17 483,13	77,41	67
Naphtalène	14 211,65	88,97	80,5
Phenanthrene	9 308,49	168,76	170,5
Pyrène	8 211,99	207,00	212,5

5.2.2 Zone Réactionnelle

5.2.2.1 Dispositif n°1

Le four peut atteindre 1400°C avec une rampe de température définie par l'utilisateur. Ce four est horizontal et un tube en quartz, représenté sur la Figure 5-6, de 1 m de longueur avec un diamètre intérieur de 39 mm est introduit à l'intérieur du four.



Figure 5-6 : Photographie du tube en quartz contenant du résidu carboné

En entrée de ce tube sont rajoutées deux pièces en pyrex : la première, reliée au tube à l'aide d'un rodage conique présente un embout fileté à 45° ; la seconde est reliée à la première et présente deux embouts filetés. Les embouts sont utilisés pour introduire les différents produits d'entrée : gaz (azote et mélanges), vapeur d'eau et composé modèle. À l'autre extrémité du tube c'est-à-dire en sortie de four est ajoutée une rallonge en quartz de 15 cm faisant l'étanchéité avec le tube à l'aide d'un rodage conique. La sortie de la rallonge est reliée à la partie analyse du dispositif. L'ensemble de la zone réactionnelle est schématisé sur la Figure 5-7.

Avant chaque essai sur ce dispositif, le résidu carboné doit être introduit et retenu au centre du tube par deux grilles métalliques.

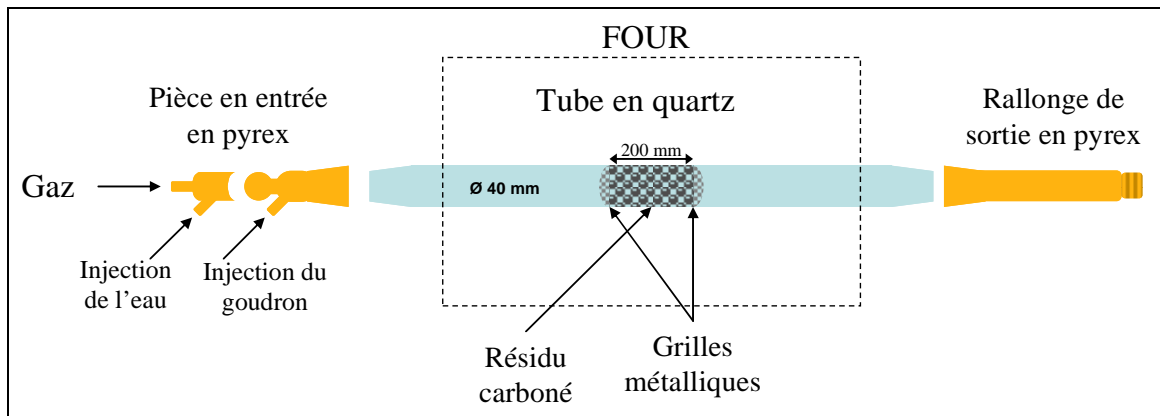


Figure 5-7 : Schéma du tube en quartz et de ses rallonges

5.2.2.2 Problèmes rencontrés

Sur ce premier dispositif, la mise en place a été longue et complexe pour d'une part mettre en place la ligne d'analyse et d'autre part obtenir une bonne étanchéité des différentes lignes. Par ailleurs, au cours de l'utilisation de ce dispositif de nombreux problèmes ont été rencontrés et notamment ceux liés au tube en quartz :

- Problème d'étanchéité : en effet, chaque raccord ou rodage est une source de fuite et de rentrée d'air ;
- Différence de dilatation entre le quartz et le pyrex : les rallonges installées sur le tube de quartz sont en pyrex. Ainsi, la montée en température de l'ensemble entraîne un soudage des embouts en pyrex sur le tube en quartz. Pour désunir les différentes parties il faut chauffer au chalumeau les rodages ce qui induit une fragilisation du matériel voire la casse des embouts.
- Réaction entre le quartz et le résidu carboné à haute température : Il semble qu'il y ait des interactions entre le résidu carboné et le quartz à haute température. Le quartz semble « rongé » par le résidu carboné qui laisse des traces d'inorganiques fondus. Ainsi, le quartz se fragilise (Figure 5-8) et tend à rompre.



Figure 5-8 : Photographie du tube en quartz après plusieurs utilisations

Ainsi, pour réduire ces problèmes, respecter les consignes de sécurités et éviter le rachat des pièces à chaque essai, il a été mis en place un deuxième dispositif utilisant un tube en inconel 600.

5.2.2.3 Dispositif n°2

Le dispositif n°1 a été modifié et intègre un tube en inconel 600 (voir Figure 5-10). La composition chimique du tube est donnée dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6 : Composition chimique du tube en inconel 600

Élément	C	Si	Mn	S	Cr	Cu	Fe	Ni
%massique	0,042	0,29	0,24	<0,001	15,1	0,11	8,21	76,0

Par ailleurs, pour des raisons techniques, le four est changé et ne permet plus une chauffe à des température supérieures à 1050°C mais peut être placé à la verticale pour obtenir un lit fixe qui permettra de ne pas laisser passer le gaz au dessus du lit lors de l'affaissement de celui-ci du fait de la gazéification.

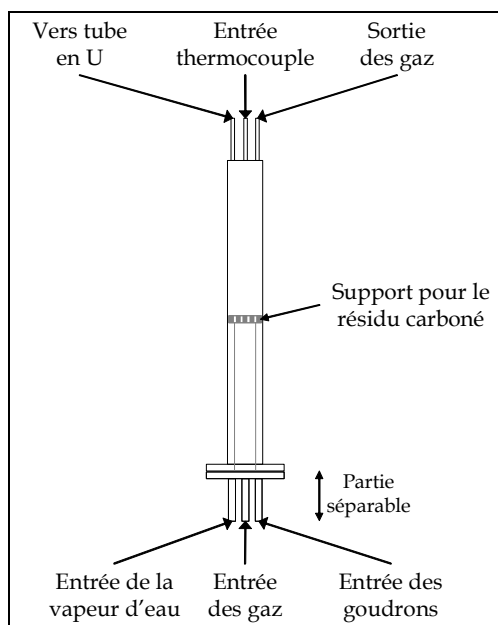


Figure 5-9 : Schéma du tube en inconel et des ses attributs



Figure 5-10 : Photographie du tube en inconel 600 et du support du résidu carboné

Le tube en inconel d'un diamètre extérieur de 48,3 mm et d'une épaisseur de 3,68 mm et d'une longueur de 790 mm a été travaillé et usiné pour intégrer des brides en inox comportant les entrées et sorties suivantes :

- En entrée : entrée de gaz venant de bouteille sous pression ; deux entrées correspondant à l'introduction de la vapeur d'eau, toujours envoyée à l'aide d'un pousse seringue et à

l'introduction du composé modèle. Par ailleurs, il a été rajouté un piquage pour une prise de température avec un thermocouple de type K introduit à l'aide d'un septum.

- En sortie : il existe une prise de température, dans la même configuration qu'en entrée, une prise de pression pour connaître et surveiller la dépression, le réacteur devant être maintenu à faible dépression pour une question de sécurité. Cette dépression est lue sur un tube en U d'une hauteur de 1 m de colonne d'eau et la troisième sortie correspond à la sortie des gaz vers la ligne d'analyse.

Par ailleurs, à l'intérieur du tube est installé un dispositif (voir Figure 5-9) dont le but est de retenir le lit à la bonne hauteur pour qu'il soit à une température proche de celle de consigne. Par ailleurs, la vitesse superficielle des gaz ne permet pas l'entraînement du résidu carboné, une simple grille a été enfoncée en haut du tube pour éviter que les fines n'obstruent les tubes de sortie.

5.2.3 Ligne de sortie

Les appareils de la ligne de sortie sont représentés sur la Figure 5-11 et sont expliqués dans les paragraphes suivants.

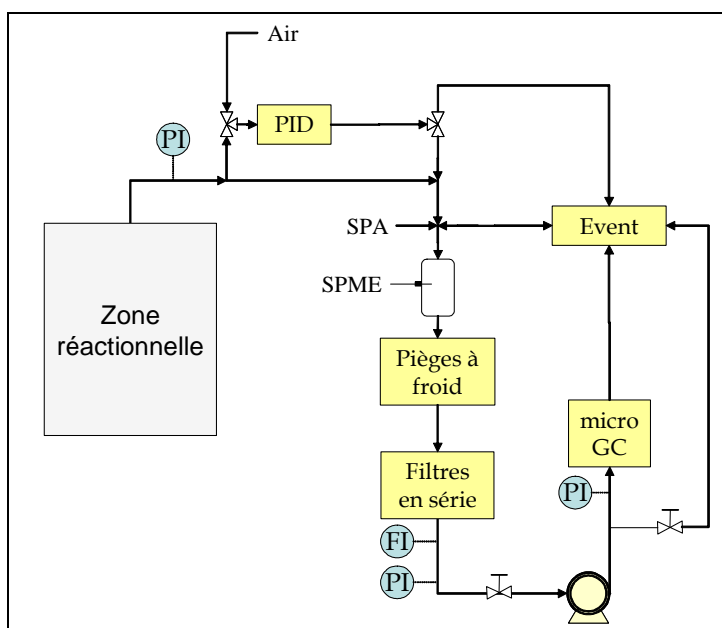


Figure 5-11 : Schéma de la zone d'analyse

5.2.3.1 Pression

La prise de pression est faite à l'aide d'un tube en U à la sortie du tube en inconel par une vanne trois voies qui permet de passer rapidement sur l'atmosphère en cas de forte pression ou dépression. Par ailleurs, la sortie de ce tube en U est envoyée à l'évent en cas de problème.

5.2.3.2 Échantillonnage et Piégeage des goudrons

L'analyse des goudrons en sortie du four sera réalisée par différentes méthodes sachant qu'aucun protocole mis en place n'est réputé quantitatif dans nos conditions de fonctionnement. L'objectif est ici de pondérer et tenter de minimiser les incertitudes relatives aux analyses de goudrons sachant qu'au delà des difficultés d'analyse viennent se greffer des problèmes de représentativité des prélèvements d'échantillons. Par ailleurs, le second problème lié à l'analyse des goudrons est la condensation des goudrons sur les lignes qui sont tracées autant que possible et maintenues à une température.

- PID (Photo Ionization Detector)

Ce détecteur est un analyseur d'hydrocarbures totaux. Le principe d'un PID est le suivant : un rayonnement UV est envoyé sur l'échantillon qui est ionisé et le potentiel ionique ou le courant est mesuré.

La lampe UV choisie permet de ioniser la totalité des composés ayant un potentiel d'ionisation inférieur ou égal à 10,6 eV. Ce détecteur est surtout bien adapté à l'analyse des aromatiques, phénols et hydrocarbures aliphatiques. Il mesure également certains composés non-organiques tels que l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène. En général, si les composés mesurés ou détectés contiennent un atome de carbone, un PID peut être utilisé, cependant les gaz tels que le méthane et le monoxyde de carbone, par exemple, ne sont pas détectables par le type de PID retenu ce qui permet à la mesure PID de ne pas être perturbée par la matrice gazeuse.

La réponse donnée correspond à la totalité des composés ionisés, c'est donc une réponse globale. Ainsi, il est nécessaire de distinguer les composés par une autre méthode d'analyse des goudrons telle que la SPA, la SPME ou l'analyse GC/MS.

Par ailleurs, nous avons été confronté à un problème de condensation à l'intérieur de l'appareil, le flux gazeux étant à une température trop faible et rencontrant des points froids. Ainsi, les valeurs obtenues par PID étaient très faibles. Il a donc été utilisé sur des temps très courts et nettoyé après chaque usage.

Le PID est installé en dérivation à l'aide de deux vannes trois voies, l'une en entrée et l'autre en sortie, ce qui permet de passer sur l'air pour son nettoyage.

- SPME (Solid Phase Micro-Extraction)

Le principe de cette méthode a été expliqué dans le paragraphe traitant des goudrons. Dans ce dispositif, la SPME est utilisée en dynamique. Pour ce faire, une petite ampoule en verre reliée par ces deux extrémités sur la ligne de sortie est utilisée et comporte un septum qui permet de présenter la fibre perpendiculairement au flux gazeux. Par ailleurs l'ampoule est maintenue à une température de 50°C par un cordon chauffant régulé (cf. Figure 5-12).

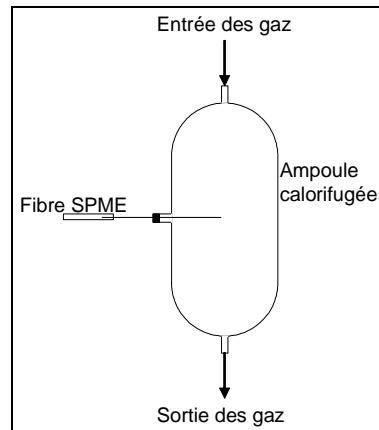


Figure 5-12 : Schéma du prélèvement sur fibre SPME

- SPA

Le principe de la méthode SPA est introduit dans le Chapitre 3 §3.4.4.2. L'utilisation de celle-ci dans le cadre de ces essais est présentée sur la Figure 5-13.

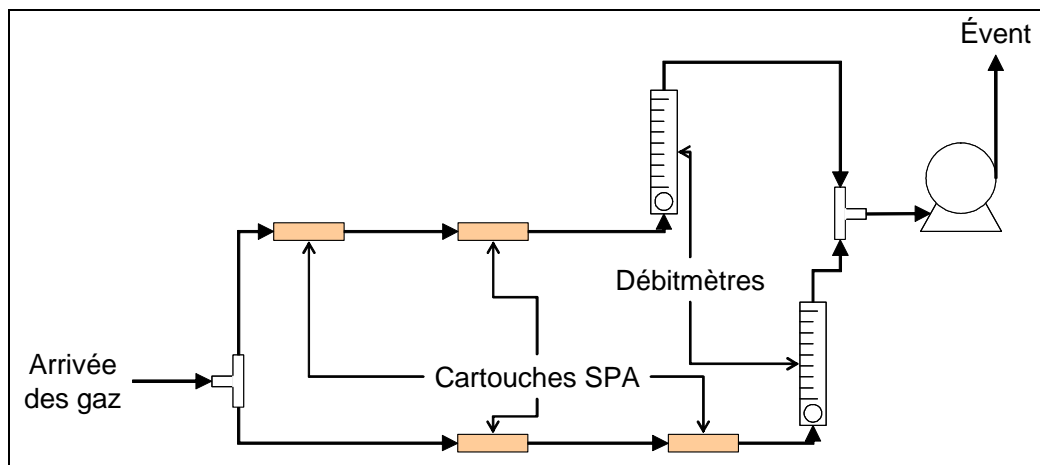


Figure 5-13 : Schématisation du prélèvement sur cartouches SPA

Quatre cartouches SPA sont utilisées pour chaque prélèvement. Nous avons deux lignes en parallèle comprenant deux SPA en série. Les deux prélèvements parallèles seront analysés l'un au moyen d'un GC/MS et l'autre par l'emploi d'un GC/FID. L'utilisation de deux cartouches SPA en série permettra de comparer les composés adsorbés et vérifier la saturation de la première cartouche.

- Piégeage des goudrons

Le piégeage à froid est la dernière méthode d'analyse des goudrons utilisés. Le système de piégeage à froid utilisé comporte 3 pots maintenus à une température de -20°C contenant du méthoxy-propanol dans le premier et de l'isopropanol dans le troisième (cf. Figure 5-14), le second étant vide.

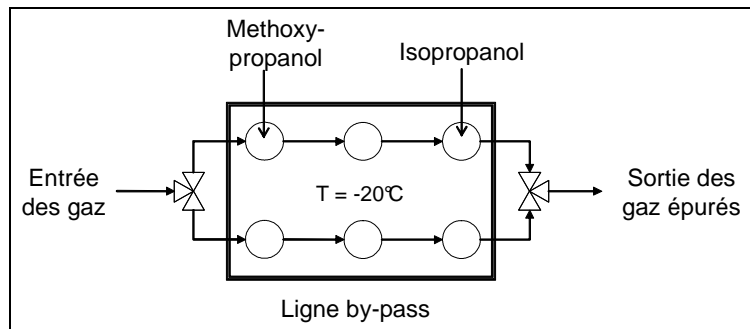


Figure 5-14 : Schéma du piège froid des goudrons

- Filtres

Les gaz épurés en goudrons traversent une colonne de bois sec qui retient en partie les polluants (traces de goudrons notamment) pouvant subsister dans les gaz. Cependant par expérience, cette colonne de bois n'a pas montré toute l'efficacité voulue et deux filtres en parallèle ont été rajoutés, l'un en papier pour une marche courante pouvant être remplacé et l'autre un filtre fourni pour le PID utilisé dans le cas où le filtre papier est saturé et que la dépression n'est plus assurée.

5.2.3.3 Mesure du débit de gaz

Un débitmètre à bille de type brooks Sho-rate est utilisé, associé à une mesure de pression pour relever le débit de gaz.

5.2.3.4 Mise en dépression de la ligne

Les éléments qui viennent par la suite permettent de régler une légère dépression. Ainsi, le gaz passe par une micro-vanne de réglage puis une pompe disposée dans une boîte inertée par de l'azote pour une question de sécurité.

5.2.3.5 Analyse des gaz incondensables

A la sortie de la pompe, le gaz sort soit vers la ligne d'analyse des incondensables (microGC) soit à l'évent. Une vanne installée sur l'évent permet de régler la pression envoyée au microGC à une valeur de 0,4 bar mesurée par manomètre.

Le Micro-GC CP4900 est un micro-chromatographe de dernière génération. Les temps d'analyse relativement rapides, de l'ordre de la minute, permettent le suivi quasi continu de l'évolution des phénomènes réactionnels. Son utilisation est simple à l'aide du logiciel CP-Maitre –Elite et son étalonnage est vérifié régulièrement. Ainsi, les résultats de ces analyses sont fournis sous forme d'aires des pics retranscrites sous la forme de composition molaire.

Son principe et ses caractéristiques sont donnés en Annexe H.

5.3 PRÉSENTATION DE LA GRILLE D'ESSAIS

L'objectif de la campagne d'essais sur le mini-RTGP est d'une part, d'obtenir les cinétiques de gazéification du résidu carboné et des réactions de la phase gaz et d'autre part, les cinétiques de dégradation des goudrons, ceci de manière à bien identifier ces dernières. Pour cela, il a été choisi de décrire la campagne en quatre types d'essais présentés dans le Tableau 5-9.

Le premier groupe est celui des « essais à blanc » notamment pour faire une étude des incertitudes et obtenir un point zéro sur les méthodes d'analyse des goudrons. Le but est d'envoyer un goudron en maintenant une consigne de température dans le réacteur et sur les différentes lignes du dispositif expérimental, suffisamment haute pour éviter une condensation des composés mais tout de même pas trop élevée pour éviter la conversion de ces mêmes composés. On vérifie ainsi les pertes en ligne et les incertitudes inhérentes au dispositif expérimental.

Le deuxième groupe est celui des « essais préliminaires » dont le but est d'obtenir les cinétiques des réactions autres que celles de dégradation des goudrons : la gazéification du résidu carboné, la dégradation du méthane ainsi que la conversion du gaz comprenant plusieurs réactions en phase gaz. Pour la conversion des gaz, un mélange de gaz incondensables de même composition molaire que celle constatée à l'entrée du réacteur RTGP (5 % en CH₄, 8 % en H₂, 11,5 % en CO et 15,5 % en CO₂ dans de l'azote) est utilisé.

En ce qui concerne la dégradation des goudrons, deux ensembles d'essais sont planifiés. Un premier ensemble appelé « essais de stabilité » consiste à envoyer chaque composé « modèle » (voir numérotation Tableau 5-7) dans des conditions similaires : le même débit molaire si cela est possible au vu des contraintes liées notamment à la différence de volatilité des composés « modèles », et sur un résidu carboné identique, c'est-à-dire venant de la même pyrolyse. L'objectif est de pouvoir comparer leur conversion et pouvoir ainsi identifier le composé le plus stable pour la suite de l'étude.

Tableau 5-7 : Numérotation des composés modèles

N°	Composé
1	Indène
2	1-tétradécène
3	n-pentadécane
4	Toluène
5	Benzène
6	Phénol
7	Naphtalène
8	Phénanthrène
9	Pyrène

La dernière série d'essais appelée « essais cinétiques » a pour objectif d'obtenir la cinétique de dégradation du composé « modèle » identifié comme le plus stable par les essais de stabilité.

Pour cela, différents essais seront menés, en faisant varier la température, la longueur du lit, la teneur en eau et la teneur en goudrons selon le Tableau 5-8.

Tableau 5-8 : Paramètres ou niveaux utilisés dans la grille d'essais

Variable		Niveau -1	Niveau 0	Niveau 1
T	Température	900°C	1000°C	1050°C
L	Longueur du lit	10 cm	20 cm	15 cm
E	Teneur en eau des gaz	12 % (humidité de la biomasse)	15 % (valeur sur essai dans RTGP)	26 % (stoechiométrie)
G	Teneur en goudrons	5000 ppm	10000 ppm	15000 ppm

Dans le Tableau 5-9, les lignes sur lesquelles est noté « -1 0 1 » signifient que le paramètre sera étudié par variation de sa valeur lors d'un seul essai.

Tableau 5-9 : Grille d'essais expérimentaux sur le mini-RTGP

Essais		Niveau X			
		T	L	E	G
Essais à Blanc	BE	-	0	0	-
	BG	-	0	-	0
Essais préliminaires	T	Paliers	0	-	-
	P _{H2O} (1)	0	0	0	-
	P _{H2O} (2)	Rampe de 900 à 1050°C	0	-1	-
	P _{CO2} (1)	0	0	-	-
	P _{CO2} (2)	Rampe de 900 à 1050°C	0	-	-
	P _{H2O-CO2}	0	0	0	-
	P _{CH4} (1)	0	0	-	-
	P _{CH4} (2)	0	0	-	-
	P _{mélange} (2)	0	0	-	-
	P _{mélange} (2)	Rampe de 900 à 1050°C	0	-	-
Essais de stabilité	G ₁	0	0	0	0
	G ₂	0	0	0	0
	G ₃	0	0	0	0
	G ₄	0	0	0	0
	G ₅	0	0	0	0
	G ₆	0	0	0	0
	G ₇	0	0	0	0
	G ₈	0	0	0	0
	G ₉	0	0	0	0
Essais cinétiques	G _{n°1} T	-1 0 1	0	0	0
	G _{n°1} E	0	0	-1 0 1	0
	G _{n°1} L1	0	1	0	0
	G _{n°1} L-1	0	-1	0	0
	G _{n°1} G	0	0	0	-1 0 1

Ainsi, 29 essais ont été prévus c'est-à-dire :

- 2 essais à blanc
- 10 essais préliminaires
- 8 essais de stabilités
- 5 essais de cinétiques

5.4 MÉTHODE D'ANALYSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

5.4.1 Données acquises sur un essai

La Figure 5-15 décrit les différentes lignes du dispositif expérimental et montre les différentes données obtenues lors d'un essai. Ces données expérimentales sont également présentées dans le Tableau 5-10.

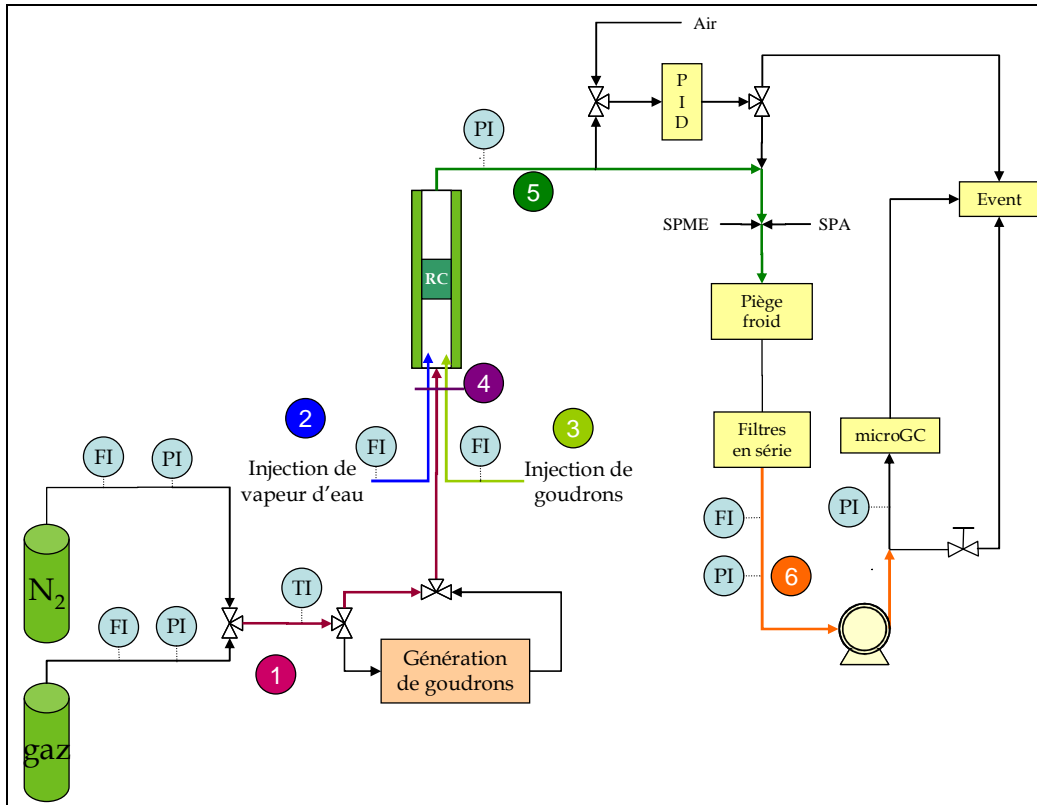


Figure 5-15 : Schéma du dispositif expérimental

Tableau 5-10 : Données connues (X) ou calculées (C) après un essai

Courant	Nom	Température	Concentration	Débit	Pression
1	Entrée gaz	X	X	X	X
2	Vapeur d'eau		X	X	
3	Goudrons		X	X	
4	Entrée réacteur				
5	Sortie four	X			X
6	Sortie piège froid		X	C	X

Tableau 5-11 : Composés mesurés (M) ou calculés (C) après un essai

Composé	Entrée	Sortie
H ₂	M	M
CH ₄	M	M
CO	M	M
CO ₂	M	M
H ₂ O	M	C
Goudrons	M	C ⁷

⁷ Les analyses de goudrons n'étant pas considérées comme complètement quantitatives

- En entrée :

En entrée tous les courants sont connus, nous avons le gaz modèle, la vapeur d'eau et le goudron modèle.

- Débit molaire d'azote $\dot{n}_{N_2}^4$
- Débit molaire de gaz \dot{n}_{gaz} et sa composition molaire en CO, H₂, CH₄, CO₂
- Débit molaire d'eau $\dot{n}_{H_2O}^4$
- Débit molaire de goudrons \dot{n}_G^4 (pas toujours connu lors de l'utilisation de la génération d'atmosphère chargée en goudrons)

- En sortie :

En ce qui concerne la sortie, les seules données obtenues sont :

- la composition du courant de gaz permanents en CO, H₂, CH₄, CO₂ ;
- le débit de sortie des gaz permanents qui dépend de la pression et de la composition du gaz en sortie de dispositif expérimental. Ce débit n'est donc pas utilisé dans le bilan ;
- la perte de masse du résidu carboné est obtenue par pesée avant et après l'essai ;

En revanche, le débit d'eau en sortie ainsi que le débit et la composition de la phase goudrons manquent.

5.4.2 Calcul du bilan matière

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- le résidu carboné est assimilé à du carbone ;
- les goudrons en entrée sont assimilés à une molécule C_xH_y et en sortie les goudrons sont calculés en équivalence C_xH_y ;
- aucun dépôt dans le lit n'est considéré, excepté du carbone produit par des réactions.

En fonction des données expérimentales acquises, il a été choisi de faire des bilans sur les éléments atomiques : C, H et O. Pour obtenir l'ensemble des débits molaires des gaz permanents on utilise la conservation de l'élément azote inerte vis-à-vis des réactions. Nous avons : $\dot{n}_{N_2}^4 = \dot{n}_{N_2}^6$

Par ailleurs on calcule la teneur en azote par rapport aux autres gaz :

$$y_{N_2}^6 = 1 - \sum_{i=1}^{n_g-1} y_i^6 = 1 - (y_{CH_4}^6 + y_{CO}^6 + y_{CO_2}^6 + y_{C_2-C_3}^6 + y_{H_2}^6) \quad [5-2]$$

Par la suite, nous obtenons les débits molaires des autres gaz à partir de l'azote :

$$\dot{n}_i^6 = y_i^6 \cdot \frac{\dot{n}_{N_2}^6}{y_{N_2}^6} \quad [5-3]$$

On en déduit le nombre de mole en C, H et O mesuré à chaque temps :

Tableau 5-12 : Calcul du nombre de moles de C, H et O mesuré en entrée et en sortie

En entrée	En sortie
$\dot{n}_{C\text{ mesuré}}^4 = \dot{n}_{CH_4}^4 + \dot{n}_{CO}^4 + \dot{n}_{CO_2}^4 + n_C^G \cdot \dot{n}_G^4$ [5-4]	$\dot{n}_{C\text{ mesuré}}^6 = \dot{n}_{CH_4\text{ mesuré}}^6 + \dot{n}_{CO\text{ mesuré}}^6 + \dot{n}_{CO_2\text{ mesuré}}^6$ [5-5]
$\dot{n}_{H\text{ mesuré}}^4 = 4 \cdot \dot{n}_{CH_4}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2O}^4 + n_{HG} \cdot \dot{n}_H^G$ [5-6]	$\dot{n}_{H\text{ mesuré}}^6 = 4 \cdot \dot{n}_{CH_4\text{ mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2\text{ mesuré}}^6$ [5-7]
$\dot{n}_{O\text{ mesuré}}^4 = \dot{n}_{CO}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2}^4 + \dot{n}_{H_2O}^4$ [5-8]	$\dot{n}_{O\text{ mesuré}}^6 = \dot{n}_{CO\text{ mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2\text{ mesuré}}^6$ [5-9]

En ce qui concerne l'eau, le débit n'est pas mesuré en sortie du réacteur. Nous pouvons obtenir en revanche $\dot{n}_{H_2O}^6$ par la différence de nombre de moles d'oxygène mesuré en entrée et en sortie, en posant l'hypothèse que H₂O est le seul composé non mesuré comprenant de l'oxygène :

$$\dot{n}_{H_2O\text{ calculé}}^6 = \dot{n}_{O\text{ mesuré}}^4 - \dot{n}_{O\text{ mesuré}}^6 \quad [5-10]$$

De même pour les goudrons, la mesure de la masse de goudrons en sortie de four n'étant pas suffisamment précise, le débit molaire en sortie de goudrons peut être calculé par la différence du nombre de moles d'hydrogène calculé en entrée et en sortie. Ainsi, le débit molaire de goudrons sera calculé en équivalence C_xH_y c'est-à-dire en prenant l'hypothèse selon laquelle le composé « modèle » se dégrade uniquement en gaz incondensables et en carbone et garde ainsi la même formule C_xH_y.

$$n_H^G \cdot \dot{n}_{G\text{ calculé}}^6 = \dot{n}_H^4 - \dot{n}_{H\text{ mesuré}}^6 - 2 \cdot \dot{n}_{H_2O\text{ calculé}}^6 \quad [5-11]$$

Nous pouvons ainsi reprendre les calculs du nombre de moles de C, H et O en sortie en prenant en compte cette fois-ci les débits d'eau et de goudrons calculés :

$$\dot{n}_{C\text{ total}}^6 = \dot{n}_{CH_4\text{ mesuré}}^6 + \dot{n}_{CO\text{ mesuré}}^6 + \dot{n}_{CO_2\text{ mesuré}}^6 + n_C^G \cdot \dot{n}_{G\text{ calculé}}^6 \quad [5-12]$$

$$\dot{n}_{H\text{ total}}^6 = 4 \cdot \dot{n}_{CH_4\text{ mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2\text{ mesuré}}^6 + n_H^G \cdot \dot{n}_{G\text{ calculé}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2O\text{ calculé}}^6 \quad [5-13]$$

$$\dot{n}_{O\text{ total}}^6 = \dot{n}_{CO\text{ mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2\text{ mesuré}}^6 + \dot{n}_{H_2O\text{ calculé}}^6 \quad [5-14]$$

Par ailleurs la variation de masse du résidu carboné est obtenue par pesée avant et après l'essai et doit correspondre à l'expression [5-15].

$$\Delta m_C = m_C^5 - m_C^4 \quad [5-15]$$

5.4.3 Calcul des incertitudes

Une estimation des incertitudes peut être faite en identifiant dans un premier temps les mesures où des incertitudes apparaissent, puis en estimant le degré d'incertitude de chaque mesure. Ces incertitudes des mesures sont données dans le Tableau 5-13.

Tableau 5-13 : Incertitudes sur les mesures

Mesure	Incertitudes
Pression	Correspondant à 0,05 bar : $\frac{\Delta P}{P} = \pm 5\%$
Température	Correspondant à 1°C : $\frac{\Delta T}{T} = \pm 0,5\%$

Mesure	Incertitudes															
Composition du gaz comprimé	Incertitudes données par le fournisseur : $\frac{\Delta x_i^4}{x_i^4} = 0,5\%$															
Dimensions de la seringue	Incertitudes sur r et L dues au pied à coulisse : 0,2 mm Diamètre : $\frac{\Delta r_{seringue}}{r_{seringue}} = 5\%$ Longueur : $\frac{\Delta L_{seringue}}{L_{seringue}} = 2\%$															
Composition donnée par le microGC	$\frac{\Delta y_i^6}{y_i^6} = 5\%$ Tableau 5-14 : Incertitudes absolues sur les concentrations données par le microGC															
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>H₂</th> <th>CH₄</th> <th>CO</th> <th>CO₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Concentration</td> <td>25 %</td> <td>0,5 %</td> <td>32 %</td> <td>0,5 %</td> </tr> <tr> <td>Incertitude absolue</td> <td>1,25</td> <td>0,025</td> <td>1,6</td> <td>0,025</td> </tr> </tbody> </table>	Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	Concentration	25 %	0,5 %	32 %	0,5 %	Incertitude absolue	1,25	0,025	1,6	0,025
Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂												
Concentration	25 %	0,5 %	32 %	0,5 %												
Incertitude absolue	1,25	0,025	1,6	0,025												
Débit volumique des gaz	$\frac{\Delta Q^4}{Q^4} = 2\%$															

Par la suite, les incertitudes sur les données calculées sont obtenus à l'aide des incertitudes sur les mesures et sont présentés dans le Tableau 5-15.

Dans un premier temps, ce calcul d'incertitudes sert à savoir si le taux de conversion des goudrons calculé rentre dans cette incertitude pour voir dans quelle mesure les effets constatés sont significatifs ou non.

Tableau 5-15 : Calcul des incertitudes sur les données calculées

Données	Incertitudes
Entrée	
Débit molaire d'azote	$\dot{n}_{gaz}^4 = \frac{P \cdot Q}{R \cdot T}$ $\frac{\Delta \dot{n}_{gaz}^4}{\dot{n}_{gaz}^4} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta Q^4}{Q^4} = 7,5\%$
Débit molaire partiel	$\dot{n}_i^4 = \dot{n}_{gaz}^4 \cdot y_i^4$ $\frac{\Delta \dot{n}_i^4}{\dot{n}_i^4} = \frac{\Delta \dot{n}_{gaz}^4}{\dot{n}_{gaz}^4} + \frac{\Delta y_i^4}{y_i^4} = 8\%$
Débit d'eau	$\dot{n}_{H_2O}^4 = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \rho$ $\frac{\Delta \dot{n}_{H_2O}^4}{\dot{n}_{H_2O}^4} = 2 \cdot \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta L}{L} = 12\%$
Débit de goudrons	$\dot{n}_G^4 = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \rho$ $\frac{\Delta \dot{n}_G^4}{\dot{n}_G^4} = 2 \cdot \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta L}{L} = 12\%$
Sortie	

Données	Incertitudes
Fraction molaire en azote	$\dot{n}_i^6 = \frac{\dot{n}_{N_2}^6 \cdot x_i^6}{y_{N_2}^6} \rightarrow \frac{\Delta \dot{n}_i^6}{\dot{n}_i^6} = \frac{\Delta \dot{n}_{N_2}^6}{\dot{n}_{N_2}^6} + \frac{\Delta y_i^6}{y_i^6} + \frac{\Delta y_{N_2}^6}{y_{N_2}^6} = 19,9\%$
Débit molaire en gaz	$\dot{n}_i^6 = \frac{\dot{n}_{N_2}^6 \cdot y_i^6}{y_{N_2}^6} \rightarrow \frac{\Delta \dot{n}_i^6}{\dot{n}_i^6} = \frac{\Delta \dot{n}_{N_2}^6}{\dot{n}_{N_2}^6} + \frac{\Delta y_i^6}{y_i^6} + \frac{\Delta y_{N_2}^6}{y_{N_2}^6} = 19,9\%$
Débit molaire d'eau en sortie	$\dot{n}_{O_{mesuré}}^4 = \dot{n}_{CO}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2}^4 + \dot{n}_{H_2O}^4 \rightarrow \Delta \dot{n}_{O_{mesuré}}^4 = \Delta \dot{n}_{CO}^4 + 2 \cdot \Delta \dot{n}_{CO_2}^4 + \Delta \dot{n}_{H_2O}^4 = 0,087$ $\dot{n}_{O_{mesuré}}^6 = \dot{n}_{CO_{mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{CO_2_{mesuré}}^6 \rightarrow \Delta \dot{n}_{O_{mesuré}}^6 = \Delta \dot{n}_{CO_{mesuré}}^6 + 2 \cdot \Delta \dot{n}_{CO_2_{mesuré}}^6 = 0,165$ $\dot{n}_{H_2O_{calculé}}^6 = \dot{n}_{O_{mesuré}}^4 - \dot{n}_{O_{mesuré}}^6$ $\frac{\Delta \dot{n}_{H_2O_{calculé}}^6}{\dot{n}_{H_2O_{calculé}}^6} = \frac{\Delta \dot{n}_{O_{mesuré}}^4 + \Delta \dot{n}_{O_{mesuré}}^6}{\dot{n}_{O_{mesuré}}^4 - \Delta \dot{n}_{O_{mesuré}}^6} = 182\%$
Débit molaire du composé modèle	$\dot{n}_{H_{mesuré}}^4 = 4 \cdot \dot{n}_{CH_4}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2}^4 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2O}^4 + n_H^G \cdot \dot{n}_G^4 \rightarrow \Delta \dot{n}_{H_{mesuré}}^4 = 0,168$ $\dot{n}_{H_{mesuré}}^6 = 4 \cdot \dot{n}_{CH_4_{mesuré}}^6 + 2 \cdot \dot{n}_{H_2_{mesuré}}^6 \rightarrow \Delta \dot{n}_{H_{mesuré}}^6 = 0,26$ $n_H^G \cdot \dot{n}_{G_{calculé}}^6 = \dot{n}_H^4 - \dot{n}_{H_{mesuré}}^6 - \dot{n}_{H_2O_{calculé}}^6 \times 2$ $\frac{\Delta \dot{n}_{G_{calculé}}^6}{\dot{n}_{G_{calculé}}^6} = 300\%$

Ainsi, dans l'exemple choisi, nous obtenons que l'incertitude sur les débits molaires en gaz incondensables en sortie est de 20 %. Les incertitudes liées aux débits molaires de l'eau et des goudrons sont quant à elles très importantes. Cela s'explique par le fait que ces débits sont induits par plusieurs calculs et il y a donc accumulation des incertitudes.

5.5 CONCLUSION

Un dispositif expérimental, nommé mini-RTGP, a été développé dans l'objectif de mener des essais plus aisément en minimisant les incertitudes sur les essais par rapport à ce qui peut être fait sur le RTGP lui-même. L'avantage de ce dispositif expérimental est également de pouvoir maîtriser les entrées matière pour obtenir des essais comparables. Les caractéristiques liées à ce dispositif ont été définies, les difficultés d'expérimentation ont été soulignées ainsi que les solutions qui ont été apportées.

Le mini-RTGP comprend 3 zones : une zone d'entrée des réactifs qui sont les gaz, la vapeur d'eau et les goudrons, pour l'injection des goudrons une génération d'atmosphère contrôlée a été développée ; une zone réactionnelle qui a subi quelques changements en cours de développement ; et une zone d'analyse et de mesures dont la mise au point a été fastidieuse pour pouvoir obtenir le maximum d'informations pour l'analyse des résultats. Par ailleurs, la méthodologie d'analyse des essais sur la base de bilans matière a été mise en place ainsi que la grille d'essais nécessaires pour obtenir, en un minimum d'effort expérimental, les informations requises à l'identification des cinétiques des réactions.

CHAPITRE 6 : RÉSULTATS

EXPÉRIMENTAUX

Chapitre 6. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

6.1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur le dispositif expérimental mini-RTGP décrit dans le chapitre précédent ainsi que l'analyse de ces résultats. Les essais effectués sont explicités dans le Tableau 5-9 et rappelés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Essais effectués sur le mini-RTGP

Essais Préliminaires				Essais de stabilité	Essais de cinétique
Prétraitement thermique	Gazéification du résidu carboné	Dégradation du méthane	Conversion du gaz modèle	Dégradation des 9 composés modèles	Dégradation du composé modèle le plus stable
P _T	P _{H₂O} ; P _{CO₂} ; P _{H₂O-CO₂}	P _{CH₄}	P _{mélange}	G ₁ à G ₉	G _T

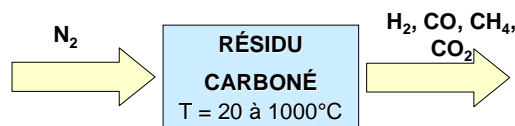
Dans un premier temps les essais préliminaires sont exposés. Ils correspondent à l'étude de la gazéification du résidu carboné et de la conversion du méthane puis du gaz modèle en absence de goudron. Par la suite les résultats de dégradation des composés modèles sont présentés et analysés. Enfin les résultats d'analyse des goudrons en sortie du dispositif en GC/MS sont détaillés.

6.2 ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Les premiers essais sont des essais préliminaires décrits dans le Tableau 5-9. L'objectif est de maîtriser les phénomènes qui peuvent agir sur la dégradation des goudrons ou qui ont lieu simultanément. Ainsi, nous allons nous intéresser tout d'abord au prétraitement thermique du résidu carboné, essais P_T. Ce prétraitement peut influencer non seulement la gazéification du résidu carboné mais peut-être également la dégradation des goudrons. Puis nous présenterons les essais sur la gazéification du résidu carboné, en présence du dioxyde de carbone, essais P_{CO₂}, en présence d'eau, essais P_{H₂O}, puis avec les deux gazéifiants, essai P_{H₂O-CO₂}. Enfin, nous analyserons les essais sur la conversion du méthane, essais P_{CH₄}, puis de l'ensemble des gaz, essais P_{mélange}.

6.2.1 P_T : Prétraitement thermique du résidu carboné sous atmosphère inerte

Un premier essai a été réalisé dans le but de voir le comportement du lit vis-à-vis de la température sous atmosphère inerte (balayage sous azote à 40 l/h) en



utilisant le microGC en sortie. Pour cela, le premier essai a été réalisé en utilisant deux paliers de température :

- le premier à 800°C pour reproduire le traitement thermique du résidu carboné dans le RTGP à 800°C pendant une nuit ;
- le second à 1000°C pour simuler la chauffe du résidu carboné dans le RTGP pendant quelques heures avant l'essai.

Les résultats de l'essai, présentés en Figure 6-1, donne les débits molaires des gaz détectés au microGC en sortie ainsi que la température en fonction du temps.

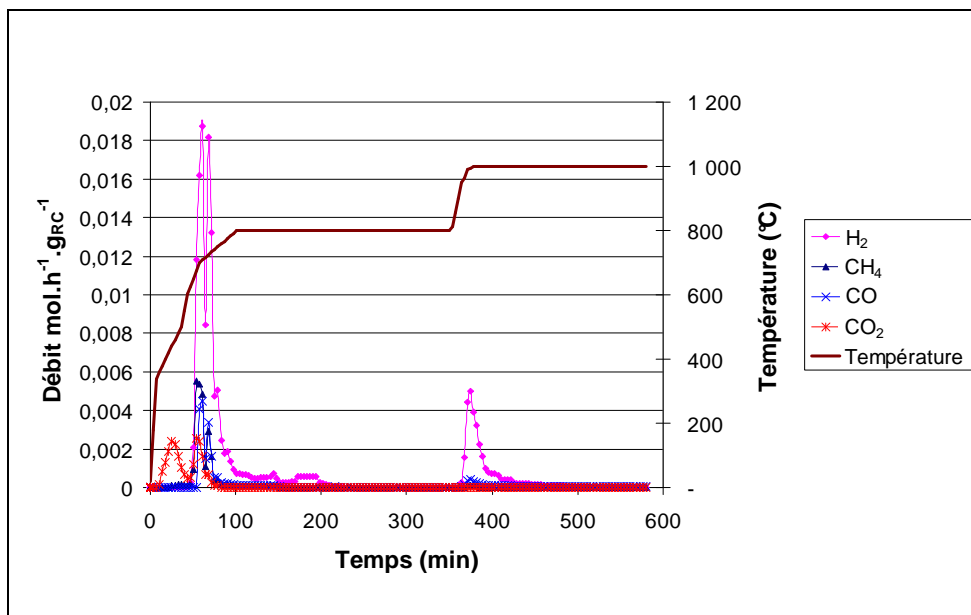


Figure 6-1 : Essai P_T(1) : Prétraitement thermique du résidu carboné sous azote à 800°C puis à 1000°C pour une masse de résidu carboné initiale de 41,3 g

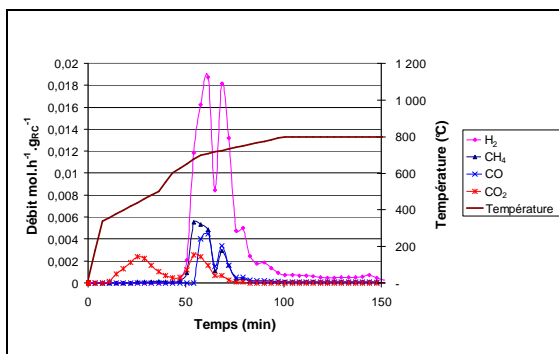


Figure 6-2 : Essai P_T(1) : Agrandissement de la première zone de volatilisation à des températures inférieures à 800°C

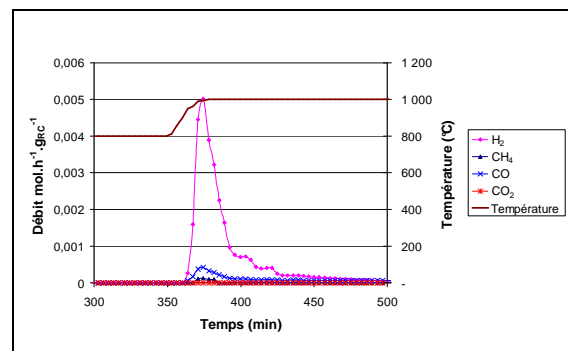


Figure 6-3 : Essai P_T(1) : Agrandissement de la deuxième zone de volatilisation entre 800°C et 1000°C

Cette expérience montre que vers 400°C (cf. Figure 6-2), il y a une première désorption de CO₂ puis à partir de 700°C, des gaz en quantité non négligeable sont générés : de l'hydrogène, du méthane, du dioxyde et du monoxyde de carbone. Nous observons que les gaz ne se dégagent quasiment plus avant d'atteindre 800°C sauf l'hydrogène qui persiste pendant près de 150 min. Après 3 heures à 800°C, plus aucun gaz n'est produit. La température est alors élevée à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 7°C.min⁻¹.

À une température d'environ 950°C les mêmes gaz sont de nouveau émis à l'exception du méthane (cf. Figure 6-3). Par comparaison avec les pics observés à 800°C, les niveaux de production sont plus faibles. La production d'hydrogène est la plus importante et peut être observée pendant près de 150 minutes.

À partir de ces quantités de gaz mesurés en sortie, la perte de masse de résidu carboné peut être estimée en intégrant la quantité de chacun des composés *i* (H₂, CH₄, CO et CO₂) au cours du temps selon l'expression [6-1].

$$\Delta m = \sum_{\Delta t} \left(\sum_j (M_j \cdot C_j(t)) \right) \cdot \Delta t \quad [6-1]$$

Cette perte de masse calculée est de 5,94 g et la perte de masse mesurée expérimentalement est de 6,6 g soit une erreur relative de 10 % pour une masse de résidu carboné initiale de 41,3 g.

Par un calcul similaire sur les éléments, C, H et O (expression [6-2]), nous avons calculé la composition du résidu carboné en C_xH_yO_z, en fonction de la température à partir des expressions [6-4] et [6-5]. La composition massique du résidu carboné initial est celle du résidu carboné obtenu en sortie de pyrolyse : 90,5 % en C, 3 % en H et 6,5 % en O [BRO2006]. On peut le représenter par la formule brute exprimée en moles : CH_{0,40}O_{0,05}.

$$\Delta m_i = \sum_{\Delta t} \left(\sum_j (n_{ij} \cdot C_j(t)) \right) \cdot \Delta t \cdot M_i \quad [6-2]$$

$$C_x H_y O_z \quad x = 1 \quad [6-3]$$

$$y = \frac{(m_H)_{init} - (\Delta m_H)_{sortie}}{(m_C)_{init} - (\Delta m_C)_{sortie}} \times \frac{M_C}{M_H} \quad [6-4]$$

$$z = \frac{(m_O)_{init} - (\Delta m_O)_{sortie}}{(m_C)_{init} - (\Delta m_C)_{sortie}} \times \frac{M_C}{M_O} \quad [6-5]$$

Sur la Figure 6-4, la masse du résidu carboné ainsi que sa composition en fonction de la température sont représentées. On remarque que la composition élémentaire est quasiment constante jusqu'à 400°C. Entre 400 et 500°C, seule la teneur en oxygène par unité de carbone a diminuée, cela correspond au dégazage de CO₂. Sur ce domaine de température, la perte de masse augmente légèrement mais elle est la plus importante entre 600 et 750°C environ. Cette perte de masse correspond à 58,5 % de la perte de masse totale du résidu carboné. D'autre part sur ce domaine de température, le résidu carboné est fortement appauvri en H et en O.

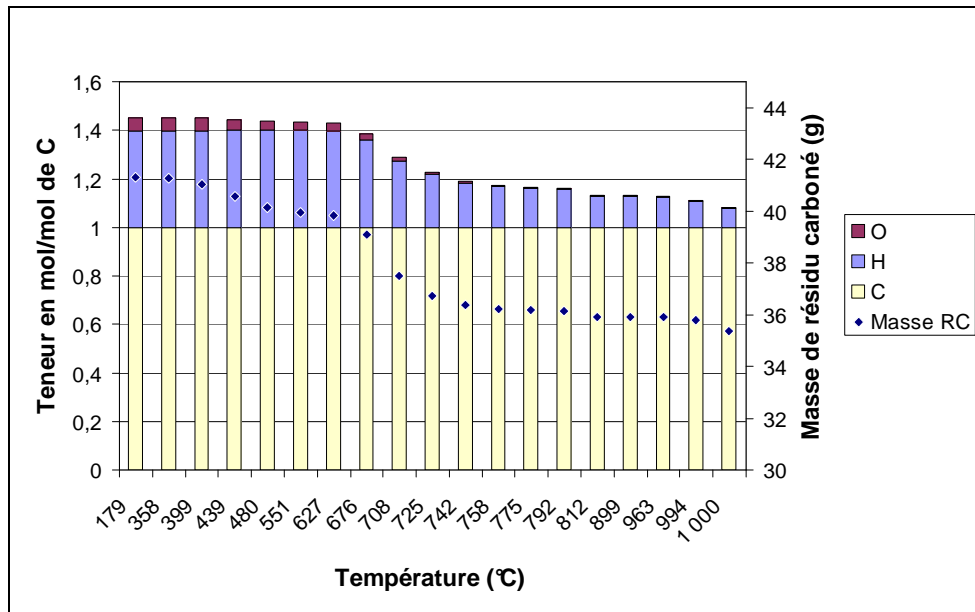


Figure 6-4 : Essai P_T(1) : Composition et perte de masse du résidu carboné en fonction de la température

Les compositions du résidu carboné aux deux températures de palier sont données dans le Tableau 6-2.

Tableau 6-2 : Essai P_T(1) : Composition du résidu carboné aux températures de paliers

Température	Composition du résidu carboné	% massique de carbone
Initialement	CH _{0,40} O _{0,05}	90,5
800°C	CH _{0,13} O _{0,003}	98,5
1000°C	CH _{0,08} O _{0,0008}	99,2

Les prétraitements thermiques suivants (RC2 à RC6), ont servis à la préparation du résidu carboné pour les autres essais (P_{H2O}, P_{CO2}...). Les pertes de masses ont été reportées dans le Tableau 6-3 et on observe que la perte de masse moyenne est d'environ 15 %.

Tableau 6-3 : Résultats du prétraitement thermique du résidu carboné à 800 et 1000°C

Conditions	RC1	RC2	RC3	RC4	RC5	RC6
m _{initiale} (g)	41,3	41,1	30,5	39,9	38,7	37,3
m _{finale} (g)	34,7	35,4	26,1	33,4	32,5	31,7
Δm (g)	6,6	5,7	4,4	6,5	6,2	5,6
Δm/m _{initiale} (%)	16	14	14	16	16	15
Four	Mini-RTGP	Four de prétraitement				
Températures	800-1000°C					
Essai	P _T (1) + P _{H2O} (2)	P _{CO2} (1)	G ₁	G ₁	P _{mélange} (1)	P _{CH4} (1)

Par la suite, il a été envisagé d'effectuer des essais de conversion, suivants les essais de prétraitement, à des températures atteignant 1200°C, comme par exemple lors de l'essai P_{H2O}(1). Ainsi, il serait judicieux d'effectuer un prétraitement thermique jusqu'à 1200°C pour ne pas gêner l'analyse des réactions par un dégazage de certains produits. Pour vérifier que cela est nécessaire, un deuxième essai de prétraitement

thermique a été effectué dans le mini-RTGP en faisant des paliers tous les 100°C (cf. Figure 6-5) et en montant jusqu'à 1200°C avec des gradients de 5°C/min. On observe un schéma de dégazage identique à l'expérience précédente : un dégazage du CO₂ et du méthane aux basses températures jusqu'à 400°C, un dégazage de l'hydrogène à partir de 600°C et un dégazage du CO sur la totalité du domaine de température.

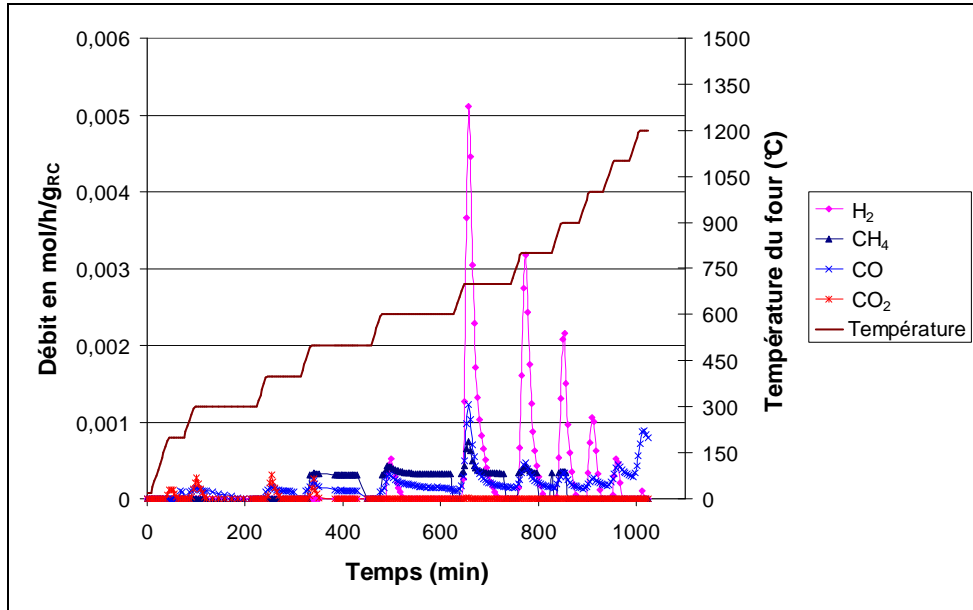


Figure 6-5 : Essai P_T(2) : Prétraitement thermique sous azote de 36 g de résidu carboné en utilisant des paliers de 100 à 1200°C

Tous les composés ont le même comportement c'est-à-dire, sur chaque palier le dégazage est important puis il diminue. Pour tous les gaz, le dégazage est maximum à 700°C. Le monoxyde de carbone a un comportement similaire à celui des autres jusqu'à 950°C puis le pic de dégazage augmente à chaque palier, contrairement aux autres composés ou les pics de dégazage diminuent avec la température.

On peut se demander si à haute température le quartz (SiO₂), constitutif du tube renfermant le résidu carboné pour le prétraitement, ne réagit pas avec le résidu carboné car, comme cela est illustré sur la photo présentée en Figure 6-6, le quartz est attaqué et s'effrite au niveau de la zone de contact avec le résidu carboné et présente également des amas de matière incrustés dans le quartz.



Figure 6-6 : Tube de quartz après quelques essais

De la même manière que précédemment, à l'aide des expressions [6-2] à [6-5], nous avons calculé la composition du résidu carboné en fonction de la température en partant d'un résidu carboné initial correspondant à $\text{CH}_{0,40}\text{O}_{0,05}$. La Figure 6-7 donne l'évolution de la composition du résidu carboné ainsi que la masse de résidu carboné à la fin de chaque palier.

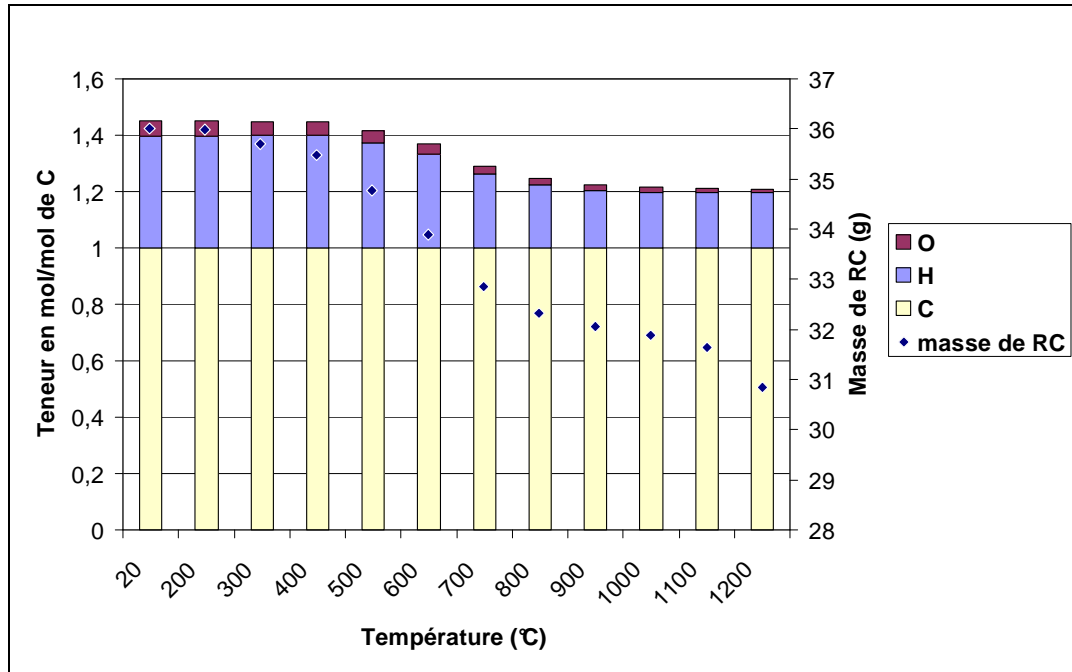


Figure 6-7 : Essai $P_T(2)$: Composition molaire du résidu carboné à chaque fin de palier

Lors de l'essai $P_T(2)$ une faible perte de masse se produit entre 200 et 400°C puis la perte de masse est plus importante et régulière entre 400 et 800°C et ralentie jusqu'à 1100°C. Puis, entre 1100°C et 1200°C la perte de masse est importante ; cela correspond au dégazage du CO durant la fin de l'essai.

La perte de masse totale est plus régulière que sur l'essai précédent $P_T(1)$. En effet, la perte de masse entre 600 et 750°C représentait près de 60 % de la perte de masse totale or dans l'essai $P_T(2)$, la perte de masse représente seulement 47 % de la perte de masse obtenue à 1000°C. Cela peut s'expliquer par la différence de régime de chauffe du résidu carboné. En effet, dans le premier cas, le premier palier s'effectuait à 800°C et la vitesse de chauffe du four était rapide, contrairement au deuxième essai.

Ainsi, on observe que les parts d'hydrogène et d'oxygène diminuent progressivement de 400 à 1000°C. Les compositions aux températures de 800°C, 1000°C et 1200°C sont données dans le Tableau 6-4.

Tableau 6-4 : Essai $P_T(2)$: Composition du résidu carboné

Température	Composition du résidu carboné	% massique de carbone
initial	$\text{CH}_{0,40}\text{O}_{0,05}$	90,5
800°C	$\text{CH}_{0,22}\text{O}_{0,025}$	95,09
1000°C	$\text{CH}_{0,20}\text{O}_{0,02}$	95,85
1200°C	$\text{CH}_{0,20}\text{O}_{0,006}$	97,59

En comparant la composition des résidus carbonés sur les deux essais (cf. Tableau 6-4 et Tableau 6-2) nous remarquons qu'une vitesse de chauffe plus élevée donne un résidu carboné davantage appauvri en hydrogène et quasi exempt d'oxygène.

Le Tableau 6-5 récapitule les expériences de prétraitement thermique aux températures un peu plus élevées. La moyenne de la perte de masse est proche de 16 %. Cependant la valeur de l'essai RC10 est étonnamment basse.

Tableau 6-5 : Traitement du résidu carboné à une température de 1050°C

Conditions	RC7	RC8	RC9	RC10	RC11
m _{initiale} (g)	36	41,2	39,1	41,2	45,2
m _{finale} (g)	29,7	34,6	32,5	35,7	38,3
Δm (%)	6,3	6,6	6,6	5,5	6,9
Δm (g)	17,50 %	16,02 %	16,88 %	13,35 %	15,27 %
Four	Mini-RTGP	Four paille			
Températures	1200°C	800-1050°C		800-1050°C	

Une augmentation de la température entraîne donc une perte de masse supplémentaire, la perte de masse à 1000°C étant de 15 %, 16 % à 1050°C et 17,5 % à 1200°C.

Pour conclure sur le prétraitement du résidu carboné on peut donc dire que l'augmentation de la vitesse de chauffe du résidu carboné diminue la part de O et H du résidu carboné. En effet, à 1000°C l'essai P_T(2) donne un résidu carboné de composition CH_{0,20}O_{0,02} malgré la perte de CO en fin d'essai et l'essai P_T(1) un résidu carboné de composition CH_{0,08}O_{0,0008}. De même, pour la perte de masse, une vitesse de chauffe rapide donne un dégazage plus fort avec une perte de masse de 14,4 % à 1000°C, la perte de masse pour une chauffe en palier étant de 11,4 %. Ainsi, une vitesse de chauffe lente est préférable pour garder une hétérogénéité dans le résidu carboné c'est-à-dire une part d'hydrogène et d'oxygène supérieure dans le cas où ces hétérogénéités seraient précurseurs d'un effet catalytique dans le cas de la dégradation du méthane en particulier (cf. Chapitre 3 §3.3.2.1.2).

Ainsi le prétraitement sera fait dans un premier temps jusqu'à une température de 1050°C, cette température étant limitée par le four utilisé, en utilisant une rampe de 1,5°C/min environ. Dans ce cas, chaque lot de résidu carboné correspondant à chaque essai sera prétraité individuellement. Par la suite l'ensemble du résidu carboné issu d'une pyrolyse est traité en une seule fois dans le RTGP à 980°C (cf. Chapitre 4).

6.2.2 Gazéification du résidu carboné

La deuxième partie des essais préliminaires concerne la gazéification du résidu carboné. Ces essais ont été réalisés avec du CO₂ dans un premier temps puis en présence d'eau et enfin en présence des deux gazéifiants.

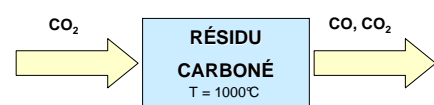
6.2.2.1 P_{CO2} : Gazéification au CO₂

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la gazéification au dioxyde de carbone. Les gaz présents dans ce système réactionnel sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone et la réaction à prendre en compte est la réaction [R CHAR-2].



6.2.2.1.1 Essai P_{CO2}(1)

Dans le premier essai, le dispositif est alimenté par un mélange gazeux CO₂-N₂ porté à 1000°C. Les teneurs molaires en CO₂ testées sont de 15,5 % et 7,75 % ce qui correspond à des débits molaires de 0,3 et 0,15 mol/h.



La Figure 6-8 présente les résultats expérimentaux pour ces deux débits d'alimentation. Dans les deux cas, le CO₂ est totalement converti en CO par la réaction de gazéification au dioxyde de carbone [R CHAR-2]. Ce résultat est en adéquation avec l'étude thermodynamique qui donne une concentration en CO₂ inférieure à 1.10⁻³ % à cette température. Pour ces essais, les débits d'alimentation en CO₂ sont limitants par rapport à la vitesse de la réaction.

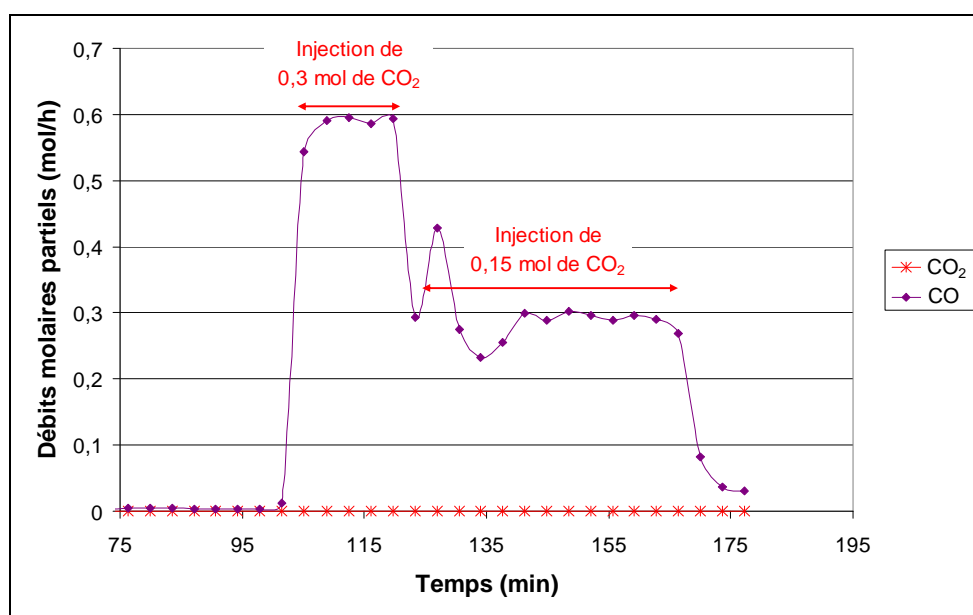


Figure 6-8 : Essai P_{CO2}(1) : Gazéification du résidu carboné par le CO₂ à 1000°C

6.2.2.1.2 Essai $P_{CO_2(2)}$

Afin de déterminer une cinétique, un second essai, l'essai $P_{CO_2(2)}$, a été réalisé en injectant du CO_2 pur à un débit de 2,16 mol/h sur une rampe de température de 800 à 1000°C et une pente d'environ 1°C/min. Les débits de CO et CO_2 obtenus à partir des concentrations données au microGC sont tracés en fonction du temps sur la Figure 6-9 et en fonction de la température sur la Figure 6-10 avec les débits des gaz à l'équilibre thermodynamique.

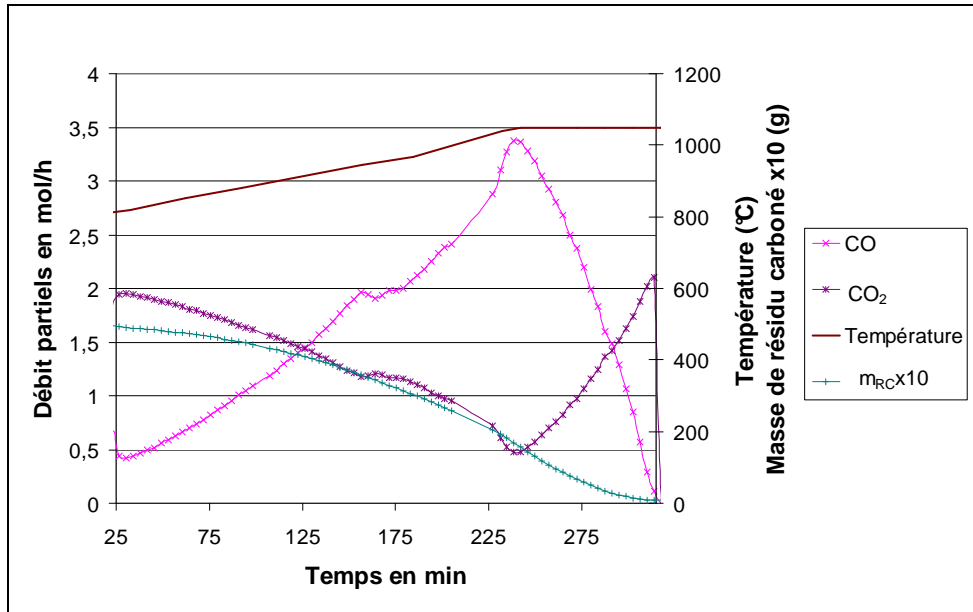
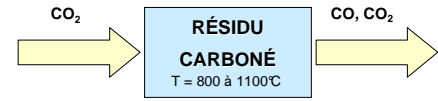


Figure 6-9 : Essai $P_{CO_2(2)}$: Débits molaires partiels des gaz en fonction du temps

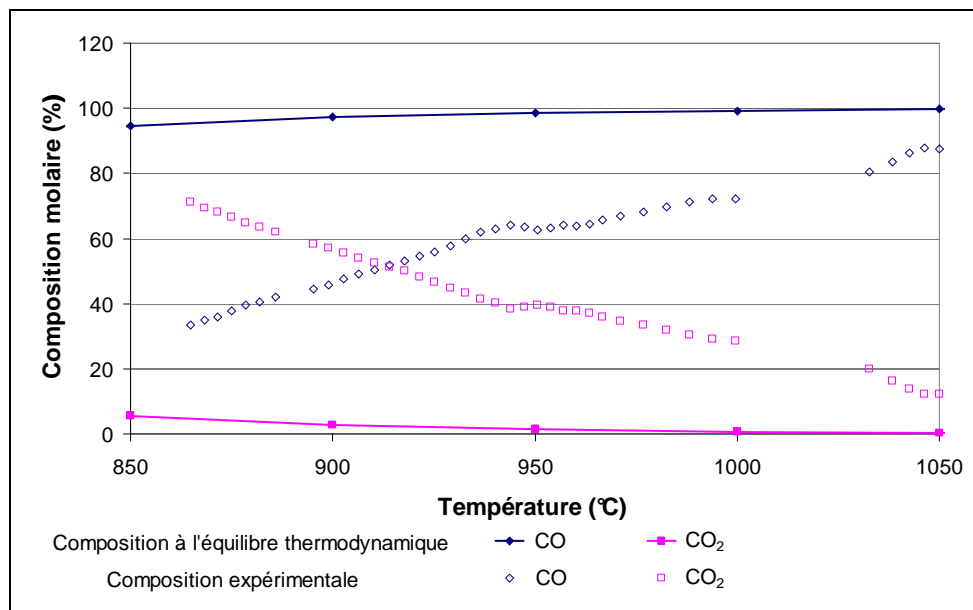


Figure 6-10 : Essai $P_{CO_2(2)}$: Composition molaire du gaz en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique et lors de l'essai $P_{CO_2(2)}$

Sur toute la durée de l'essai, le CO₂ reste présent en sortie du réacteur. A l'équilibre thermodynamique, la teneur en CO₂ est inférieure à 1 % sur tout le domaine de température. Les résultats montrent clairement que la réaction n'atteint pas l'équilibre thermodynamique.

Le débit d'alimentation n'est donc plus limitant pour la détermination de la cinétique de la réaction [R CHAR-2] qui se produit sur la totalité du domaine de température comme il est observé sur la Figure 6-11 qui présente l'avancement de la réaction en fonction du temps.

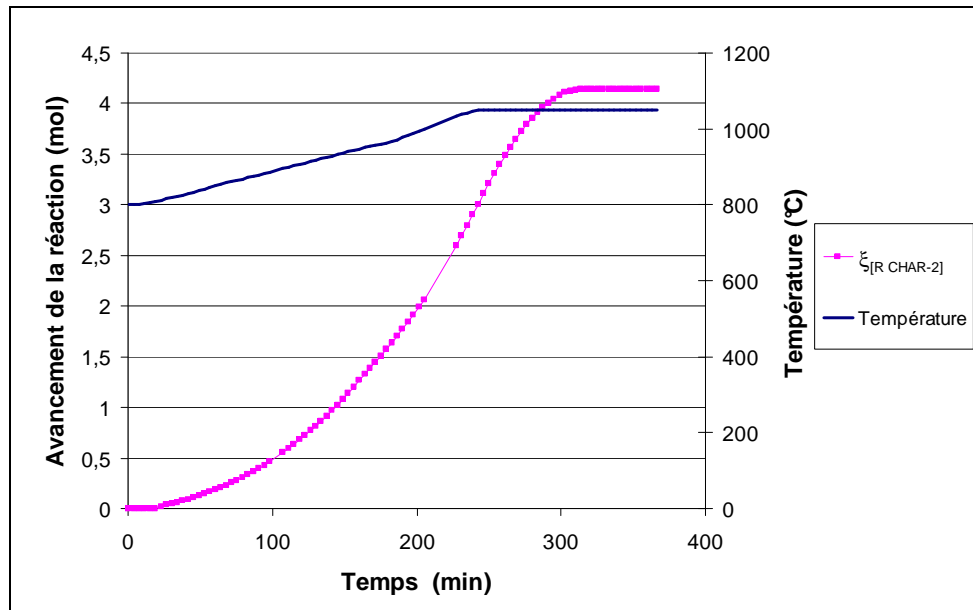


Figure 6-11 : Essai P_{CO2}(2) : Avancement de la réaction en fonction du temps sur la rampe de température

À partir d'environ 240 min après l'injection du CO₂, c'est-à-dire après avoir atteint 1050°C, la production de CO diminue (cf. Figure 6-9) et la vitesse de réaction diminue (cf. Figure 6-11). Au cours de cet essai deux paramètres influant sur la cinétique évoluent : la température qui augmente la vitesse de dégradation et la masse de résidu carboné qui diminue en fonction du temps et diminue ainsi la vitesse de la réaction.

On observe en effet sur la Figure 6-12, donnant l'avancement en fonction de la masse de résidu carboné sur la portion isotherme de l'essai, à 1050°C, que l'avancement de la réaction sur cette portion est proportionnel à la masse de résidu carboné restante. La masse de résidu carboné n'étant pas calculée en ligne, elle s'obtient comme dans la totalité des essais par le bilan carbone, expression [6-6].

$$m_{RC} = m_{RC0} - \sum_{\Delta t} (n_{C\text{sortie}} - n_{C\text{entrée}}) \cdot \Delta t \cdot M_C \quad [6-6]$$

À partir de 310 min, la réaction est nulle, la masse de résidu carboné calculée à partir de ce temps est très faible, inférieure à 1 g.

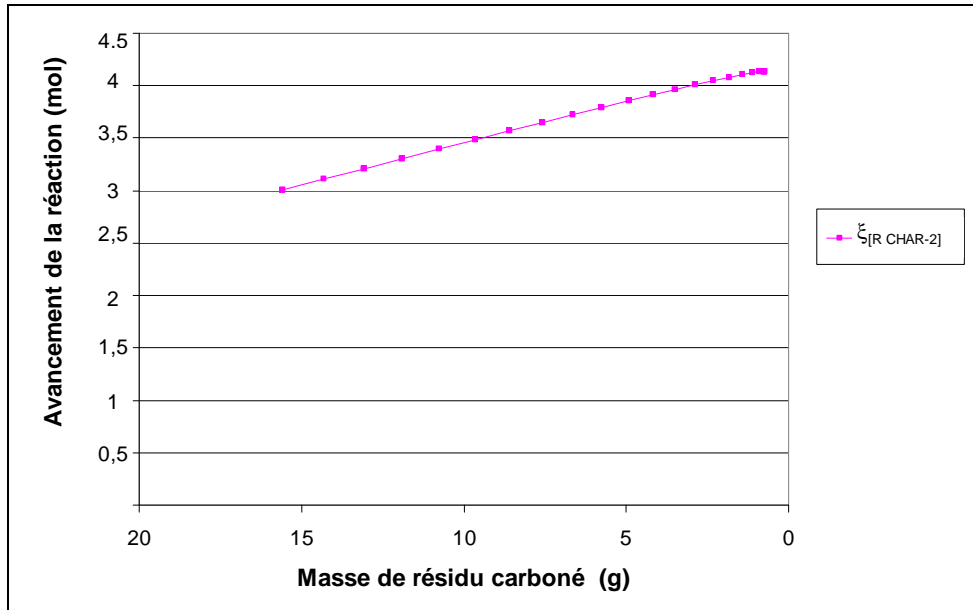


Figure 6-12 : Essai P_{CO2}(2) : Avancement de la réaction de gazéification au dioxyde de carbone en fonction de la masse de résidu carboné sur l'isotherme à 1050°C

Le calcul des constantes cinétiques peut être fait sur la partie non isotherme en définissant la vitesse selon l'expression [6-7] en fonction de la masse, du nombre de moles du résidu carboné ou de l'avancement de la réaction. La vitesse de réaction est définie par un modèle d'ordre n_{CO2} vis-à-vis du CO₂, expression [6-8].

$$r = \frac{dm_{RC}}{dt} \frac{1}{m_{RC}} = \frac{dn_{RC}}{dt} \frac{1}{n_{RC}} = \frac{d\xi}{dt} \frac{1}{U^S} \quad [6-7]$$

$$r = k \cdot P_{CO_2}^{n_{CO_2}} \text{ avec } n_{CO_2}=0,59 \text{ [OLL2003]} \quad [6-8]$$

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{CO_2}^{n_{CO_2}} \cdot U^S \quad [6-9]$$

La constante de vitesse est définie par la loi d'Arrhénius dont les paramètres sont obtenus en traçant ln(k) en fonction de 1/T, [6-11].

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad [6-10]$$

$$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad [6-11]$$

On obtient par régression linéaire les constantes cinétiques, présentées dans le Tableau 6-6.

Tableau 6-6 : Constante de vitesse de la gazéification du résidu carboné au CO₂

Ea (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹ .bar ^{-0,59})	k à 1000°C (s ⁻¹ .bar ^{-0,59})
161,86	790,86	1,8.10 ⁻⁴

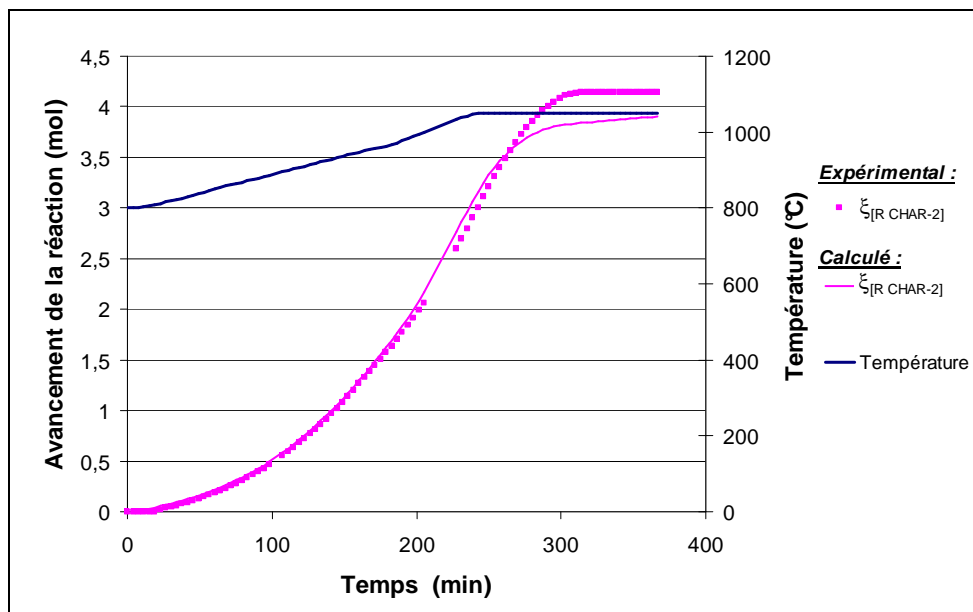


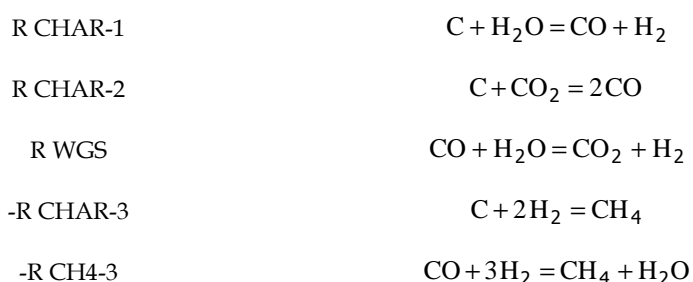
Figure 6-13 : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique

Sur la Figure 6-13 les avancements de la réaction obtenu expérimentalement et calculé à partir de la cinétique obtenue sont présentés. L'estimation des paramètres est correcte, le seul décrochage étant à des températures supérieures à 1000°C.

La valeur de la constante cinétique de la réaction de gazéification du résidu carboné au dioxyde de carbone estimée par cette étude est plus faible que toutes celles relevées dans la bibliographie, Tableau 4-3.

6.2.2.2 P_{H2O} : Gazéification en présence de vapeur d'eau

Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à la gazéification en présence de vapeur d'eau. Le système réactionnel comprend les gaz CO, H₂, H₂O, CH₄ et N₂ et les réactions de gazéification du résidu carboné par l'eau [R CHAR-1] et par le CO₂ [R CHAR-2], et les réactions de gaz à l'eau [R WGS] et de Boudouard [-R CHAR-2)] ainsi que la réaction d'hydrogazéification [R CHAR-3] :



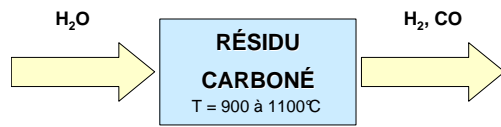
Les conditions opératoires des deux essais P_{H2O} sont données dans le Tableau 6-7.

Tableau 6-7 : Conditions opératoires des essais P_{H2O}

Essai	Débit d'eau	Conditions thermiques
P _{H2O} (1)	0,11 mol.h ⁻¹	Rampe de température du four de 900 à 1100°C à 1°C/min
P _{H2O} (2)	0,25 mol.h ⁻¹	Rampe de température du four de 800 à 1100°C à 1,43°C/min

6.2.2.2.1 Essai P_{H2O}(1)

La première expérience fut menée sur un intervalle de température de 900 à 1100°C avec un débit de vapeur d'eau de 0,11 mol/h, dans l'objectif d'obtenir une cinétique de réaction et d'obtenir l'ordre de la réaction vis-à-vis d'H₂O.



Dans l'intégralité des essais, la vapeur d'eau n'est pas mesurée en sortie de réacteur car les solutions éventuelles (IRTF, piégeage à froid) ne sont pas envisageables sur le dispositif. La quantité d'eau non convertie est donc estimée à partir du bilan sur l'oxygène [6-12] en supposant que l'eau est le seul constituant non dosé contenant de l'oxygène.

$$n_{\text{H}_2\text{O calculé}}^{\text{sortie}} = n_{\text{O mesuré}}^{\text{entrée}} - n_{\text{O mesuré}}^{\text{sortie}} \quad [6-12]$$

Ces deux débits d'eau sont tracés sur la Figure 6-14 avec les débits des autres gaz lors de l'essai P_{H2O}(1).

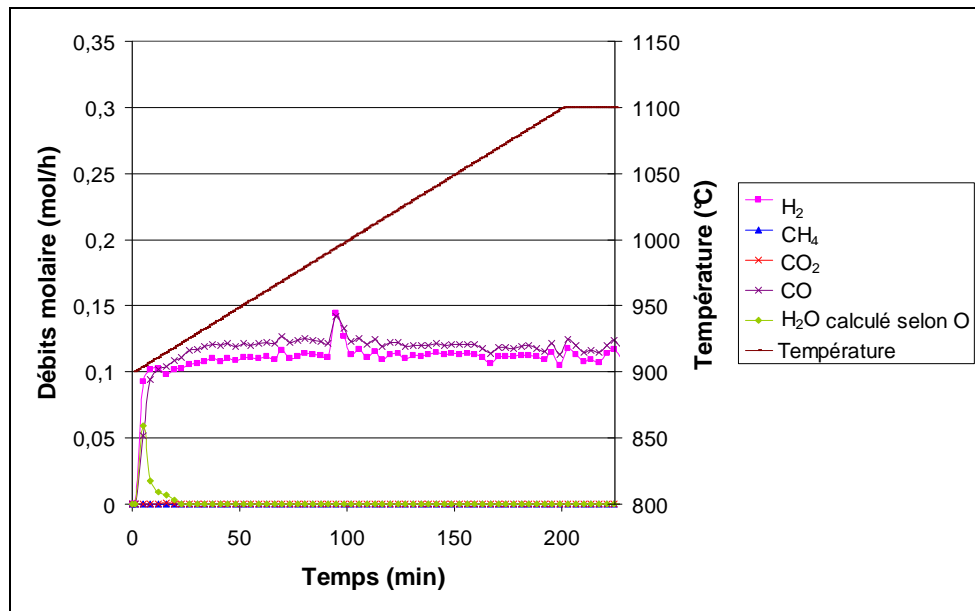
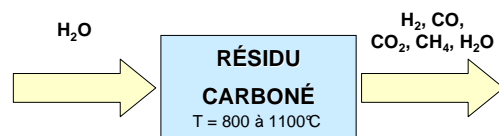


Figure 6-14 : Essai P_{H2O}(1) : Gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau de 900 à 1100°C

Nous observons qu'à partir de 950°C, les débits en sortie du four sont constants. La totalité de l'eau est convertie à partir de cette température. La teneur en eau est le facteur limitant, la conversion est donc égale au débit d'eau et cet essai ne nous permet pas d'obtenir des paramètres cinétiques.

6.2.2.2.2 Essai P_{H2O}(2)

Dans la seconde expérience (Figure 6-15), la vapeur d'eau a été injectée lors de la chauffe du four de 800°C à 1100°C à un débit de 0,25 mol/h bien supérieur à celui de P_{H2O}(1) dont la conversion du résidu carboné était limitée par la pression partielle en eau.



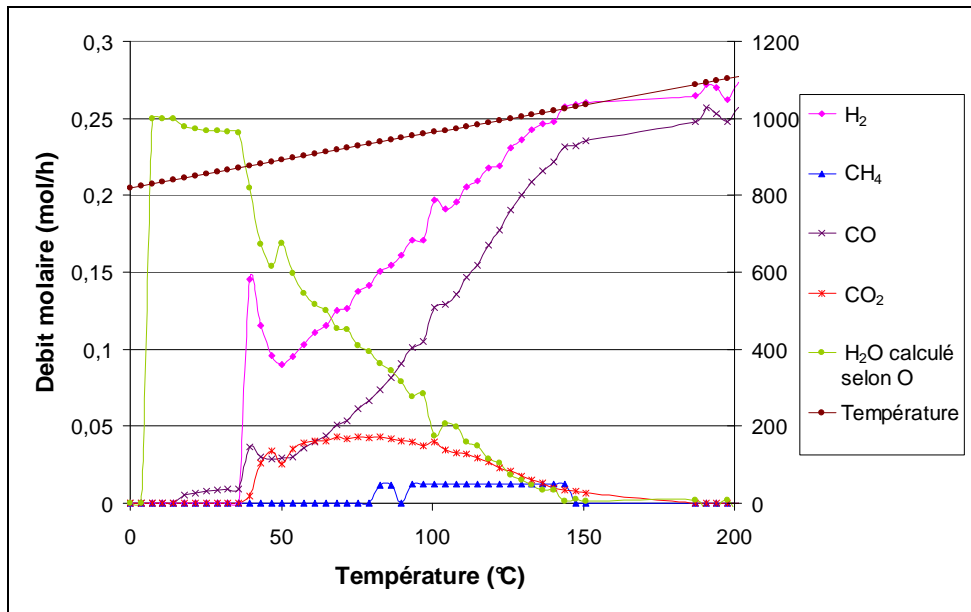


Figure 6-15 : Essai P_{H₂O}(2) : Gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau de 800 à 1100°C

Ces résultats peuvent être comparés aux débits molaires partiels à l'équilibre thermodynamique présentés sur la Figure 6-16. Les débits expérimentaux sont loin de l'équilibre sauf aux températures supérieures à 1000°C où le temps de séjour est suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Les réactions de gazéification sont des réactions limitées par la cinétique.

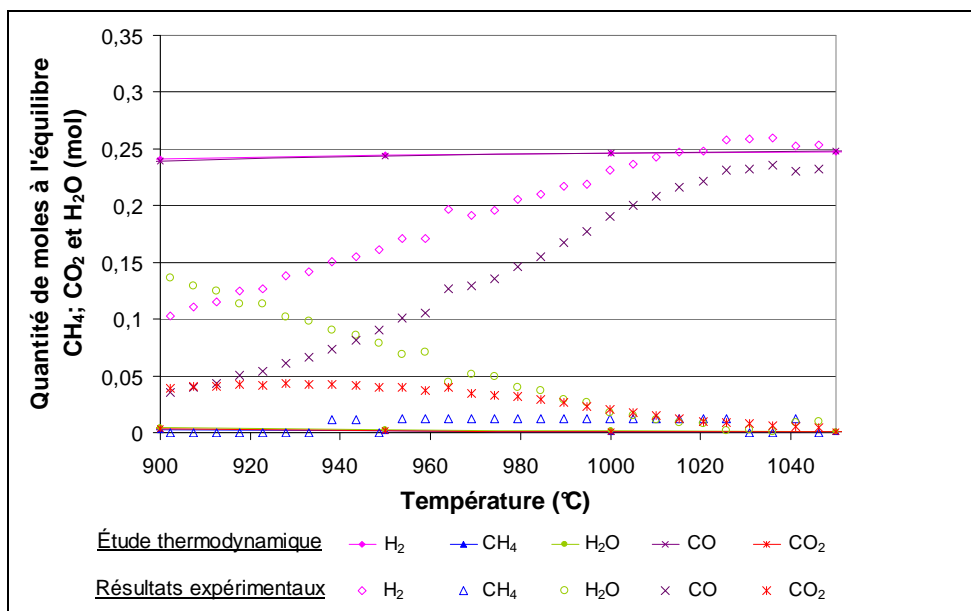


Figure 6-16 : Essai P_{H₂O}(2) : Comparaison de l'étude thermodynamique aux résultats expérimentaux

Pour analyser cet essai seules trois réactions indépendantes doivent être utilisées, les autres réactions étant des combinaisons linéaires des précédentes. Nous avons choisi :

- la réaction de gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau donnant du CO, [R CHAR-1] ;
- la réaction de Boudouard [-R CHAR-2] qui est une réaction équilibrée pour la formation du CO₂ ;
- la réaction d'hydrogazéification du résidu carboné, [R CHAR-3], pour la formation du méthane.

Les données expérimentales ont été réconciliées vis à vis des bilans élémentaires. La plus importante déviation, équivalente à 5 %, se trouve sur les dernières mesures de l'hydrogène.

Ces données réconciliées sont utilisées pour la suite de l'analyse de cet essai et, en particulier, pour le calcul des avancements des réactions choisies. Ces avancements ont été calculés selon la méthode proposée par Moreau [MOR2000]. Les résultats sont présentés sur la Figure 6-17.

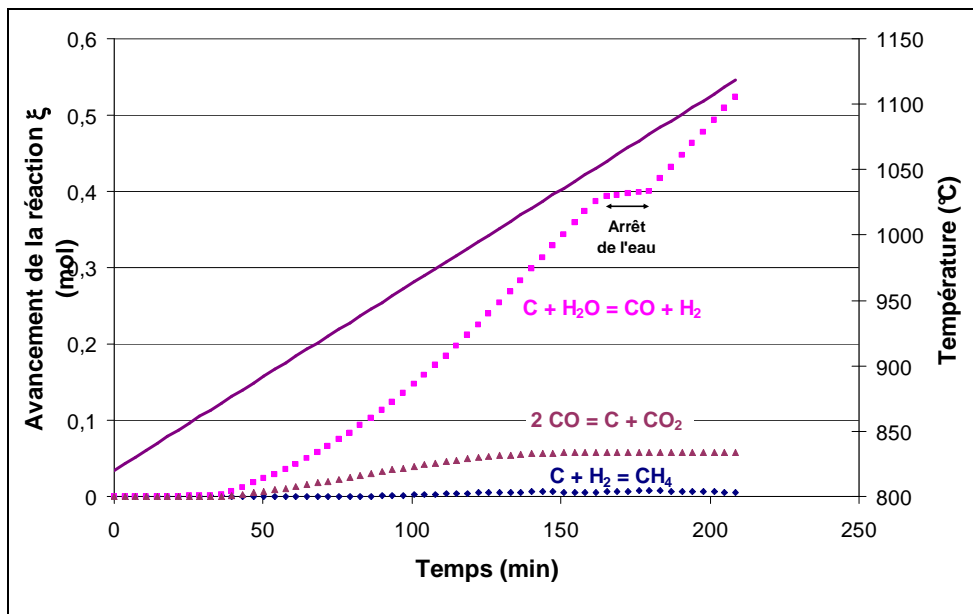


Figure 6-17 : Essai P_{H2O}(2) : Avancements des réactions en fonction du temps

A partir des Figure 6-16 et Figure 6-17 on remarque :

- A faible température, on aperçoit du monoxyde de carbone (cf. Figure 6-15) en très faible quantité. Il pourrait être formé par la gazéification à la vapeur d'eau qui produirait également de l'hydrogène dans les mêmes proportions. On peut supposer que cet hydrogène est susceptible de former du méthane par la réaction [R CHAR-3] mais dans une quantité trop faible, $4 \cdot 10^{-3}$ mol/h (0,05 % mol), pour être détectée au microGC. Le microGC détecte du méthane entre 940 et 1025°C.

- Entre 875 et 900°C, nous observons des pics de H₂, CO et CO₂ qui ne suivent pas la tendance du reste des courbes. Ces dégagements de gaz semblent être dus au dégazage du résidu carboné car ils sont semblables à ceux observés lors du prétraitement thermique (Figure 6-1) ;
- A partir de 875°C la gazéification du résidu carboné produit des quantités égales de CO et de CO₂ puis, lorsque la température augmente, la production de CO₂ diminue en faveur de la production de CO. Le CO₂ n'est plus produit à une température supérieure à 1050°C ;
- Par ailleurs, l'eau est totalement convertie à une température proche de 1025°C.

• Calcul de la cinétique :

La cinétique de la réaction de gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau est obtenue par l'expression [6-13] similaire à celle utilisée dans le cas du CO₂, avec k suivant une loi d'Arrhénius.

$$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot U^S \quad \text{avec } n_{\text{H}_2\text{O}}=1 \quad [6-13]$$

Les constantes cinétiques obtenues sont données dans le Tableau 6-8.

Tableau 6-8 : Paramètres cinétiques pour la gazéification à la vapeur d'eau [R CHAR-1]

Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹ .bar ⁻¹)	k à 1000°C (s ⁻¹ .bar ⁻¹)
103,0	3,07	1,8.10 ⁻⁴

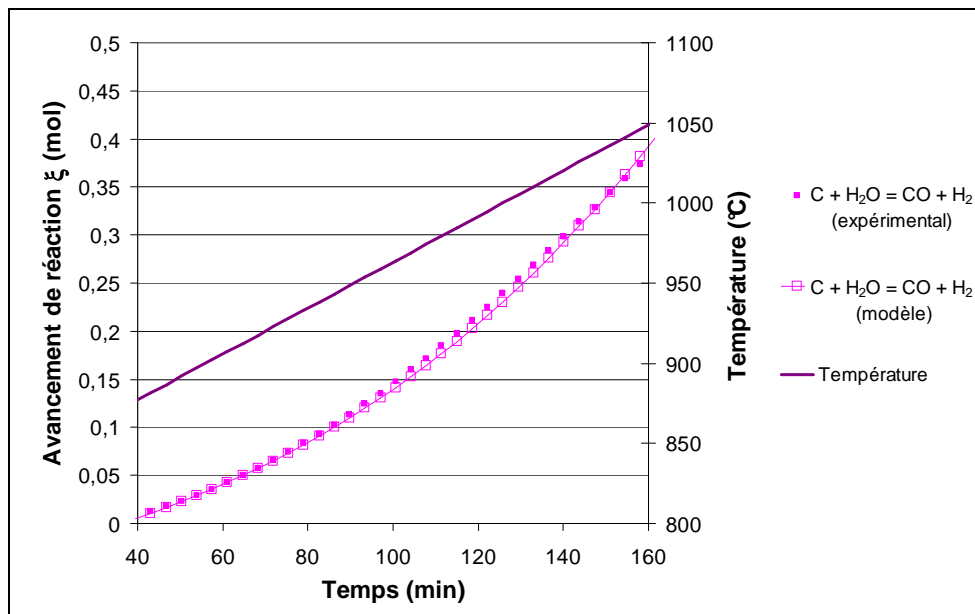


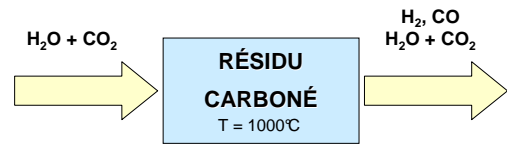
Figure 6-18 : Comparaison de l'avancement de la réaction obtenu expérimentalement et à l'aide du modèle cinétique

Sur la Figure 6-18 les avancements de la réaction obtenu expérimentalement et calculé à partir de la cinétique estimée sont présentés entre 875 et 1050°C. L'estimation des paramètres est correcte sur ce domaine de température.

La valeur de la constante cinétique de la réaction de gazéification à la vapeur est similaire à celle de la réaction de gazéification au dioxyde de carbone. De même que pour la réaction de gazéification au CO₂, cette valeur est bien plus faible que celles reportées de la littérature (cf. Tableau 4-2).

6.2.2.3 P_{H₂O-CO₂} : Gazéification à la vapeur d'eau et au CO₂

Dans l'objectif de connaître les réactions prépondérantes, la gazéification du résidu carboné en présence de CO₂ et de H₂O a été effectuée à 1000°C.



Les résultats de l'essai sont présentés sur la Figure 6-19 qui présente les débits molaires partiels des composés en sortie pour chaque étape. Les différentes étapes sont décrites dans le Tableau 6-9.

Tableau 6-9 : Caractéristiques des évènements de l'essai P_{H₂O-CO₂}

Zone	Alimentation	Température de réacteur	Gazéification H ₂ O	Gazéification CO ₂
1	CO ₂	1000°C	-	Totale
2	CO ₂ + H ₂ O	1000°C	Totale	Totale
3	CO ₂ + H ₂ O	1000°C	Diminue	Diminue
4	CO ₂ + H ₂ O	Diminution de la température naturellement par arrêt de la chauffe	Diminue → 0	Diminue → 0

Dans la zone n°1, nous retrouvons les résultats observés lors de l'essai P_{CO₂}(1) avec une conversion totale du CO₂ en CO selon la réaction [R-CHAR-2]. A l'injection d'H₂O (zone n°2), nous constatons une augmentation de la production de monoxyde de carbone correspondant à la réaction de gazéification du résidu carboné par l'eau. Les débits de monoxyde de carbone et d'hydrogène observés pendant cette période montrent que les deux réactions de gazéification sont totales. Puis à environ 75 minutes après le début d'injection d'eau, le débit en monoxyde de carbone diminue progressivement (zone n°3). Parallèlement, le débit d'hydrogène demeure quasiment constant et le débit en dioxyde de carbone augmente. La diminution de la masse de résidu carboné par ces réactions de gazéification ne semble que très peu affecter la réaction de gazéification par l'eau mais influencer fortement celle de gazéification par le CO₂.

La chute de température au cours de la zone n°4 provoque un ralentissement des deux réactions et en dessous de 800°C aucune réaction n'a lieu (cf. Figure 6-20). On retrouve alors bien sur la Figure 6-19, les débits molaires d'alimentation en CO₂ et en H₂O.

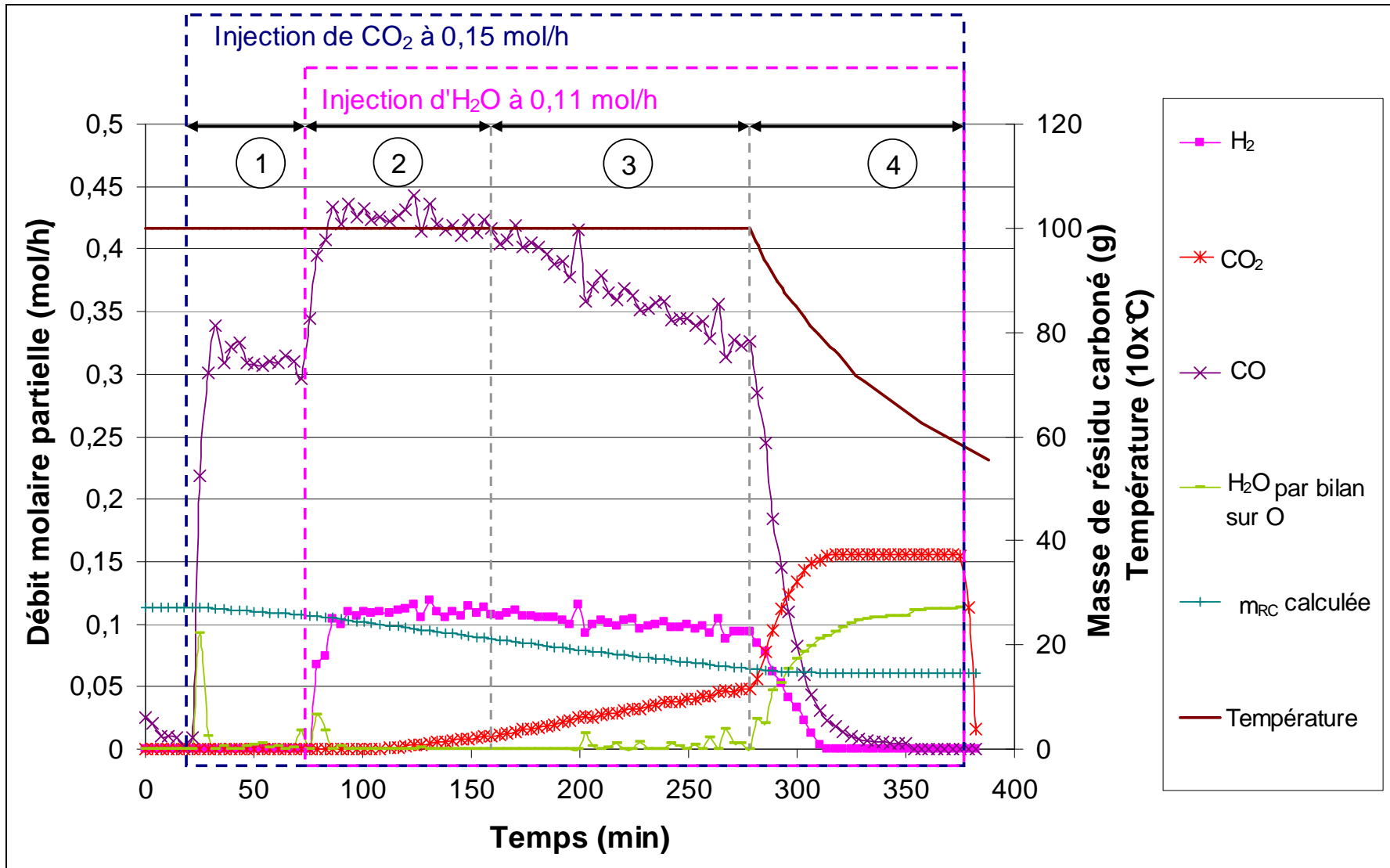


Figure 6-19 : Essai P_{H₂O-CO₂} : Gazéification du résidu carboné en présence de CO₂ et de H₂O à 1000°C puis entre 1000 et 600°C

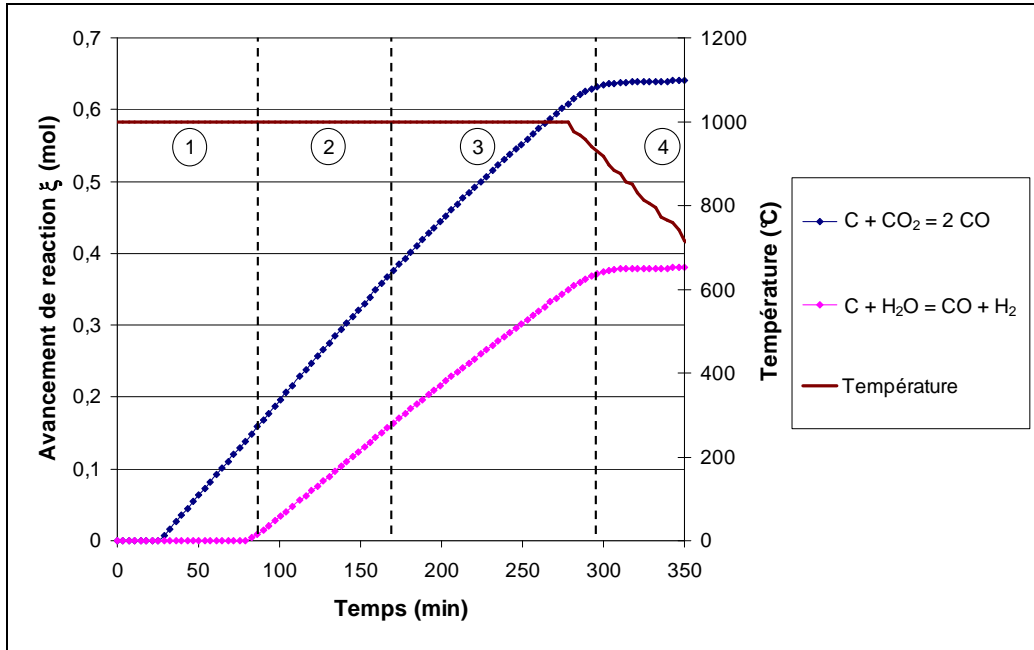


Figure 6-20 : Essai $P_{H_2O-CO_2}$: Avancements des réactions en fonction du temps

La réaction de gazéification au CO_2 est légèrement plus rapide que celle à la vapeur d'eau mais cela est dû au fait que la pression partielle des gazéifiants est plus importante pour le CO_2 que pour H_2O .

Aucune production de méthane n'a été observée au cours de l'essai ce qui est cohérent vis-à-vis des études thermodynamiques (cf. Figure 6-21).

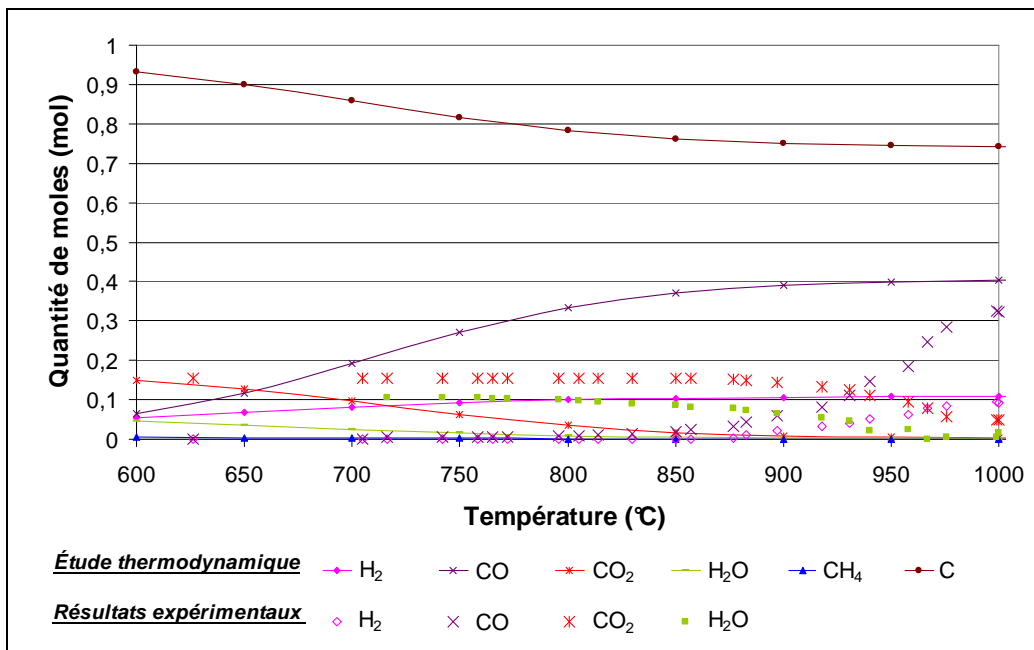


Figure 6-21 : Comparaison des débits molaires partiels obtenus lors de l'essai $P_{H_2O-CO_2}$ avec l'équilibre thermodynamique

Les mêmes calculs que précédemment ont été utilisés pour trouver les cinétiques des deux réactions [R CHAR-1], expression [6-14], et [R CHAR-2], expression [6-15].

$$\text{R CHAR-1} \quad \frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot U^S \quad \text{avec } n_{\text{H}_2\text{O}}=1 \quad [6-14]$$

$$\text{R CHAR-2} \quad \frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \cdot U^S \quad \text{avec } n_{\text{CO}_2}=0,59 \quad [6-15]$$

Les constantes de vitesse ainsi que les paramètres de la cinétique obtenus lors de cet essai sont résumés dans le Tableau 6-10. Les constantes de vitesse sont de même ordre de grandeur que celles trouvées dans les essais $P_{\text{H}_2\text{O}}(1)$ et $P_{\text{CO}_2}(2)$. Mais dans cet essai la vitesse de réaction apparente estimée est cinq fois plus rapide que la gazéification au CO_2 .

Tableau 6-10 : Constantes de vitesse de la gazéification du résidu carboné au CO_2

Gazéifiant	Réaction	Ea (kJ.mol ⁻¹)	A	k à 1000°C
H ₂ O	[R CHAR-1]	196,4	6,2.10 ⁴ s ⁻¹ .bar ⁻¹	5,4.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ⁻¹
CO ₂	[R CHAR-2]	219,7	9,8.10 ⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	1,0.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}

Sur la Figure 6-22 les avancements de la réaction obtenus expérimentalement et calculés à partir des valeurs de la cinétique estimées sont présentés sur la zone 4. L'estimation des paramètres est correcte sur ce domaine de température.

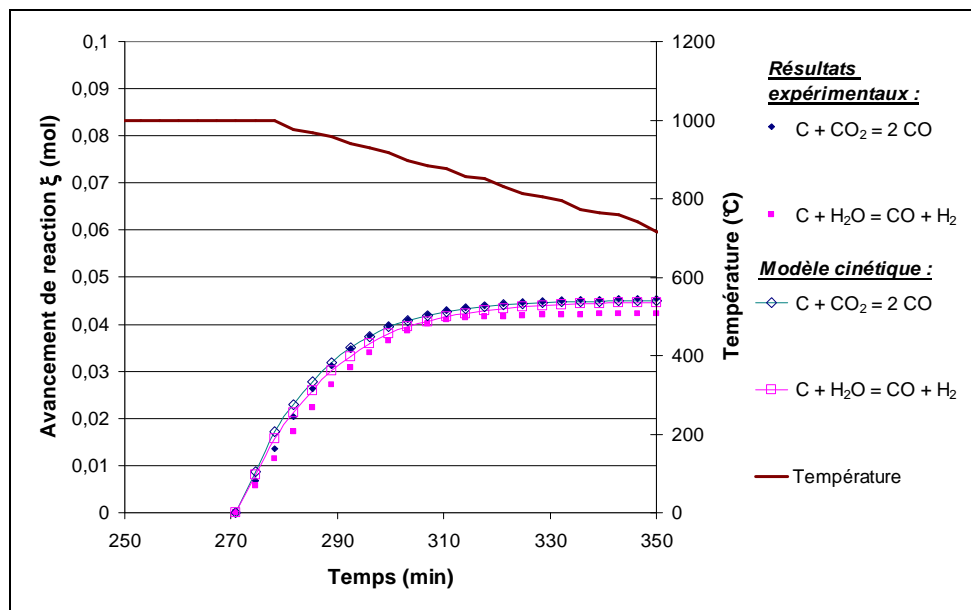


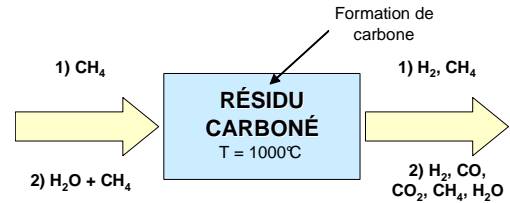
Figure 6-22 : Essai $P_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$: Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique

6.2.3 P_{CH4} : Dégradation du méthane

L'étape suivante de l'étude préliminaire concerne la dégradation du méthane. L'objectif est de mieux comprendre la conversion du méthane dans le RTGP.

6.2.3.1 Essai P_{CH4}(1)

Le premier essai de dégradation du méthane comporte deux étapes réalisées à 1000°C. La première étape étudie la dégradation du méthane seule sur le résidu carboné ; la seconde est la dégradation du méthane sur le résidu carboné en présence d'eau.



Les débits molaires partiels des différents constituants mesurés et le taux de conversion du méthane de l'essai P_{CH4}(1) sont présentés sur la Figure 6-23. Le taux de conversion du méthane a été calculé selon l'expression [6-16].

$$X_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4}^{entrée} - \dot{n}_{CH_4}^{sortie}}{\dot{n}_{CH_4}^{entrée}} \times 100 \quad [6-16]$$

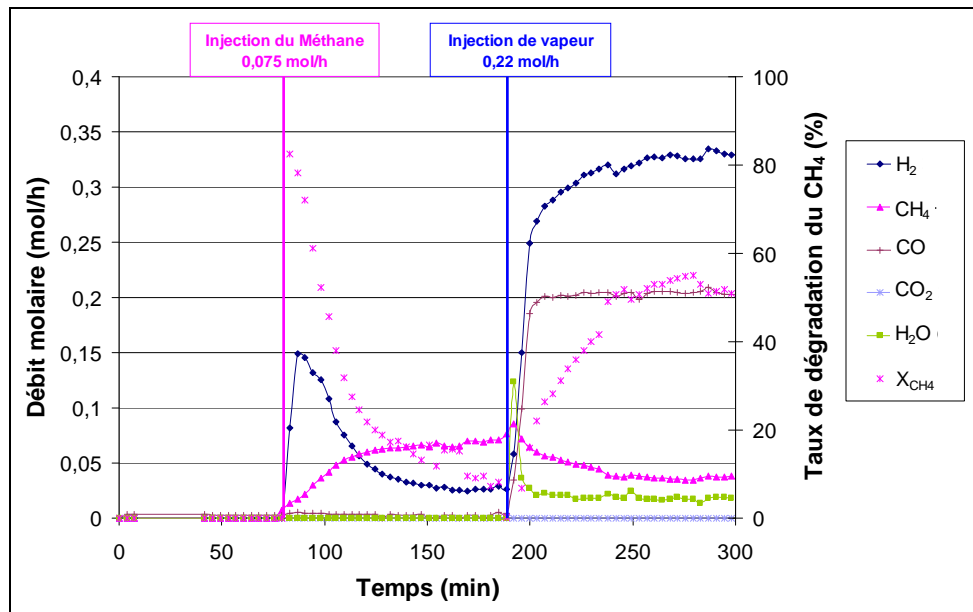


Figure 6-23 : Essai P_{CH4}(1) : Dégradation du méthane sur résidu carboné à 1000°C en absence et en présence de vapeur d'eau

Ainsi, on remarque que le méthane seul se dégrade initialement à hauteur de 83 %. Par la suite, le méthane augmente au cours du temps et le taux de conversion se stabilise aux environs de 10 %. On peut donc poser l'hypothèse selon laquelle le méthane en craquant produit du carbone, selon [R CH4-1], qui se dépose dans le lit et obstrue les sites actifs quelle que soit leur nature, car elle n'a pas été identifiée. Ainsi, le taux de

dégradation de 30 % pourrait correspondre au craquage thermique pur sauf si le carbone produit par dégradation du méthane est lui-même un catalyseur mais selon [MUR2005] la suie produit par le méthane est moins active que celle produite par d'autres hydrocarbures (benzène, acétylène, propane).

À la fin de cette première étape la masse de suie représente 0,44 g c'est-à-dire 1,3 % de la masse de solide.

Dans la seconde partie de l'essai, de l'eau a été injectée en maintenant l'injection du méthane. Ainsi dans les premières mesures, on voit que le méthane augmente brièvement à l'injection. Cette diminution de la conversion du méthane à l'ajout de l'eau peut-être due à l'augmentation de la production de l'hydrogène par gazéification du résidu carboné qui déplace l'équilibre de la réaction [R CH4-1] vers la formation de méthane. Sur cette phase, la conversion en CO est instantanée alors que la production d'hydrogène suit la conversion du méthane. Ceci laisse penser que le monoxyde de carbone est produit uniquement par la réaction de gazéification. La réaction de vaporeformage [R CH4-3] n'aurait pas lieu. Le système réactionnel peut être représenté par la réaction de gazéification et la réaction de craquage. Contrairement à la phase précédente, la conversion du méthane augmente au cours de cette phase. On peut raisonnablement penser que la suie produite par cette réaction peut être gazéifiée par l'eau et ainsi dégager les sites actifs favorisant la réaction de craquage.

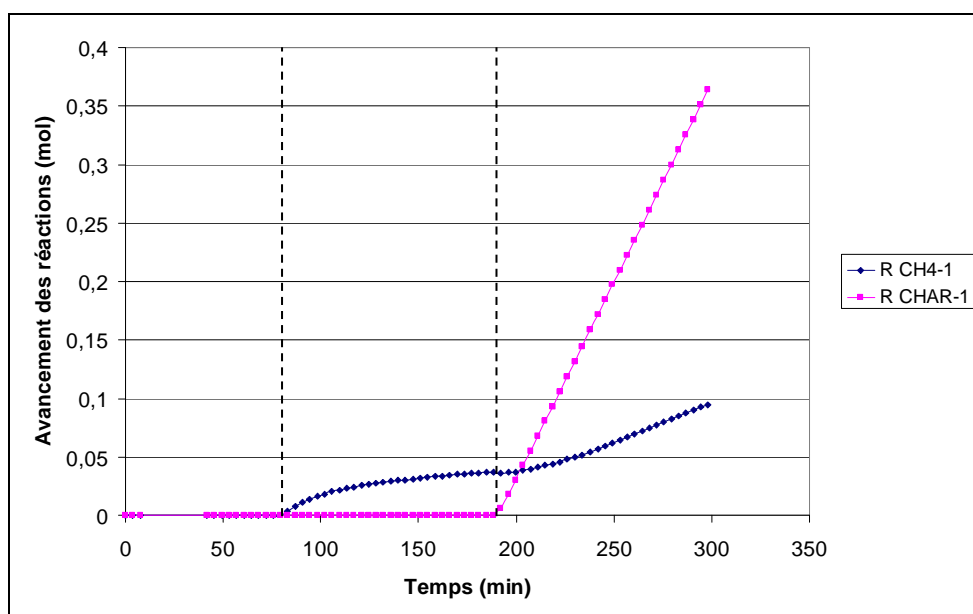


Figure 6-24 : Essai $P_{CH_4}(1)$: Avancement des réactions en fonction du temps [R CHAR-1] et [R CH4-1]

Dans la phase 1, l'avancement de la réaction de craquage du méthane ralentit avec le temps. Dans la phase 2, en présence d'eau, la réaction accélère et semble stable à 240 min au bout de 46 min d'injection de l'eau ce qui correspond à 0,17 moles d'eau convertie et 2 g de carbone gazéifié, quantité supérieure à la masse de suie déposée. Ce point correspond à une conversion du résidu carboné de 4 %. Ainsi, nous pouvons poser deux hypothèses : soit le résidu carboné est gazéifié plus rapidement que la suie, soit la conversion du résidu carboné augmente la conversion du méthane jusqu'à un certain taux de conversion.

6.2.3.2 Essai P_{CH₄}(2)

Pour préciser ces hypothèses, un second essai a été effectué en injectant, toujours à 1000°C, le méthane en présence d'eau dans un premier temps puis du méthane seul.

La Figure 6-25 présente les débits partiels en sortie des gaz permanents ainsi que celui de l'eau calculé à partir du bilan sur l'oxygène [6-12]. Ce second essai sur la dégradation du méthane se décompose en différentes étapes détaillées dans le Tableau 6-11.

Tableau 6-11 : Essai P_{CH₄}(2) : Caractéristiques des événements

Zones	Débit d'eau (mol.h ⁻¹)	Débit Méthane (mol.h ⁻¹)	Conversion du méthane
1	0,25	0	-
2	0,25	0,12	75 %
3	0,31	0,12	Augmentation au cours du temps : 75 à 83 %
4	0	0,12	Diminution au cours du temps : 85 à 30 %
5	0,31	0,12	Augmentation au cours du temps : 30 à 80 %

Au cours de la période correspondant à la zone n°1, on observe la conversion totale de l'eau en monoxyde de carbone et en hydrogène par la réaction de gazéification du résidu carboné. Lorsque l'on alimente le dispositif en méthane (zone n°2), la production de monoxyde de carbone ne change pas et correspond à une conversion totale de l'eau. L'eau étant apportée en excès par rapport au méthane, ces résultats montrent que la réaction de gazéification persiste à l'introduction de méthane. La conversion en méthane n'étant pas totale, on peut penser que la réaction de gazéification par l'eau se fait préférentiellement à la réaction de vaporeformage si celle-ci a lieu.

Lorsque l'on augmente le débit d'eau (zone n°3), la conversion en méthane ne progresse que très peu, ce qui confirmerait que la vitesse de la gazéification serait très supérieure à celle du vaporeformage dans les conditions de réalisation de l'essai. Une autre analyse est possible en considérant que ce n'est pas la réaction de vaporeformage qui se produit mais la réaction de craquage du méthane comme dans le cas de la seconde phase de l'expérience P_{CH₄}(1). Les résultats sur cette zone ne permettent pas de trancher entre les deux hypothèses.

Par ailleurs, sur la zone 3, on observe une augmentation de la dégradation du méthane au cours du temps en présence d'eau. Cela pourrait être dû à la gazéification du résidu carboné et ainsi à la concentration des sites actifs ou à l'augmentation de la porosité de celui-ci. La dégradation du méthane augmente ainsi de 76 à 80 %.

Ensuite, lors de l'arrêt de l'alimentation en eau, la production de CO chute très rapidement indiquant la disparition de l'eau encore présente dans le milieu. En absence totale d'eau, le méthane est converti en hydrogène par craquage thermique. On retrouve alors les profils observés lors de l'essai P_{CH₄}(1). Le taux de dégradation augmente dans un premier temps à 88 % puis diminue rapidement au cours du temps jusqu'à 32 %. Si on compare ce résultat à l'étude de l'équilibre thermodynamique (Tableau 6-12), on peut noter un écart important par rapport à l'équilibre selon lequel le méthane est quasiment entièrement converti.

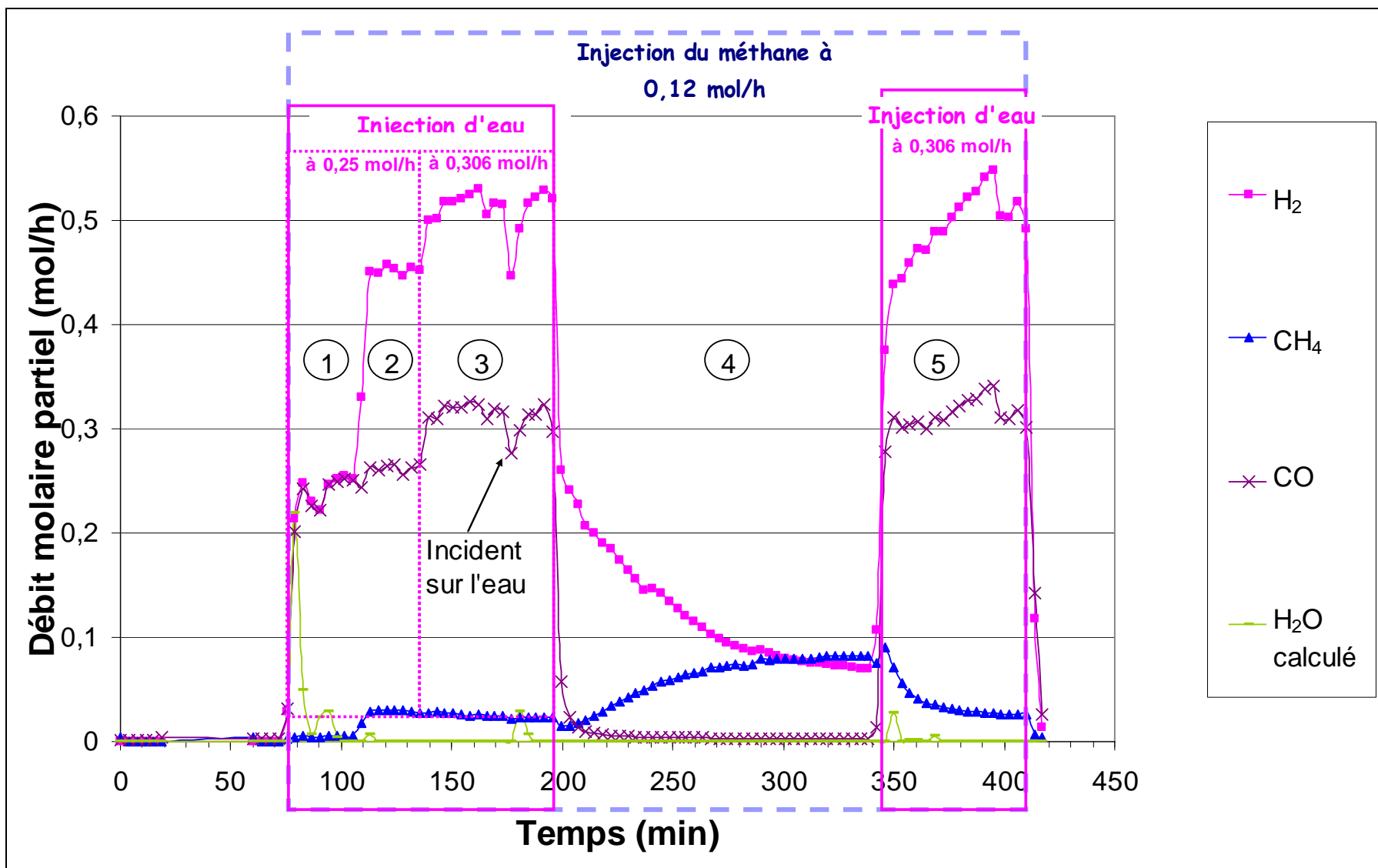


Figure 6-25 : Essai P_{CH₄}(2) : Débits molaires partiels lors de la dégradation du méthane à 1000°C en présence et en absence de vapeur d'eau

Tableau 6-12 : Essai P_{CH4}(2) : Débits molaires partiels à l'équilibre thermodynamique

Zone	Débits molaires partiels (mol.h ⁻¹)						X _{CH4} (%)
	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	C	
2	0,4821	0,0029	0,0020	0,2468	0,0006	0,8696	97,58
3	0,5373	0,0032	0,0023	0,3021	0,0008	0,8139	97,3
4	0,2365	0,0022	-	-	-	1,1178	98,2

Selon l'étude thermodynamique de l'essai P_{CH4}(2) donnée en Tableau 6-12, la dégradation du méthane est meilleure en absence d'eau, X_{CH4} = 98,2 % et diminue lorsque le débit d'eau augmente : 97,5 % et 97,2 % respectivement pour 0,25 mol.h⁻¹ et 0,31 mol.h⁻¹. Cela explique donc la montée du méthane lors de l'introduction de l'eau dans l'essai P_{CH4}(1) et sa diminution lors de l'arrêt de l'eau dans l'essai P_{CH4}(2).

Lorsque l'on reprend l'injection d'eau dans le dispositif (zone n°5), on observe les mêmes comportements que lors de la seconde phase de l'expérience P_{CH4}(1) et le taux de conversion du méthane atteint celui de la zone 1 après un certain temps. On peut donc supposer que le dépôt de suie puis sa gazéification n'a pas affecté la capacité du résidu carboné à convertir le méthane.

6.2.4 P_{mélange} : Envoi du gaz modèle de sortie de pyrolyse

La dernière étape des essais préliminaires concerne l'étude de la conversion du gaz modèle dont la composition et les débits molaires sont donnés dans le Tableau 6-13.

Tableau 6-13 : Essais P_{mélange} : Débits partiels des gaz incondensables en entrée pour un débit de gaz global de 1,79 mol.h⁻¹

Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
Composition du gaz modèle	7,83 %	5,09 %	10,46 %	15,5 %	61,12 %
Débit d'entrée (mol.h ⁻¹)	0,14	0,09	0,19	0,28	1,09

Ces gaz mettent en jeu un ensemble de réactions en considérant ou non l'eau comme réactif et/ou produit.



6.2.4.1 Essai P_{mélange}(1)

Durant l'essai P_{mélange}(1), présenté sur la Figure 6-26, le gaz modèle est envoyé tout d'abord seul dans le four à 1000°C puis avec de l'eau à un débit de 0,25 mol/h.

Les différentes phases de l'essai P_{mélange}(1) sont données dans le Tableau 6-14.

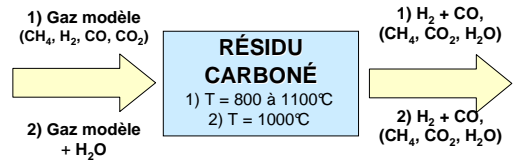


Tableau 6-14 : Caractéristiques des événements de l'essai P_{mélange}(1)

Zones		Débit de gaz (mol.h ⁻¹)	Débit d'eau (mol.h ⁻¹)
D1	G	1,79	-
D2	G.E	1,79	0,25
D3	G	1,79	-
D4	G.E	1,79	0,25
D5	G	1,79	-

G Gaz modèle
E Eau

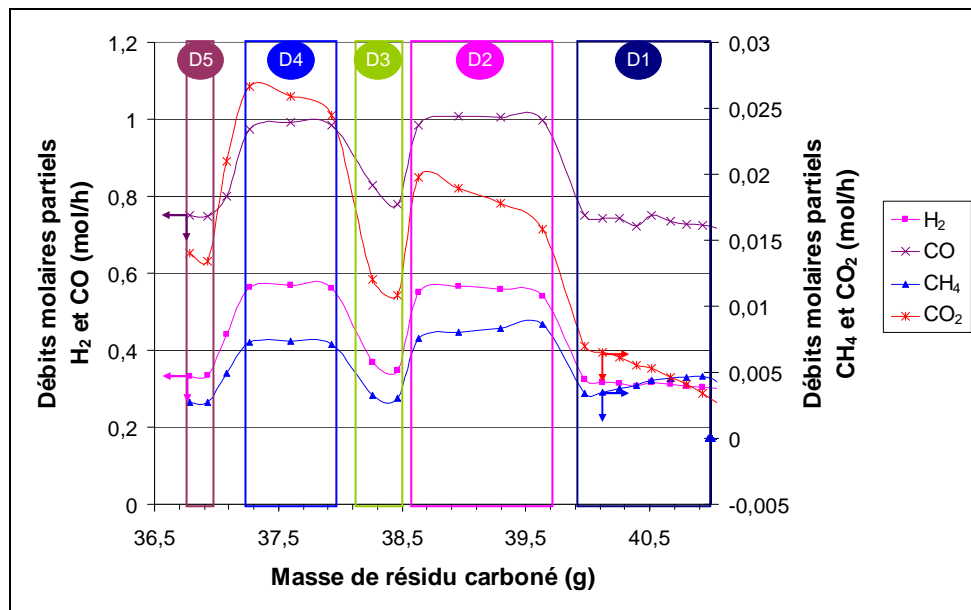


Figure 6-26 : Essai P_{mélange}(1) : Débits partiels des gaz permanents à 1000°C en absence et en présence d'eau

Lors de la phase D1, correspondant à l'envoi des gaz seuls sur le résidu carboné, nous observons la conversion complète du CH₄ et du CO₂ en H₂ et RTGP. Par ailleurs, nous ne remarquons pas le même phénomène qu'avec le méthane seul c'est-à-dire une diminution de la dégradation du méthane, car soit le méthane est converti par reformage à sec, [R CH4-2], soit le dépôt de suie est gazéifié instantanément par le CO₂ [R CHAR-2].

Par la suite, durant l'étape D2 puis D4, l'eau est injectée. On voit apparaître du CO₂ ainsi que du méthane. Ce phénomène est comparable aux études thermodynamiques selon lesquelles il est montré qu'une augmentation de l'eau entraîne une diminution de la conversion de CH₄ et CO₂.

Le Tableau 6-15 présente les débits partiels des gaz en sortie ainsi que les moyennes des conversions du méthane et du dioxyde de carbone lors des différents événements de l'essai c'est-à-dire l'enchaînement des périodes avec et sans eau.

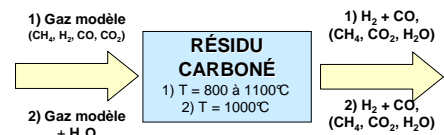
Tableau 6-15 : Débits molaires des gaz en sortie et taux de conversion du CH₄ et du CO₂ durant les différentes étapes

Zone	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (mol/h)	CH ₄ (mol/h)	CO (mol/h)	CO ₂ (mol/h)	H ₂ O (mol/h)
D1 G	96,0	98,5	0,28	3,62.10 ⁻³	0,68	4,29.10 ⁻³	-
D2 G.E	91,1	93,5	0,55	8,14.10 ⁻³	1,00	1,81.10 ⁻²	-
D3 G	96,6	95,9	0,36	3,16.10 ⁻³	0,80	1,14.10 ⁻²	-
D4 G.E	92,1	90,8	0,56	7,24.10 ⁻³	0,98	2,57.10 ⁻²	0,04
D5 G	96,9	94,8	0,35	2,86.10 ⁻³	0,76	1,45.10 ⁻²	-

En comparant les zones D1, D3 et D5 ainsi que D2 et D4, on remarque que plus la masse de résidu carboné diminue moins le CO₂ est converti, cela étant dû au fait que dξ/dt est proportionnel à la masse de résidu carboné. Par contre, pour le méthane, la conversion augmente avec le temps en particulier au début de l'essai dans les zones D1 et D2. Ce phénomène est à rapprocher de l'étude de la dégradation du méthane, essai P_{CH₄}(2), où une gazéification du résidu carboné permet une augmentation de la conversion du méthane.

6.2.4.2 Essai P_{mélange}(2)

Un second essai sur la conversion du gaz modèle a été effectué avec un gradient de température (de 800 à 1100°C à raison de 5°C/min), dans l'objectif d'obtenir des cinétiques de conversion sans vapeur d'eau, puis l'injection de vapeur d'eau est faite à 1000°C.



Les débits molaires partiels des gaz en entrée sont présentés dans le Tableau 6-16.

Tableau 6-16 : P_{mélange}(2) : Débits des gaz en entrée

Composé	Gaz total	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
% dans l'azote		7,83 %	5,09 %	10,46 %	15,5 %	61,12 %
Débit (mol/h)	G ₁ : 2,17	0,17	0,11	0,23	0,34	1,32
Débit (mol/h)	G ₂ : 1,91	0,15	0,10	0,20	0,30	1,16

La Figure 6-27 présente les débits partiels de sortie de cet essai P_{mélange}(2).

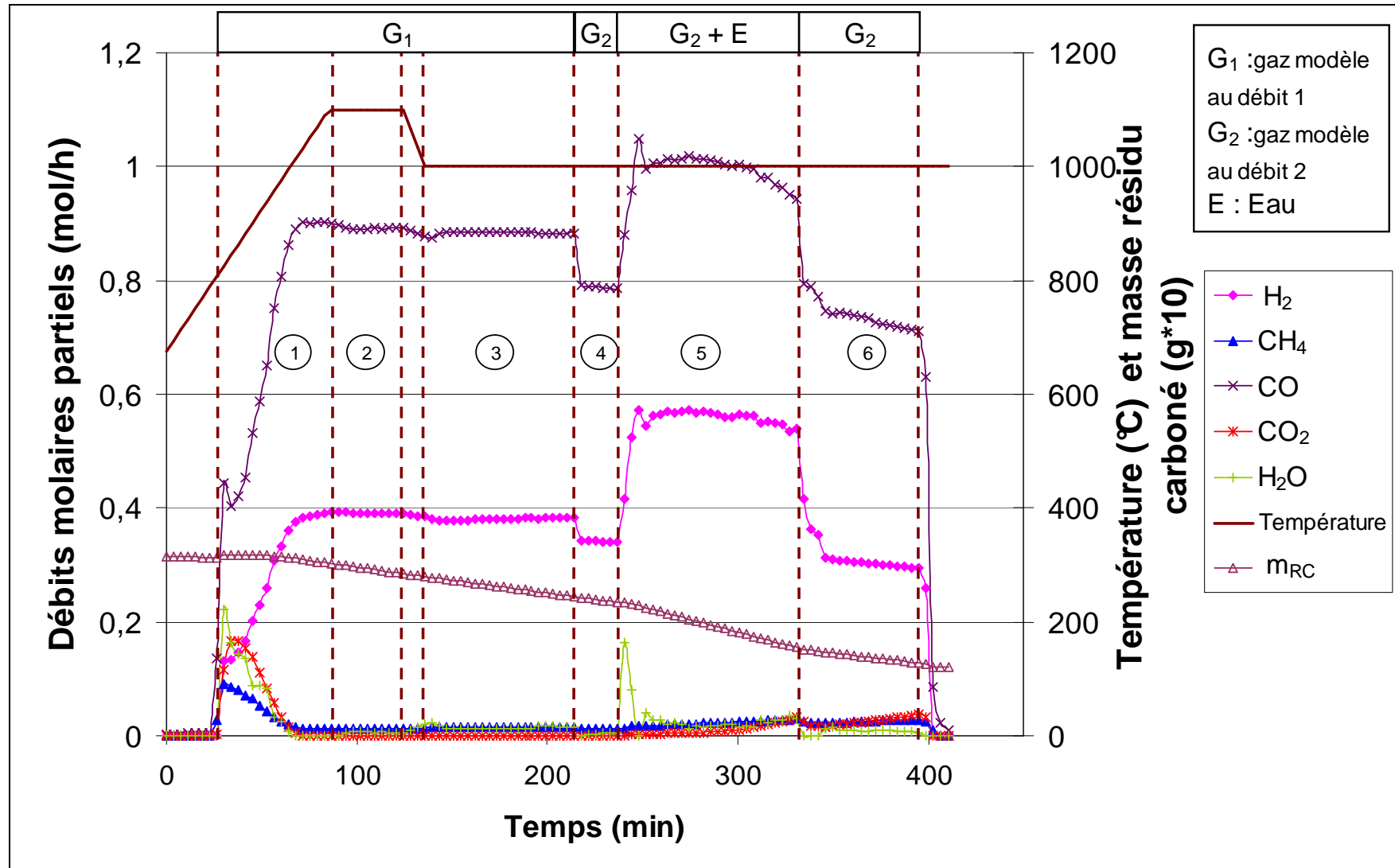


Figure 6-27 : Essai P_{mélange}(2) : Débits partiels molaires des gaz permanents lors de l'introduction du gaz modèle

Cet essai se décompose en différentes étapes listées dans le Tableau 6-17.

Tableau 6-17 : Essai P_{mélange}(2) : Caractéristiques des étapes de l'essai

Zones	Débit d'eau mol.h ⁻¹	Débit de gaz modèle mol.h ⁻¹		Température °C	Conversion du CO ₂	Conversion du CH ₄
1	0	G ₁	2,17	800 à 1100°C 5°C/min	50 à 100 %	20 à 89 %
2	0	G ₁	2,17	1100°C	100 %	89,1 %
3	0	G ₁	2,17	1000°C	100 %	87,1 %
4	0	G ₂	1,91	1000°C	100 %	86,8 %
5	0,25	G ₂	1,91	1000°C	99,96 à 88,6 %	85,8 à 69,5 %
6	0	G ₂	1,91	1000°C	91,2 à 87,29 %	73,8 à 87,3 %

Les différents phénomènes observés sont les suivants :

- Zone 1 : Gaz modèle seul sur une pente de température :

Dans la zone 1, seul le gaz modèle est envoyé sur le résidu carboné. La température du réacteur est montée de 800 à 1100°C avec une pente de 5°C/min.

La Figure 6-28 présente les débits molaires partiels en fonction de la température dans cette zone 1. Ainsi on observe que la dégradation du CO₂ et du CH₄ augmente avec la température. Le débit molaire de CO₂ est nul à partir de 1035°C. En ce qui concerne le méthane, la conversion évolue très peu à partir de cette même température mais il n'est pas totalement converti même à 1100°C (X_{CH₄} = 89 %).

Lors de l'essai précédent P_{mélange}(1), le méthane était dégradé à 96 % à 1000°C. Ceci peut s'expliquer par la quantité de résidu carboné utilisée vis-à-vis du débit de méthane dans les deux essais (41 g pour l'essai P_{mélange}(1) avec un débit de 0,09 mol.h⁻¹, contre 31,4 g pour l'essai P_{mélange}(2) avec un débit de méthane de 0,11 mol.h⁻¹).

La Figure 6-28, présentant également les gaz à l'équilibre thermodynamique, montre que la conversion de ces deux gaz, CH₄ et CO₂, est très importante dès 800°C, le méthane est quasiment nul à 825°C et le CO₂ représente environ 4 %. Par comparaison, durant l'essai P_{mélange}(2), à 850°C le CO₂ représente 20 % et le CH₄ 11 % du débit molaire de sortie. À l'équilibre thermodynamique, ces gaz sont totalement convertis à partir de 1000°C. Par ailleurs, sur cette même figure, on observe qu'à l'équilibre thermodynamique et faible température, de l'eau est formée dans des quantités similaires au CH₄ et au CO₂.

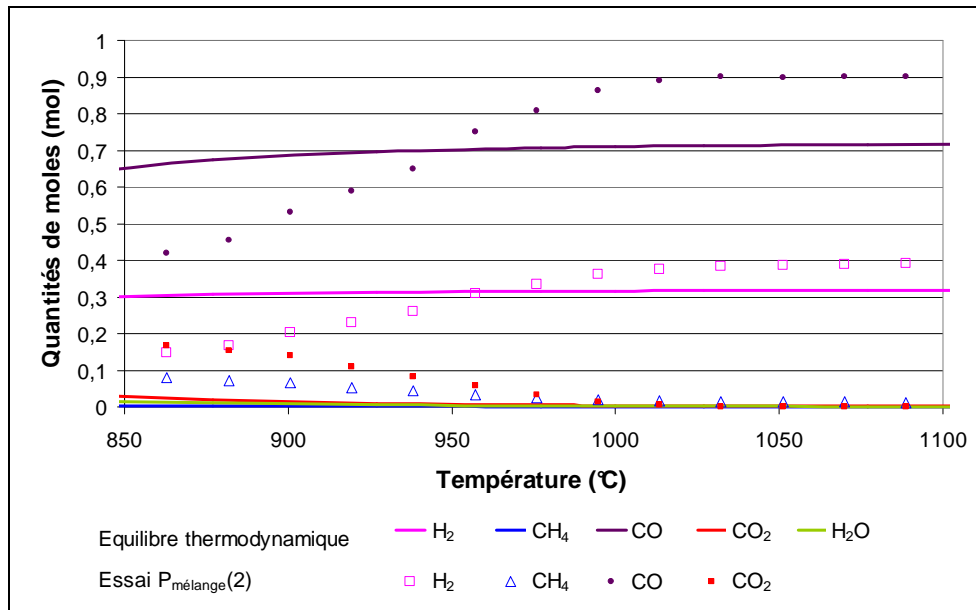


Figure 6-28 : Débits molaires partiels en fonction de la température lors de l'essai P_{mélange(2)} et à l'équilibre thermodynamique en présence de carbone en excès

Les trois réactions indépendantes choisies pour caractériser le système sont : [R CHAR-2], [R CH4-1] et [R WGS-1]. Les avancements de ces réactions sont présentés sur la Figure 6-29. On remarque que la réaction inverse de gaz à l'eau a lieu à une température inférieure à 940°C et permet une production d'eau. La réaction de gazéification du carbone par le CO₂ démarre lentement puis la vitesse augmente rapidement avec la température. La réaction de craquage du méthane est lente sur tout le domaine de température.

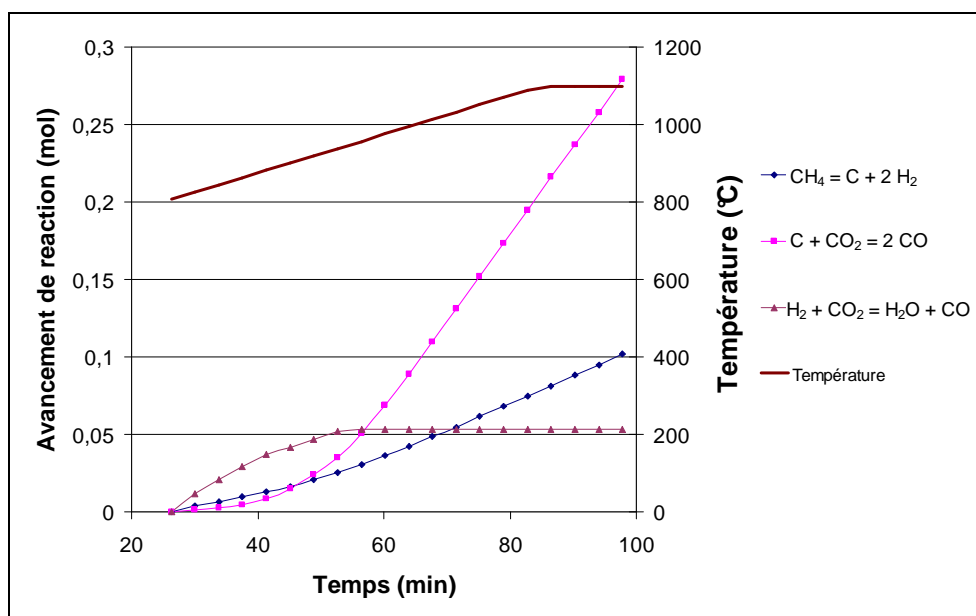


Figure 6-29 : Essai P_{mélange(2)} : Avancement des réactions en fonction du temps

Ces avancements de réaction sont utilisés pour calculer les cinétiques de réactions, notamment pour la réaction de gazéification au dioxyde de carbone [R CHAR-2]. Les constantes cinétiques sont estimées en utilisant l'expression [6-9] utilisée dans l'essai P_{CO2}. En ce qui concerne le craquage du méthane [R CH4-1]

l'expression [6-17] sera utilisée qui représente un modèle d'ordre 1 vis-à-vis du méthane pour une réaction catalysée par le résidu carboné.

$$r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{m_{RC}} = k \cdot P_{CH_4} \quad [6-17]$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 6-18.

Tableau 6-18 : Coefficients cinétiques pour les réactions [R CH4-1] et [R CHAR-2]

Réaction	Ea kJ/mol	A	k (1000°C)
[R CH4-1]	48,8	1,55 mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹	1,5.10 ⁻² mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹
[R CHAR-2]	71,6	0,46 s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	5,3.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}

La valeur de la constante cinétique est 3 fois plus faible que celle annoncée par Lee [LEE2004] sur des noirs de charbon dans le Tableau 4-7 mais reste dans le même ordre de grandeur.

La Figure 6-30 présente la comparaison des avancements expérimentaux obtenus lors de l'essai P_{mélange}(2) et calculés à partir du modèle cinétique pour les réactions de gazéification du résidu carboné au dioxyde de carbone et pour le craquage du méthane.

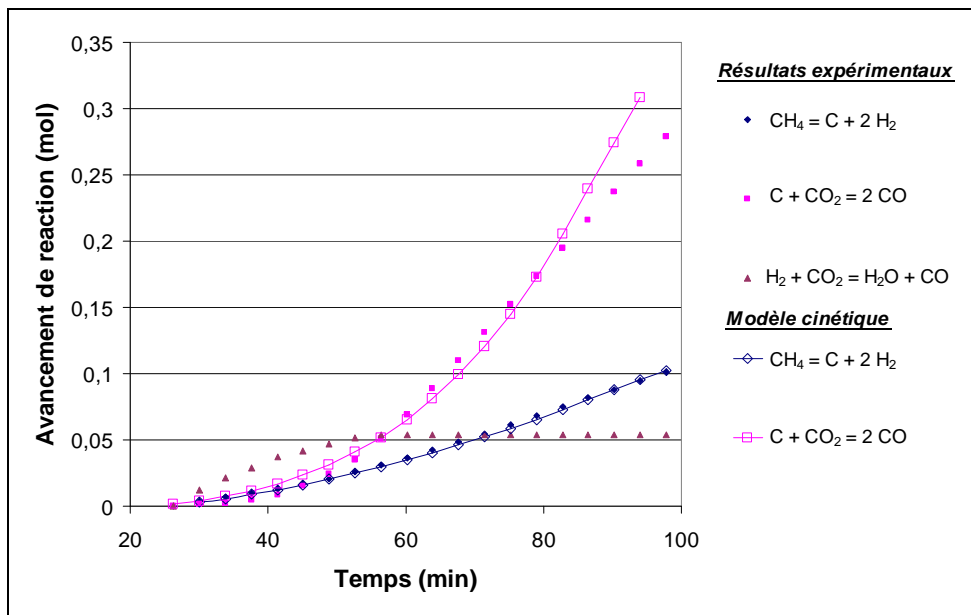


Figure 6-30 : Essai P_{mélange} (2) : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique

Nous remarquons que le modèle cinétique identifié à partir de toutes les données expérimentales de la zone 1, ne représente pas de manière satisfaisante le reformage à sec du résidu carboné. Notons que la vitesse de réaction à 1000°C est environ 5 fois supérieure à celle obtenue lors des essais P_{CO2}(2) et P_{H2O-CO2}.

Nous pouvons supposer que la gazéification de la suie formée par craquage du méthane est plus rapide que la gazéification du carbone. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'en traçant la courbe ln(k) en

fonction de $1/T$ sur tout le domaine de température, on observe qu'il y a deux tronçons correspondant à des pentes fort différentes.

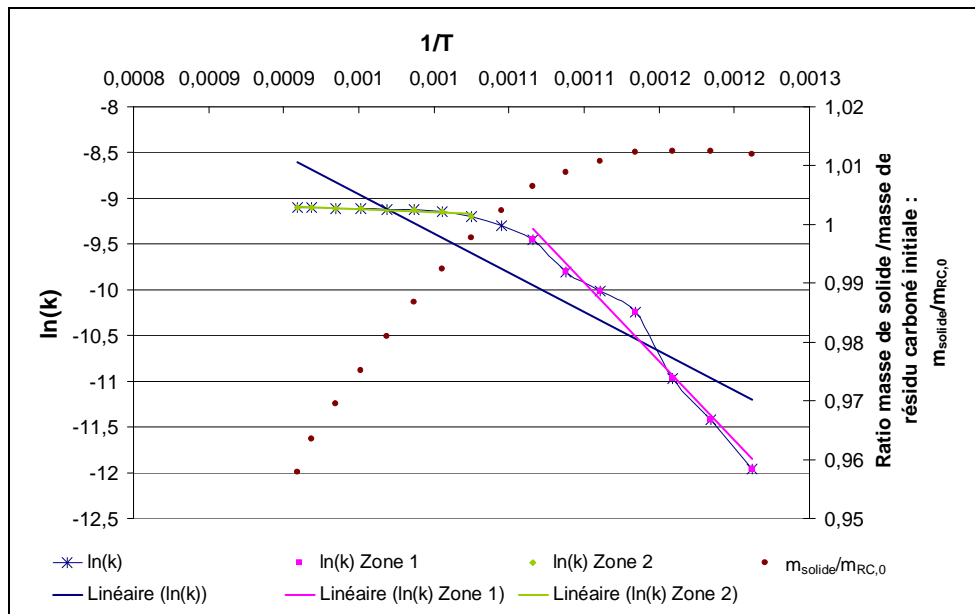


Figure 6-31 : $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour la réaction [R CHAR-2]

Pour étayer cette hypothèse nous avons tracé sur la Figure 6-31 $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ ainsi que le ratio masse de solide sur masse de résidu carboné initiale. La masse de solide comprend la masse de résidu carboné et la masse de suie additionnelle. Nous observons que lorsque le ratio est supérieur à 1, c'est-à-dire qu'il reste de la suie sur le résidu carboné, la cinétique est plus rapide.

Ainsi, nous pouvons en déduire deux cinétiques différentes calculées sur les deux tronçons qui correspondent à la gazéification de la suie et à la gazéification du résidu carboné. Elles sont présentées dans le Tableau 6-19.

Tableau 6-19 : Coefficients cinétiques pour la réaction [R CHAR-2]

Tronçon	Réaction	Ea kJ/mol	A	k (1000°C)
1	Gazéification en présence de suie	144,0	9205,0 mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹	1,1.10 ⁻² mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹
2	Gazéification du résidu carboné	9,6	3,3.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	1,3.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}

Ainsi, sur le tronçon 2 correspondant à la gazéification du résidu carboné, nous retrouvons la constante de vitesse trouvée lors des essais P_{CO_2} et $P_{H_2O-CO_2}$. D'autre part, on note que la vitesse de gazéification en présence de suie à 1000°C est plus rapide que celle du résidu carboné. Cependant, cette vitesse ne correspond pas à la vitesse de gazéification de la suie car elle ne doit pas être calculée en fonction de la masse de résidu carboné comme cela est fait dans les calculs (cf. [6-9]).

La Figure 6-32 présente la comparaison des avancements expérimentaux obtenus lors de l'essai $P_{\text{mélange}}(2)$ et calculés à l'aide des deux modèles cinétiques. Dans ce cas de figure, le modèle est très proche des résultats expérimentaux.

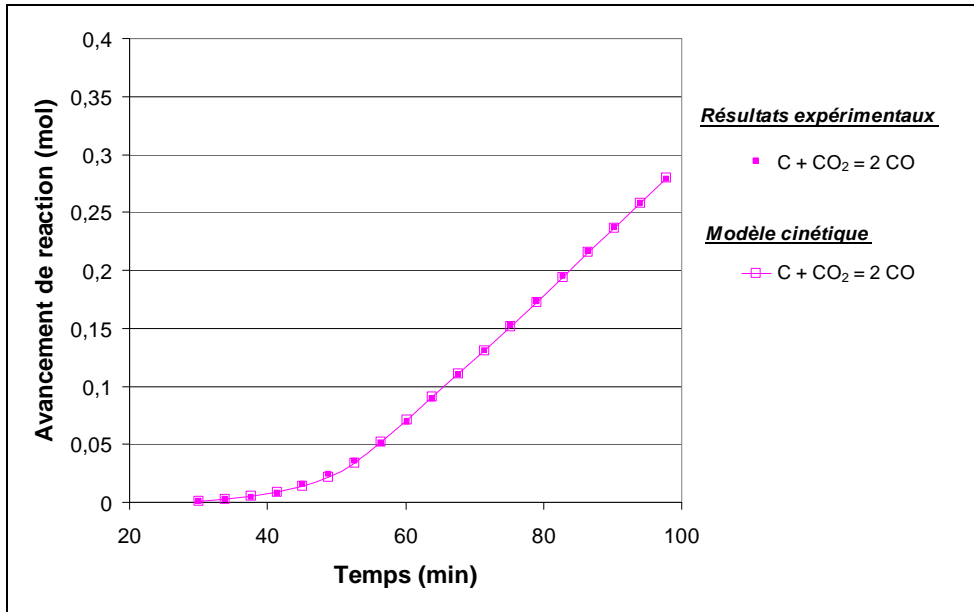


Figure 6-32 : Essai $P_{\text{mélange}}(2)$: Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique

- Zone 2 : Gaz modèle seul à 1100°C

Pendant l'étape 2, la température est maintenue à 1100°C. Aucune évolution n'est visible sur ce palier.

- Zone 3 : Gaz modèle seul à 1000°C

Durant cette étape 3, après avoir diminué la température, elle est maintenue à 1000°C. Avec cette diminution de température, on observe une légère diminution de la conversion du méthane, de 88,9 à 85,9 %, contrairement à la conversion du CO_2 qui est toujours totale. Au cours du temps, la conversion du méthane, présentée sur la Figure 6-33, augmente de 85,9 à 87,3 % de la même manière que dans l'essai $P_{\text{mélange}}(1)$.

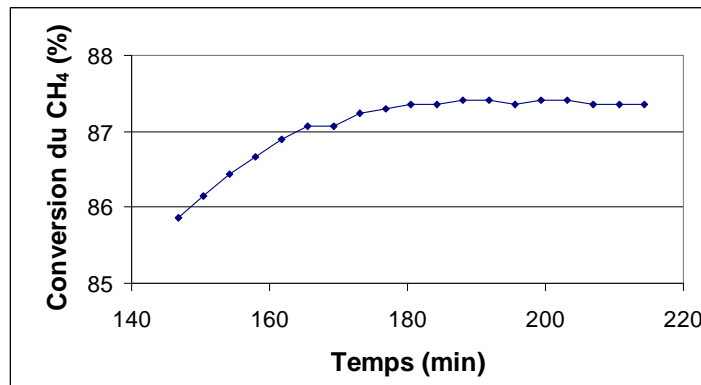


Figure 6-33 : Essai $P_{\text{mélange}}(2)$: Conversion du CH_4 au cours de l'étape 3

- Zone 4 : Diminution du débit de gaz modèle

Sur la zone 4, le débit de gaz est réduit (cf. Tableau 6-20) et la température est maintenue à 1000°C.

Tableau 6-20 : Essai P_{mélange}(2) : Débits molaires partiels des gaz incondensables en entrée de la zone 4 à la zone 6

Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂
% dans l'azote	7,83 %	5,09 %	10,46 %	15,5 %	61,12 %
Débit d'entrée (mol/h)	0,14	0,09	0,19	0,28	1,9

- Zone 5 : Gaz modèle à 1000°C en présence d'eau

L'ajout d'eau (zone 5) provoque une augmentation de la production de monoxyde de carbone et d'hydrogène conformément à ce qui a pu être observé lors d'essais précédents. On peut noter une diminution de la conversion du CO₂ et du CH₄ similaire à celle observée lors de l'essai P_{mélange}(1). Au cours de cette étape, la conversion du CO₂ diminue assez rapidement de 99 à 89 %, en relation avec la perte de masse du lit (cf. Figure 6-34). De même, la conversion du méthane diminue de 83 à 70 %.

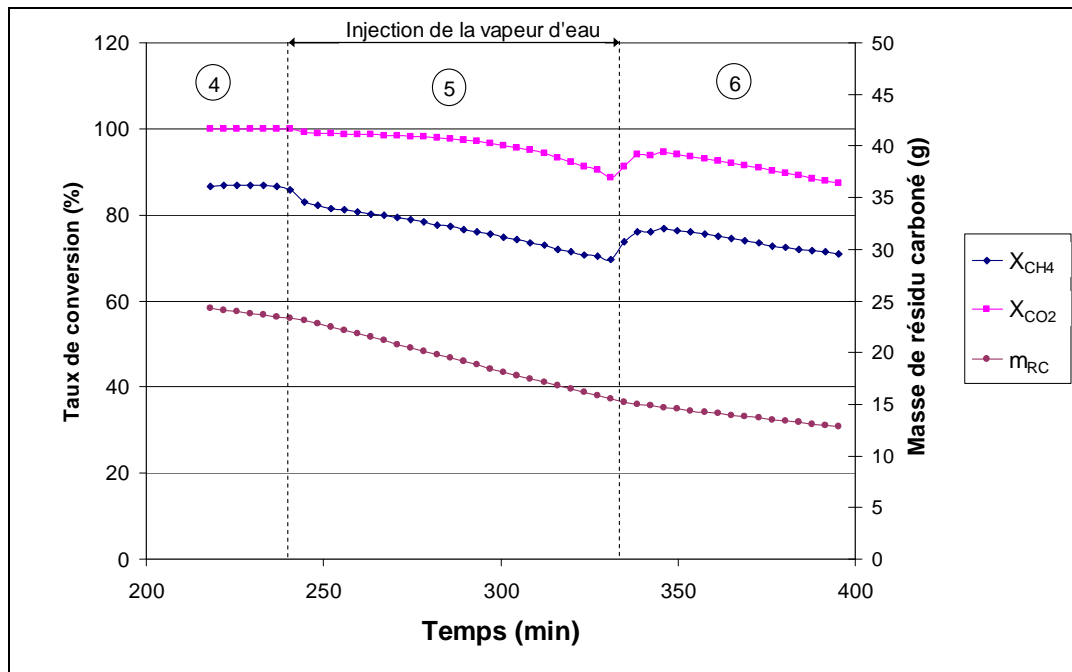


Figure 6-34 : Essai P_{mélange}(2) : Taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone et masse de résidu carboné en fonction du temps sur les zones 4 à 6

- Zone 6 : Gaz modèle à 1000°C

La zone 6 correspond aux mêmes conditions d'entrée que la zone 4, c'est-à-dire une injection du gaz modèle sans eau à 1000°C.

La comparaison des conversions du méthane et du dioxyde de carbone (Figure 6-34) montre qu'elles diminuent avec le temps.

6.2.5 Conclusions

Ces essais préliminaires ont permis de caractériser le système en absence de goudrons. Les espèces à prendre en compte sont celles utilisées dans le Chapitre 3 sur la définition du système matériel : CO, CO₂, H₂, H₂O et CH₄. En ce qui concerne le solide, il faut prendre en compte la suie formée par la dégradation du méthane parce qu'elle a une réactivité différente de celle du résidu carboné.

Les réactions indépendantes choisies pour caractériser le système sont : la gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau [R CHAR-1] et au dioxyde de carbone [R CHAR-2] et le craquage du méthane [R CH4-1].



Lorsque le temps de séjour n'est pas suffisamment grand, ces trois réactions ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique à 1000°C, dans chacun des cas, correspond à une conversion quasi totale de CH₄, CO₂ et H₂O. Pour ces trois réactions, des cinétiques ont été estimées (cf. Tableau 6-21).

Tableau 6-21 : Cinétiques des trois réactions caractérisant le système gaz / solide

Réaction	Définition de la vitesse de réaction	Ea (kJ/mol)	A	k (1000°C)
[R CHAR-1]	$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot U^S$ avec $n_{\text{H}_2\text{O}}=1$	103,0	3,07 s ⁻¹ .bar ⁻¹	1,8.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ⁻¹
[R CHAR-2]	$\frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \cdot U^S$ avec $n_{\text{CO}_2}=0,59$	161,86	790,86 s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	1,8.10 ⁻⁴ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}
[R CH4-1]	$r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{m_{\text{RC}}} = k \cdot P_{\text{CH}_4}$	48,8	1,55 mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹	1,5.10 ⁻² mol.s ⁻¹ .bar ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹

Par ailleurs, il a été montré qu'une trop faible quantité de résidu carboné ne permet pas de convertir totalement CO₂, CH₄ et H₂O.

De plus, lors de la dégradation du CH₄, nous avons montré que le dépôt de suie diminue l'effet catalytique du résidu carboné quelque soit sa nature mais qu'une gazéification de cette suie permet de garder l'effet catalytique du résidu carboné intact.

6.3 ESSAIS DE DÉGRADATION DES MOLÉCULES MODÈLES

6.3.1 Étude d'un essai : G_1 : dégradation de l'indène

Cet essai est le premier essai effectué dans le tube en inconel (dispositif n°2). L'objectif était de tester le dispositif et d'étudier la dégradation de l'indène à 1000°C.

Les différents événements successifs (D1 à D10) sont récapitulés dans le Tableau 6-22 donnant les débits d'entrée des gaz.

L'essai débute par l'envoi de l'eau à un débit de 0,25 mol/h sur la zone D1 puis les gaz ont été ajoutés, zone D2, et le débit d'eau a été réduit à 0,167 mol/h sur la zone D3. Ensuite seul le gaz modèle est maintenu sur la zone D4, puis l'eau est réinjectée au même débit qu'avant son arrêt sur la zone D5. L'indène est injecté au niveau de la zone D6 d'abord avec les gaz puis en présence d'eau à un débit de 0,167 mol/h en zone D7, puis 0,25 mol/h, zone D8. Ces conditions sont laissées un certain temps puis les alimentations sont arrêtées l'une après l'autre d'abord l'indène, zone D9, puis l'eau, zone D10 et enfin les gaz.

Tableau 6-22 : Essai G_1 : Débits molaires des gaz en entrée du procédé pour les dix zones définies

Zone	Entrée	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₃ H ₈	N ₂	H ₂ O	Indène
D1	E ₁	-	-	-	-	-	-	0,250	-
D2	G.E ₁	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,250	-
D3	G.E ₂	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,167	-
D4	G	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	-	-
D5	G.E ₂	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,167	-
D6	G.I	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	-	0,026
D7	G.I.E ₂	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,167	0,026
D8	G.I.E ₁	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,250	0,026
D9	G.E ₁	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	0,250	-
D10	G	0,169	0,110	0,226	0,335	-	1,320	-	-

G Gaz modèle

I Indène

E Eau (1 : Débit 1 ; 2 : Débit 2)

Les débits molaires partiels en sortie de réacteur sont tracés sur la Figure 6-35. Les débits de sortie calculés pour l'eau et l'indène ont également été reportés. Pour rappel, cf. §4.4.2, les débits d'eau et d'indène en sortie sont calculés par bilans sur les éléments atomiques oxygène et hydrogène respectivement par les expressions [6-18] et [6-19].

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sortie}}_{\text{calculé}} = \dot{n}_{\text{O}}^{\text{entrée}}_{\text{mesuré}} - \dot{n}_{\text{O}}^{\text{sortie}}_{\text{mesuré}} \quad [6-18]$$

$$\dot{n}_{\text{C}_9\text{H}_8}^{\text{sortie}}_{\text{calculé}} = \frac{\left(\dot{n}_{\text{H}}^{\text{entrée}}_{\text{mesuré}} - \dot{n}_{\text{H}}^{\text{sortie}}_{\text{mesuré}} \right)}{8} \quad [6-19]$$

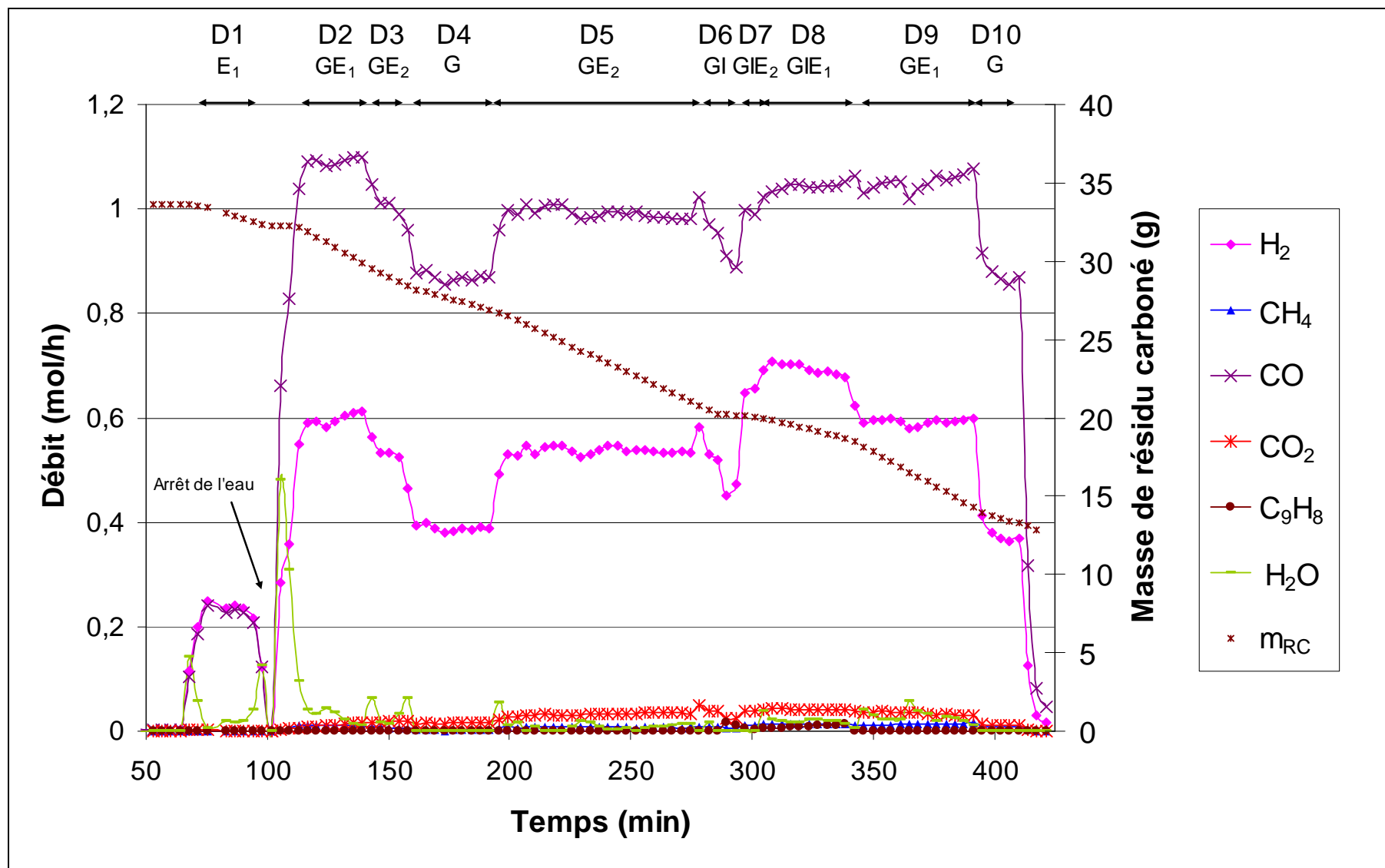
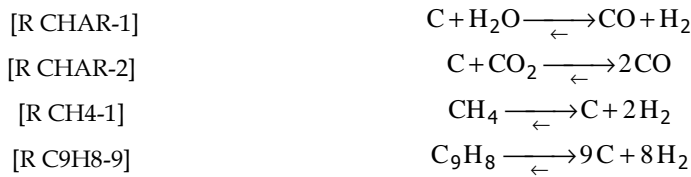


Figure 6-35 : Essai G₁ : Dégradation des gaz et de l'indène sur le résidu carboné à 1000°C

Par ailleurs, les réactions indépendantes prises en compte pour la caractérisation de cet essai sont les suivantes : la gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau [R CHAR-1] et au dioxyde de carbone [R CHAR-2], le craquage du méthane [R CH4-1] et le craquage de l'indène selon la réaction [R C9H8-9].



Pour chaque zone dont le temps est suffisamment long pour atteindre le régime permanent, les débits molaires partiels moyens des gaz à la sortie du dispositif ont été calculés et reportés dans le Tableau 6-23 et la Figure 6-36. Par ailleurs, la masse de résidu carboné résiduelle dans le réacteur a été calculée par bilan carbone [6-20] et reportée dans ce tableau. Notons que cette masse intègre l'erreur liée au calcul des quantités de goudrons en sortie.

$$m_{\text{RC}} = m_{\text{RC0}} - \sum_{\Delta t} (n_{\text{Csortie}} - n_{\text{Centrée}}) \cdot \Delta t \cdot M_{\text{C}} \quad [6-20]$$

Tableau 6-23 : Essai G₁ : Débits molaires moyens des gaz en sortie pour chaque évènement

Zone	Entrée	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	C ₉ H ₈	Masse RC
		mol/h						g
D1	E ₁	0,232	0,000	0,224	0,001	0,024	-	32,80
D2	G.E ₁	0,598	0,011	1,092	0,012	0,029	-	30,89
D4	G	0,386	0,003	0,866	0,016	0,000	-	27,38
D5	G.E ₂	0,538	0,007	0,992	0,032	0,007	-	27,54
D7	G.I.E ₂	0,651	0,011	0,993	0,038	0,000	4,57.10 ⁻³	20,05
D8	G.I.E ₁	0,693	0,013	1,041	0,042	0,021	8,58.10 ⁻³	19,34
D9	G.E ₁	0,592	0,013	1,052	0,033	0,027	-	16,07
D10	G	0,368	0,009	0,864	0,012	0,000	-	13,42

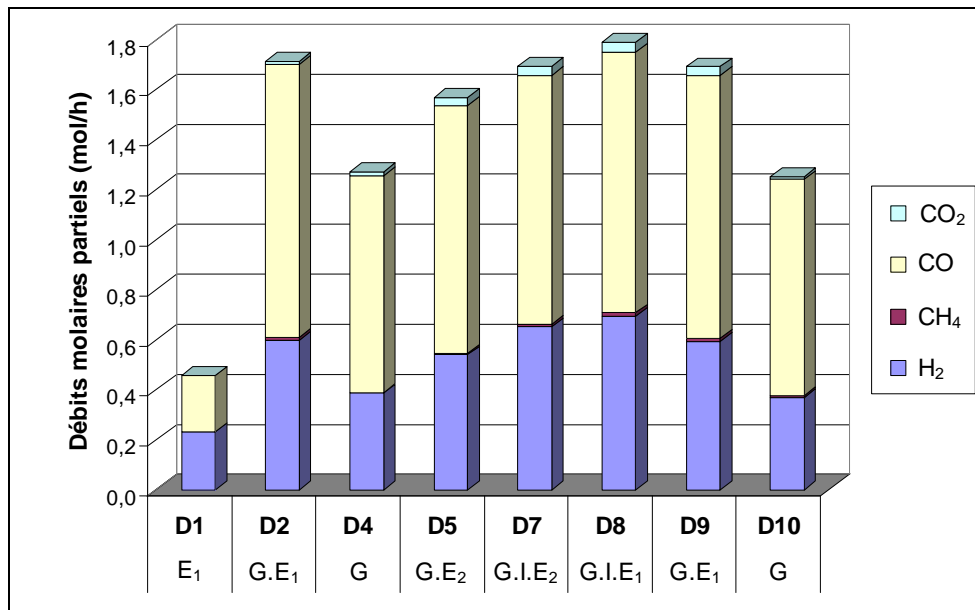


Figure 6-36 : Essai G₁ : Débits partiels en sortie pour chaque évènement

À partir de ces moyennes, les avancements des quatre réactions indépendantes, gazéification du résidu carboné à l'eau [R CHAR-1] et au dioxyde de carbone [R CHAR-2], craquage du méthane [R CH4-1] et craquage de l'indène [R C9H8-9], sont calculés pour chaque évènement. Ces avancements sont présentés sur la Figure 6-37.

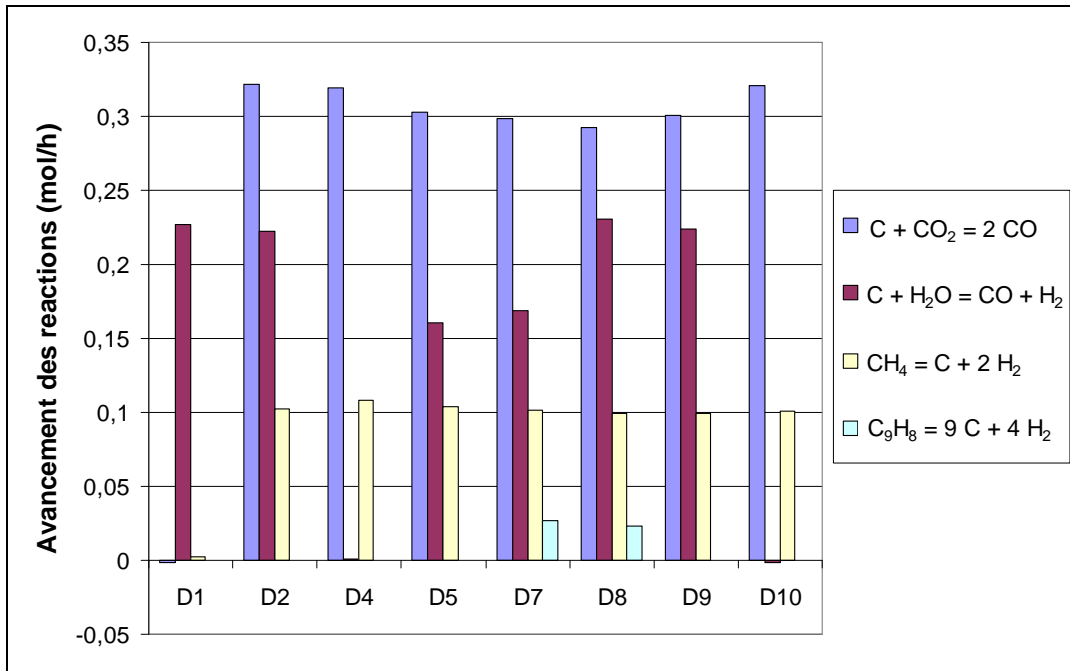


Figure 6-37 : Essai G₁ : Avancements des réactions de schéma réactionnel

Ainsi, on observe que :

- Zone D1 : l'eau est transformée en CO et H₂ à hauteur de 90 %. Par ailleurs, on n'observe aucune formation de CO₂.
- Zone D2 : en présence du mélange gazeux et d'eau, des teneurs résiduelles en CH₄ et CO₂ sont observées à la sortie du dispositif représentant respectivement 10 % et 4 % des débits d'entrée.
- Zone D2-D4 et D4-D5 : en arrêtant l'eau, le CH₄ diminue (cf. Tableau 6-23) dont la conversion atteint 97 %. Ce phénomène peut-être expliqué par l'augmentation de la pression partielle en hydrogène en présence d'eau qui déplace l'équilibre de la réaction [R CH4-3] vers la formation de CH₄.
- Zone D5 : la quantité de CO₂ résiduelle au cours de cette période est constante mais non nulle (0,032). Les productions de CO et d'H₂ montrent que la consommation de CH₄ et d'H₂O est quasiment totale (97 %).
- Zone D8-D9 : lorsque l'indène est arrêté la part de CH₄ et de CO₂ diminue. Cela peut être expliqué de la même manière que lors de l'ajout de l'eau : d'une part, une augmentation de l'hydrogène par dégradation de l'indène déplace l'équilibre de la réaction [R CH4-3] vers la

formation de méthane et d'autre part la totalité de l'eau étant dégradée, la pression partielle en CO augmente et l'équilibre de Boudouard [R CHAR-2] est déplacé vers la formation du CO₂.

- Zone D2 et D9 : en comparant ces deux zones avec injection de gaz et de vapeur d'eau, on observe que les débits de CH₄ et de CO₂ ont augmentés entre le début et la fin de l'essai, passant de 0,011 à 0,013 mol/h de CH₄ et de 0,012 à 0,033 mol/h de CO₂. Ce phénomène a déjà été noté lors de l'essai P_{mélange}(2) et est dû à la réduction du lit de résidu carboné.

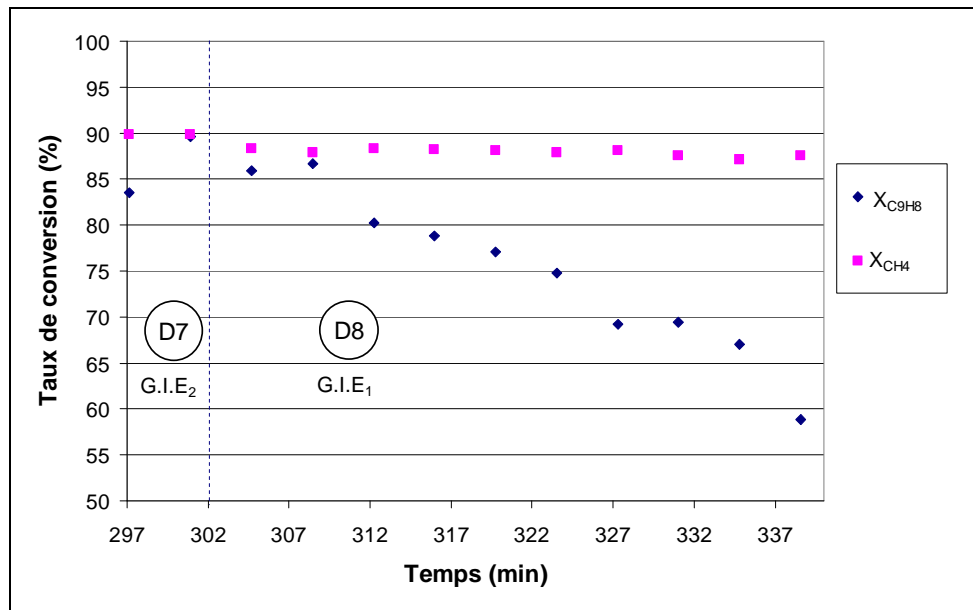


Figure 6-38 : Essai G₁ : Taux de conversion de l'indène et du méthane en fonction du temps

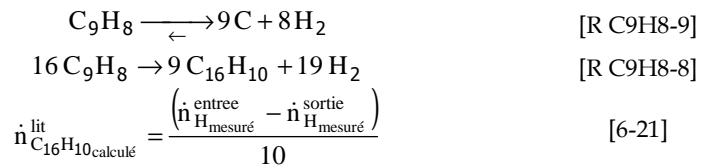
La conversion de l'indène, zone D7 et D8 est présentée sur la Figure 6-38. Il est difficile de comparer les taux de conversion pour les deux débits d'eau car pour la zone D7 nous n'avons que deux points à exploiter et ainsi, on peut supposer que le régime n'est pas encore établi. La comparaison de l'influence des conditions expérimentales, et en particulier du débit d'eau sur la dégradation des composés modèles, demanderait des essais supplémentaires avec des temps d'intégration plus longs.

Sur la zone D8, on observe que le taux de conversion de l'indène est proche de 90 % au départ mais diminue rapidement pour atteindre 60 % en une demi-heure. Trois hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène :

- Dans un premier temps, cette diminution de la conversion a été assimilée à la diminution de la dégradation du méthane sans gazéifiant dans les essais P_{CH₄} due au dépôt de suie de craquage mais cette hypothèse n'est pas retenue car la quantité de carbone gazéifié est supérieure à la quantité de suie formée par le craquage du méthane et de l'indène.
- la deuxième hypothèse est l'effet catalytique du résidu carboné. En effet, on peut envisager qu'avec la gazéification du résidu carboné la surface d'échange avec le résidu carboné diminue

par destruction des parois des pores et l'effet pseudo-catalytique diminue. Mais la diminution de la conversion est très rapide, sur 40 min environ et ne se retrouve pas sur le comportement du méthane. Un essai en présence d'inerte permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

- La dernière hypothèse est le dépôt d'HAP lourds sur le lit qui pourraient être formés par dégradation de l'indène. En effet le calcul du débit de 1-tétradécène prend en compte l'hypothèse selon laquelle l'indène est soit craqué selon la réaction [R C9H8-9], donnant du carbone et de l'hydrogène, soit il n'est pas converti. En supposant que tout l'indène soit converti par les réactions donnant du carbone [R C9H8-9] et donnant du pyrène [R C9H8-8] par exemple qui se dépose sur le lit, la quantité de pyrène produit est calculée à partir du bilan sur l'hydrogène, selon l'expression [6-21].



La masse de pyrène calculée atteindrait donc 0,92 g de pyrène en 40 min. Cette masse de pyrène paraît suffisante pour recouvrir le résidu carboné car lors de l'essai P_{CH4}(1), on a observé qu'une masse de 0,44 g de carbone déposée par craquage du méthane induisait une diminution du taux de dégradation du méthane. Par ailleurs, on pourrait se demander pourquoi la conversion du méthane ne diminue pas en même temps que celle du 1-tétradécène. Cela pourrait être expliqué par l'étude de [MUR2005] qui montre que la suie formée à partir d'aromatiques a un effet catalytique sur la réaction de dégradation du méthane supérieur à celui de la suie de craquage de méthane.

6.3.2 Comparaison des différents essais de stabilité G₁ à G₈

Les essais de stabilité ont été conduits dans l'objectif de retenir la molécule la plus stable, choisie parmi les composés modèles, qui devra être utilisée pour les essais de cinétique.

Une partie des essais de stabilité de G₁ à G₈ a été effectuée. Les résultats partiels de ces essais sont reportés dans la référence [NOZ2007]. Tous les essais ne sont pas exploitables, en particulier pour les goudrons solides, que sont le naphthalène et le phénol. Leur dégradation a été testée en injectant les composés dans le réacteur à l'aide du dispositif de génération d'atmosphère chargée en goudrons mais ces essais n'ont pas été concluants, les composés modèles se condensant sur les points froids entre la génération d'atmosphère chargée en goudrons et le réacteur jusqu'à bouchage. Il en a été de même pour l'étude de la dégradation du phénanthrène et du pyrène qui sont également solides à température ambiante mais avec des températures de fusion et des pressions de vapeur saturante bien plus grandes, ces études n'ont donc pas été effectuées.

Par ailleurs, sur chaque essai, des échantillons de goudrons sont prélevés en sortie de réacteur par les différentes méthodes décrites dans le Chapitre 5 §5.2.3.2.

6.3.3 Analyse des résultats en GC/MS

À chaque essai de dégradation des composés modèles, G₁ à G₈, des échantillons de goudrons en sortie ont été prélevés par SPME, SPA et par les pièges froids, le pot n°1 contenant du méthoxy-propanol et le pot n°3 contenant de l'isopropanol. Par ailleurs le PID a été utilisé autant que possible mais les résultats n'ont pas été très satisfaisants du fait que le PID « s'encrasse » aisément au cours des essais. Les résultats ne seront pas exploités.

Les différents échantillons prélevés ont été analysés par GC/MS.

La comparaison des quantités se fait directement sur les aires de pic. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- l'analyse n'est pas quantitative ;
- les débits et temps d'intégration ne sont pas les mêmes pour chaque échantillonnage mais le volume de gaz intégré ne varie pas plus qu'un rapport de deux et l'analyse n'étant pas quantitative cette déviation rentre dans l'incertitude liée aux aires de pic ;
- les aires de pic chromatographique obtenues pour chaque composé ne peuvent pas être comparées entre elles car à chaque composé correspond un facteur correctif propre à appliquer à l'aire donnée par le GC/MS pour obtenir la concentration de l'échantillon en ce composé.

La totalité des résultats est donnée dans le tableau en Annexe I. Ainsi pour chaque composé modèle, les composés analysés sont exposés de la Figure 6-39 à la Figure 6-44 selon les méthodes d'échantillonnage. Cependant, pour une partie des essais, toutes les méthodes d'échantillonnage n'ont pas été mises en œuvre.

- G₁ : dégradation de l'indène :

Pour ce composé modèle, seul le protocole de pièges froids a été mis en œuvre. Les composés obtenus sont au nombre de 3 : le cyclohexane dans le pot 1 ainsi que le 1-tétradécène et le naphthalène dans le pot 3.

• G₂ : dégradation du 1-tétradécène :

Les composés obtenus par les analyses GC/MS des essais sur la dégradation du 1-tétradécène sont donnés en Figure 6-39. Les trois méthodes d'échantillonnage c'est-à-dire la SPA, la SPME et le « tar protocol » modifié avec les pots 1 et 3 sont représentés.

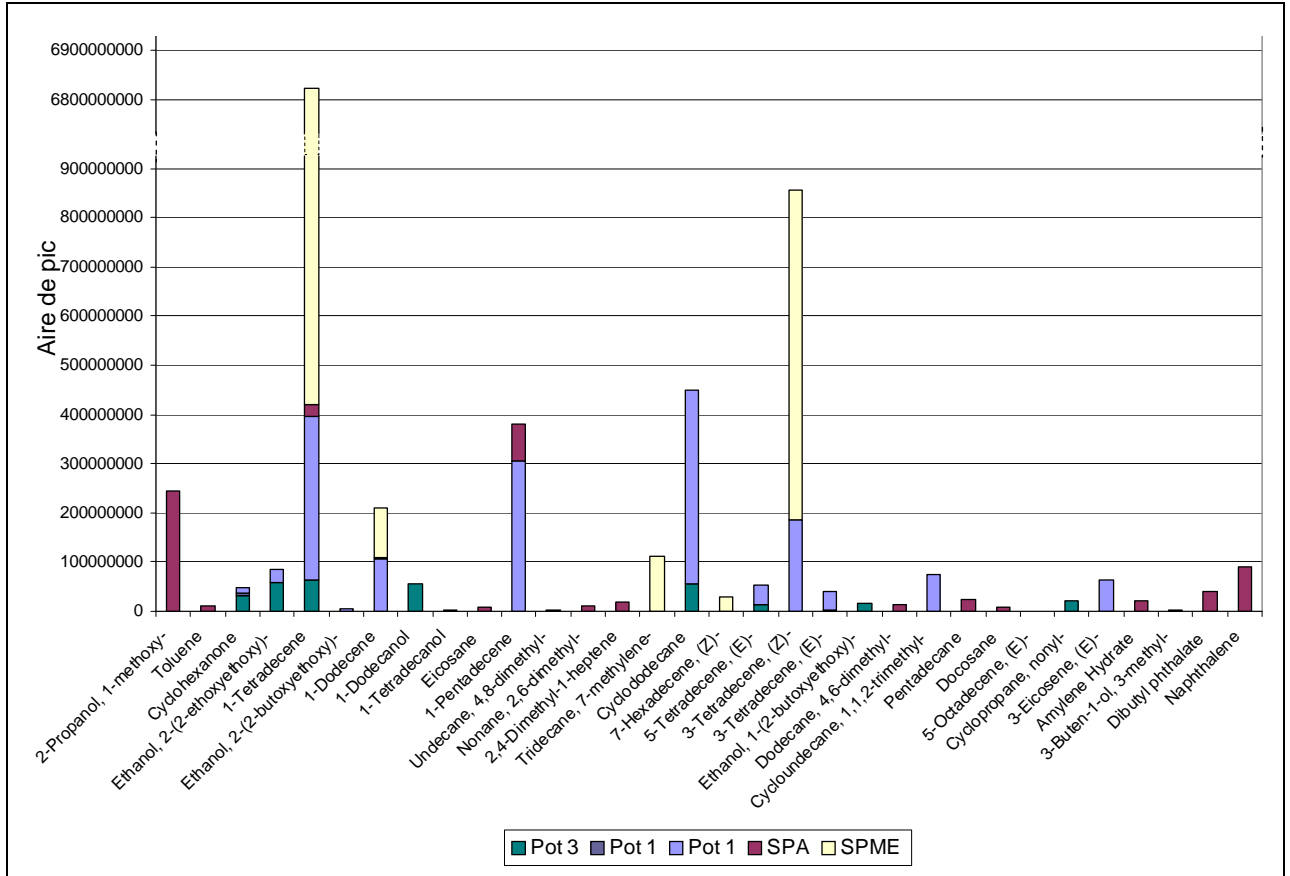


Figure 6-39 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du 1-tétradécène

Les composés ayant des aires de pic les plus grandes sont des non aromatiques, en particulier des tétradécènes, le pentadécène, et le cyclododécane. Le 1-tétradécène se trouve dans les quatre échantillons, les autres composés sont répartis dans les différents échantillons. On peut noter également que le seul aromatique est le naphthalène qui se trouve sur l'échantillon SPA. La comparaison des deux pots du piège froid montre que certains composés sont piégés par les deux solvants mais la plupart des composés sont piégés soit par l'isopropanol, soit par le methoxy-propanol. Les deux solvants semblent donc complémentaires.

• G₃ : dégradation du n-pentadécane :

Les composés obtenus par les analyses GC/MS après les essais sur la dégradation du n-pentadécane sont donnés en Figure 6-40.

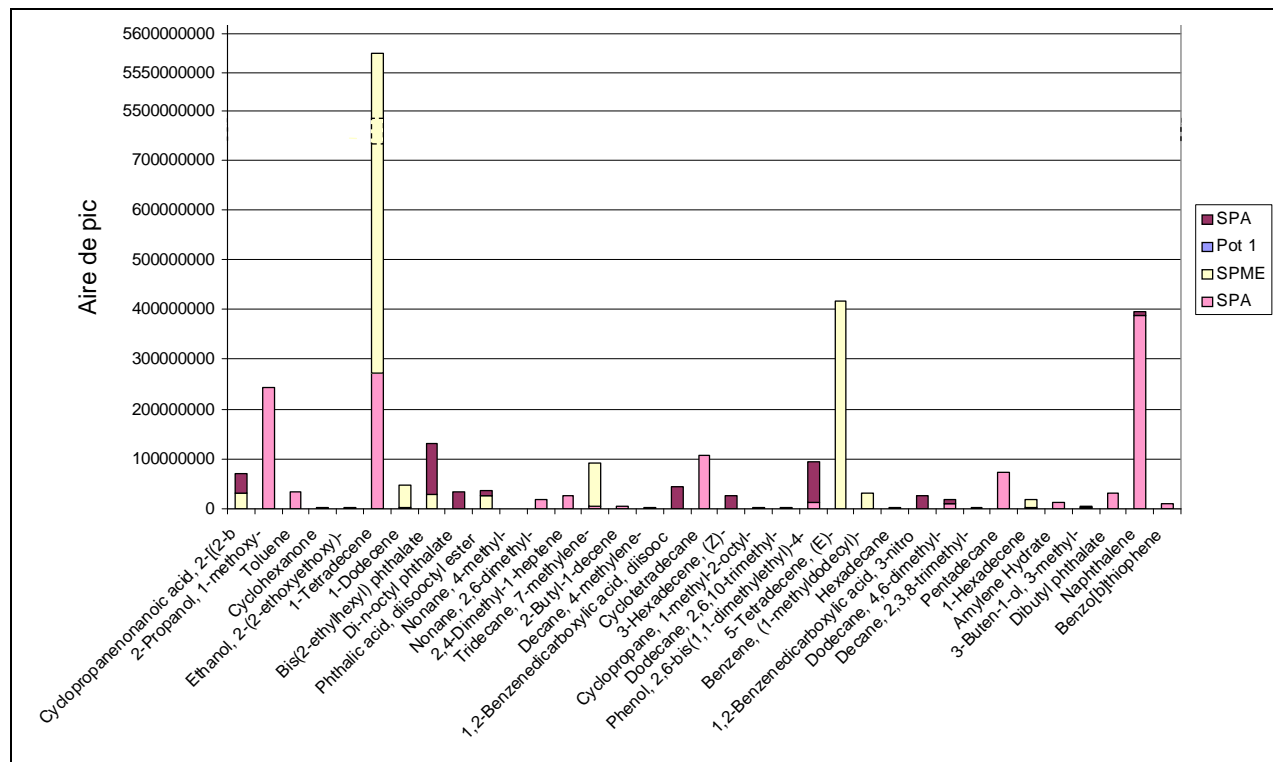


Figure 6-40 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du n-pentadécane

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- En ce qui concerne la SPA, deux analyses ont été faites sur deux essais différents. On remarque que la deuxième donne plus de composés mais certains composés sont tout de même trouvés sur la SPA n°1 et non sur la SPA n°2. On peut donc remettre en question la reproductibilité des résultats.
- En règle générale, les composés trouvés sur l'un des échantillons, SPA ou SPME, ne se retrouvent pas par l'autre méthode.
- Les composés ayant des aires de pic importantes sont les tétradécènes qui se trouvent en SPME et SPA et le naphtalène qui se trouve en SPA.
- Les composés non aromatiques sont les plus nombreux.
- Des aromatiques sont trouvés dans les échantillons SPA et SPME : toluène, phénol di-substitué, benzène substitué, naphtalène et benzo[b]thiophène.
- Le pot 1 est l'échantillon qui donne le moins de composés. Par ailleurs les aires de pics sont faibles.

- G₄ : dégradation du toluène :

Seul le protocole de pièges froids a été mis en œuvre sur cet essai. Les composés obtenus, exposés en Figure 6-41 sont principalement des aromatiques mis à part le n-pentadécane. Les composés sont différents dans les deux pots excepté le naphthalène et le biphenyl.

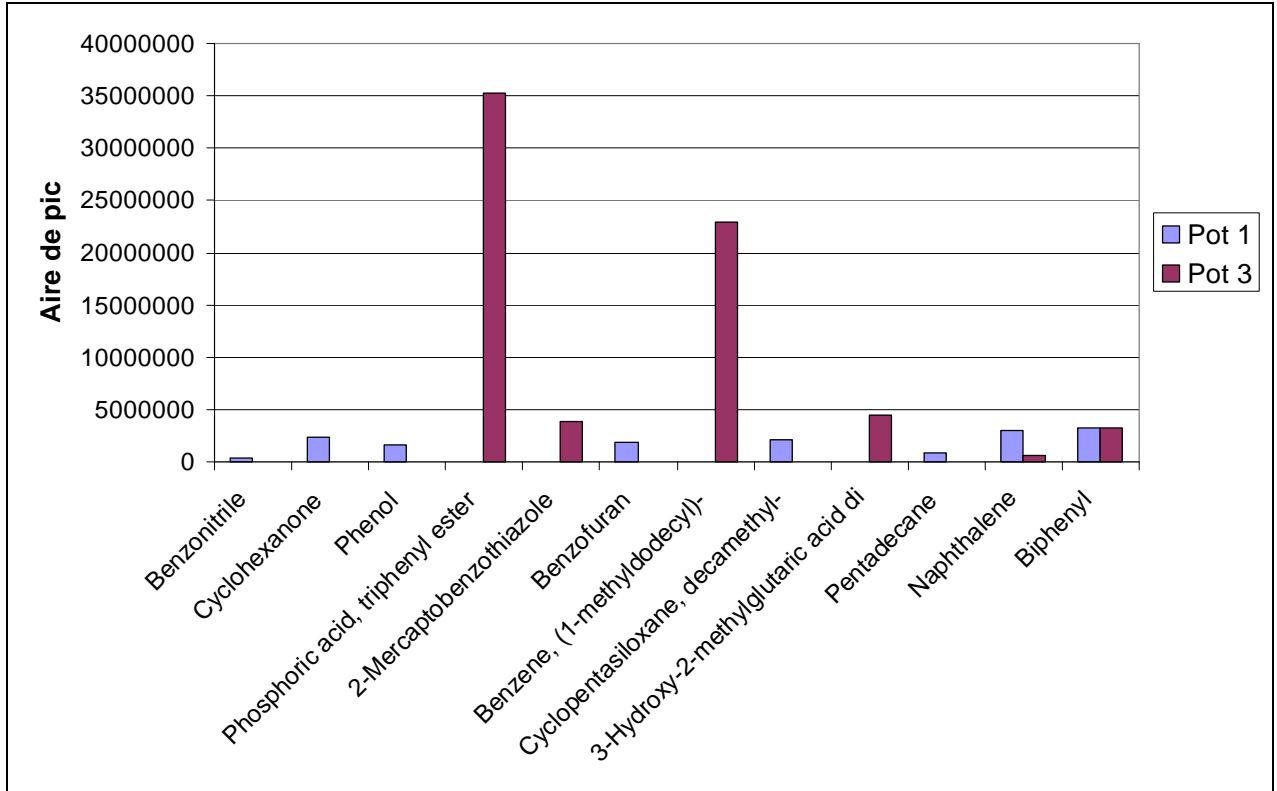


Figure 6-41 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du toluène

- G₅ : dégradation du benzène :

Les analyses GC/MS des échantillons prélevés lors des essais de dégradation du benzène montrent un résultat différent de ceux des autres essais.

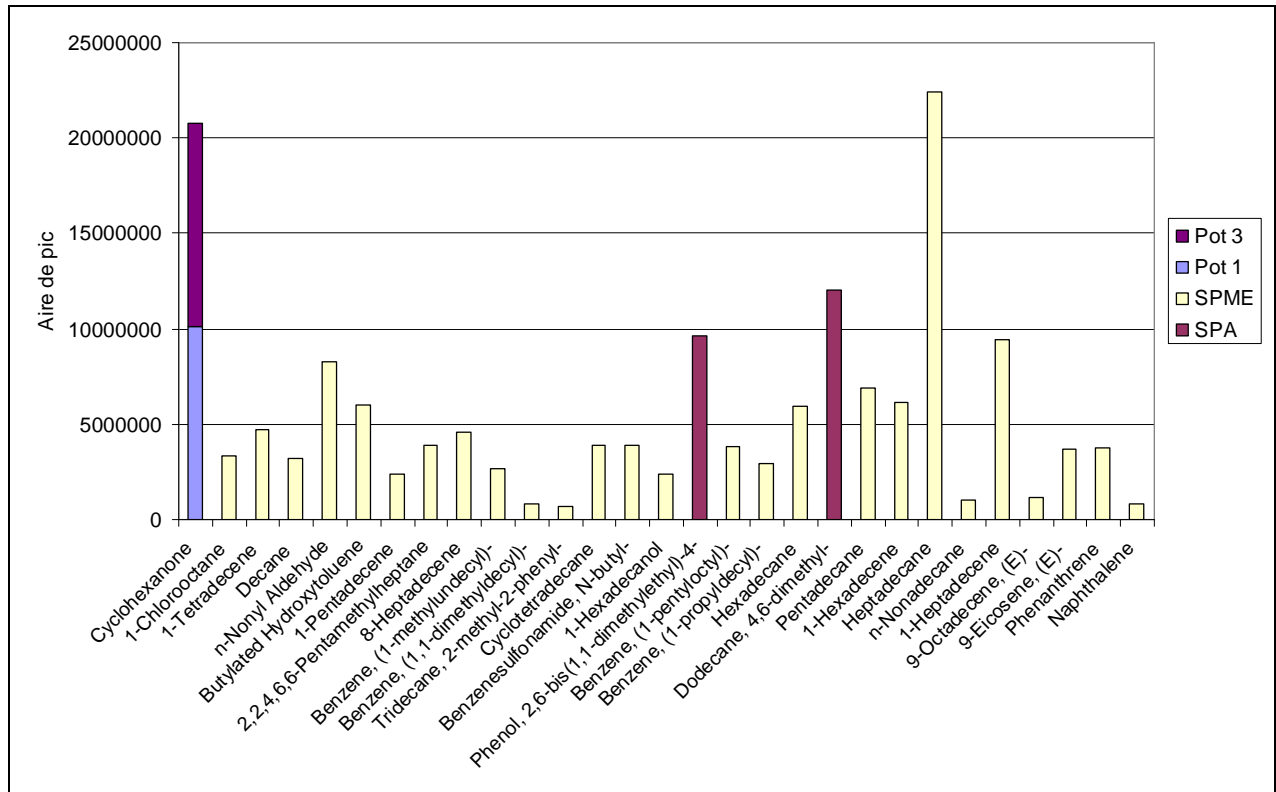


Figure 6-42 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du benzène

En effet, les composés obtenus, donnés sur la Figure 6-42, ont la particularité de n'être présents que dans un seul échantillon et par ailleurs, les pots du protocole de pièges froids ont piégés exclusivement du cyclohexanone et la SPA seulement deux composés, 2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-4-Phénol et du 4,6-diméthyl-Dodécane.

Le SPME est le seul échantillon donnant un nombre important de composés, ce sont principalement des alcanes et alcènes linéaires à longue chaîne. Mais on trouve également des aromatiques et des HAP (benzènes substitués, naphthalène, phénanthrène...)

- G₆ : dégradation du phénol :

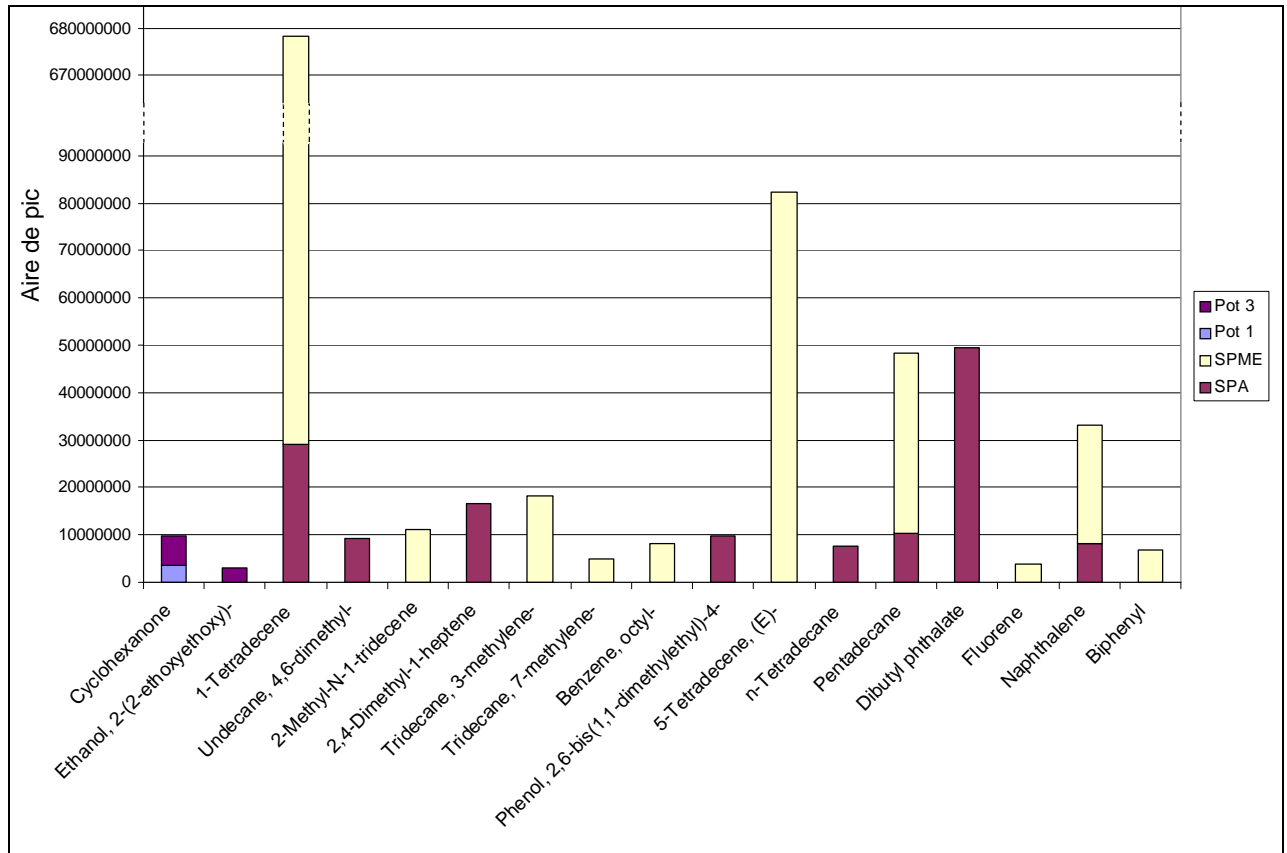
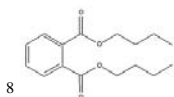


Figure 6-43 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du phénol

Les analyses GC/MS (cf. Figure 6-43) montrent dans ce cas que les échantillons des pots 1 et 3 donnent très peu de composés, du cyclohexanone et du 2-(2-ethoxyethoxy)-éthanol. Par ailleurs, ces deux composés ne se trouvent pas dans les échantillons SPA et SPME. Pour ces deux échantillons, le 1-tétradécène, le n-pentadécane et le naphthalène sont piégés par les deux méthodes et l'isomère 5-tétradécène RTGP, seulement par la SPME. Les autres composés se trouvent uniquement dans l'un ou l'autre des échantillons et sont un mélange de linéaires principalement. Le dibutyl phthalate⁸ est observé avec une aire de pic importante sur la SPME.



• G₇ : dégradation du naphthalène :

Les analyses GC/MS des échantillons prélevés lors des essais de dégradation du naphthalène sont présentées sur la Figure 6-44. Seul le pot 3 n'a pas été prélevé sur deux essais différents. En ce qui concerne les trois autres échantillons, les deux échantillons SPA montrent des composés similaires mais les deux échantillons SPME n'ont aucun composé en commun. Pour le pot 1, le deuxième échantillon est très pauvre en composés et contient des composés présents également sur les échantillons SPA et SPME.

L'échantillon SPME n°2 est chargé en HAP. On trouve en particulier du pyrène, de l'anthracène et du fluoranthène. En revanche, l'échantillon SPME n°1 montre surtout des linéaires, seul l'anthracène est relevé dans les aromatiques. Sur la SPA, les composés sont principalement des linéaires et des composés à un cycle mais il y a également du naphthalène et du benzo[a]pyrène (SPA n°2), composé à 5 cycles aromatiques.

Le naphthalène présente une aire de pic faible et uniquement sur SPA, mais du 2-phényl-naphthalène avec une aire de pic plus importante est piégé sur la SPME.

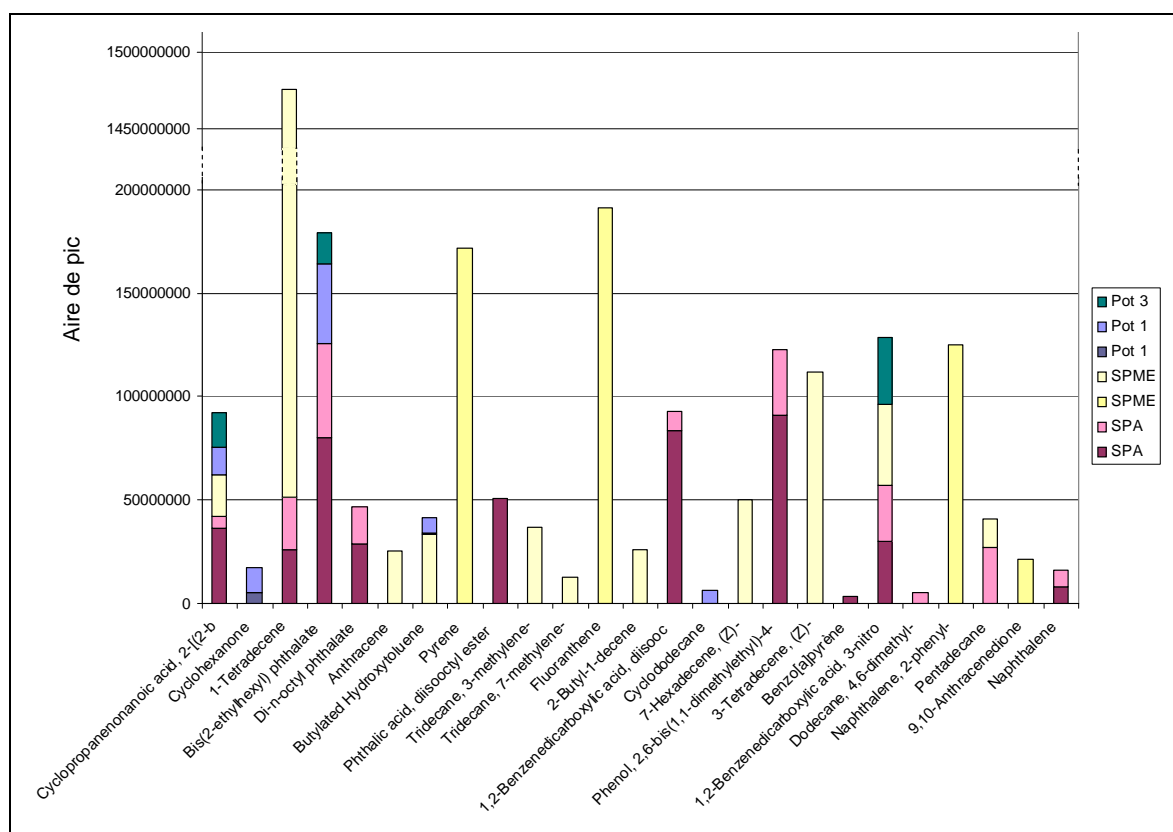


Figure 6-44 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du naphthalène

• Récapitulatif :

Le Tableau 6-24 classe les composés par leur nombre d'apparitions dans les analyses, on note que dans les quatre premiers composés on trouve 3 composés modèles : le naphthalène, le 1-tétradécène et le n-pentadécane. Seul le cyclohexanone est obtenu de nombreuses fois et ne se trouvent pas dans les composés modèles. A la suite nous retrouvons de nombreux alcènes et alcanes à longue chaîne carbonée ainsi que des cycles benzéniques oxygénés.

Par contre, le phénanthrène, le phénol, le pyrène et le toluène n'ont été trouvés qu'une seule fois. Et par ailleurs, l'indène et le benzène, mis à part sous forme substituée, n'ont pas été trouvés dans les analyses GC/MS. Ces commentaires sont résumés dans le Tableau 6-25 qui donne les composés modèles obtenus par la dégradation de chaque composé modèle.

Tableau 6-25 : Formation des composés modèles par dégradation de chacun d'eux

		Produits de dégradation								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Indène	1		X					X		
1-Tétradécène	2		X	X	X			X		
n-Pentadécane	3		X	X	X			X		
Toluène	4			X			X	X		
Benzène	5		X	X				X	X	
Phénol	6		X	X				X		
Naphtalène	7		X	X				X	A ⁹	X
Phénanthrène	8	Non testés								
Pyrène	9									

On remarque que la plupart des composés modèles, excepté l'indène, le phénol et le benzène qui avait été choisis pour leur capacité à former des HAP, se retrouve lors des dégradations de ceux-ci. On peut donc penser qu'ils ont été bien choisis.

L'ensemble des composés modèles et les liens les reliant sont représentés sur la Figure 6-45.

Les liens entre composés qui ont été trouvés sont :

- la formation de HAP lourds (jusqu'à 5 cycles aromatiques) en présence de naphthalène ;
- la formation d'aromatiques en présence des linéaires et inversement ;
- la formation d'HAP à partir de phénol et de benzène ;
- la formation de naphthalène à partir d'indène.

⁹ Anthracène

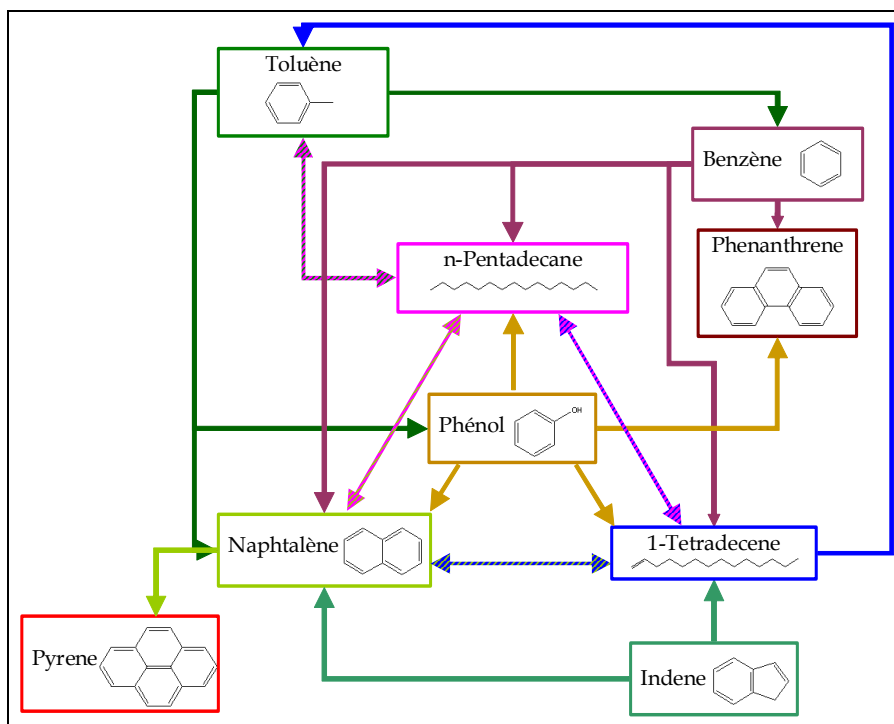


Figure 6-45 : Premier schéma réactionnel de conversion entre goudrons

- Conclusion :

Les analyses des échantillons prélevés lors de la dégradation des composés modèles ont permis de faire une analyse critique quant à la pertinence du choix des composés représentatifs des goudrons. Ainsi, on peut retenir que les trois molécules les plus importantes sont le 1-tétradécène, le n-pentadécane et le naphtalène. Par ailleurs, l'indène semble n'être qu'un intermédiaire réactionnel pour la formation du naphtalène et ne se retrouve jamais dans les gaz de sortie. Des HAP, le pyrène, l'antracène et le phénanthrène, peuvent être formés à partir des composés plus légers comme le benzène, le phénol et le naphtalène.

Le choix du composé modèle utilisé pour les essais de cinétique doit être fait entre les trois composés formés le plus fréquemment par dégradation des composés modèles, c'est-à-dire le 1-tétradécène, le n-pentadécane et le naphtalène. Le choix d'un goudron liquide à température ambiante, 1-tétradécène ou n-pentadécane, a été fait car le dispositif produisant une atmosphère contrôlée en goudrons à partir de solide, comme c'est le cas pour le naphtalène, est difficile d'utilisation et notamment rencontre des problèmes de condensation sur la ligne avant d'atteindre le réacteur. En ce qui concerne les deux liquides, ils sont tous les deux produits par le même nombre de composés modèles et conduisent aux mêmes constituants. Cependant, le 1-tétradécène est retrouvé plus fréquemment dans les analyses que le n-pentadécane, toutes méthodes d'analyse confondues, et avec une aire de pic supérieure. Le 1-tétradécène serait donc le plus stable.

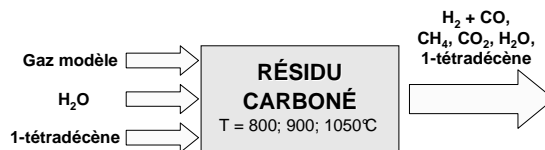
Ainsi, les essais de cinétiques T_1 à T_3 seront menés avec le 1-tétradécène.

6.4 ESSAIS DE CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DU 1-TÉTRADÉCÈNE

Une étude cinétique a été engagée sur le 1-tétradécène, molécule répondant à plusieurs critères définis à la suite des essais de dégradation des composés modèles :

- molécule facile d'utilisation : liquide
- molécule la « plus stable » ou formée à partir de différentes autres molécules modèles.

L'objectif est d'obtenir des données expérimentales pouvant permettre de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation de ce composé modèle. Ainsi, le composé sera alimenté sur le résidu carboné à trois températures différentes en présence du gaz modèle et d'eau. Les trois niveaux de température sont testés lors d'un seul essai.



6.4.1 Analyse des essais de répétabilité

Trois essais de répétabilité ont été réalisés et sont présentés sur les Figures 6-46, 6-47 et 6-48. Les produits sont envoyés séparément puis le palier de température avec les trois injections est maintenu, enfin les produits sont arrêtés un à un. Les débits d'alimentation sont donnés dans le Tableau 6-26.

Tableau 6-26 : Débits partiels des gaz d'alimentation

Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ O	C ₁₄ H ₂₈
Débit mol/h	0,156	0,101	0,208	0,309	1,217	0,25	0,017

Les essais présentent une allure comparable : brièvement, l'hydrogène et le monoxyde de carbone augmentent avec la température contrairement au méthane, au dioxyde de carbone, à l'eau et au 1-tétradécène qui diminuent avec la température. Nous notons tout de même qu'en particulier l'eau ne réagit pas autant lors de l'essai G_T(3) par rapport aux deux autres essais.

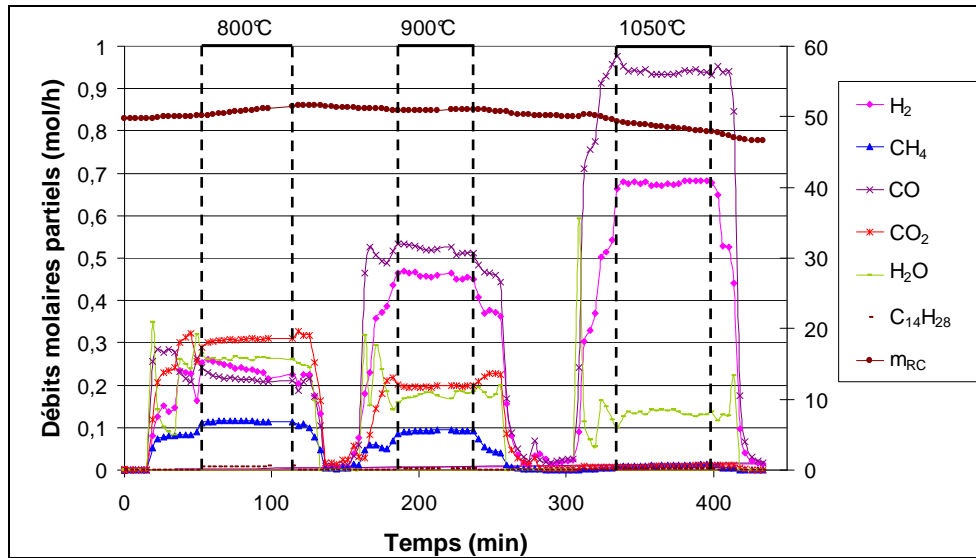


Figure 6-46 : Résultats de l'essai GT(1)

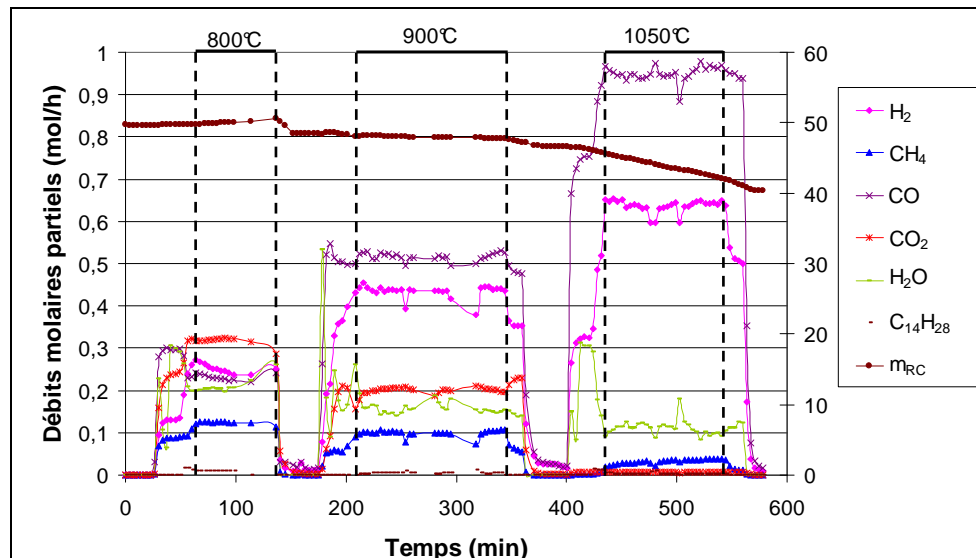


Figure 6-47 : Résultats de l'essai GT(2)

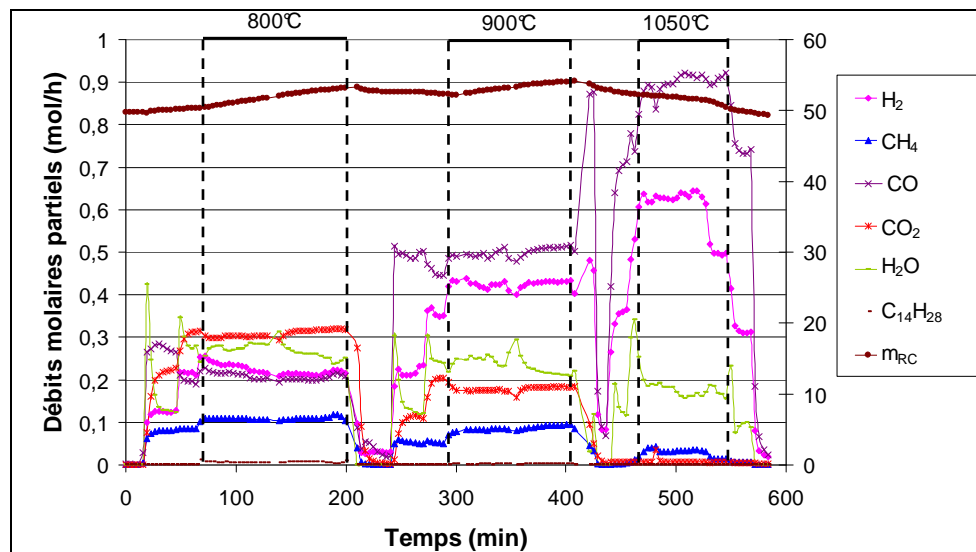


Figure 6-48 : Résultats de l'essai GT(3)

Le Tableau 6-27 présente les débits molaires partiels moyens sur les paliers de température pour chaque essai et la moyenne sur les trois essais. Les plus grandes différences se font sur l'eau et le 1-tétradécène et sur le méthane à 1050°C.

Tableau 6-27 : Essais G_T : Résultats obtenus sur les trois essais de répétabilité sur la dégradation du 1-tétradécène

Température °C	Essai	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	C ₁₄ H ₂₈	m _R C (g)
		Mol/h									
800	G _T (1)	0,242	0,115	0,216	0,307	n.m. ¹⁰	n.m.	0,005	0,263	0,008	50,7
	G _T (2)	0,253	0,125	0,231	0,321	n.m.	n.m.	0,005	0,203	0,009	49,9
	G _T (3)	0,221	0,106	0,204	0,301	0,024	0,001	0,003	0,286	0,009	51,8
	Moyenne	0,238	0,115	0,217	0,310	0,024	0,001	0,005	0,251	0,009	50,8
900	G _T (1)	0,459	0,092	0,521	0,197	n.m.	n.m.	0,000	0,176	0,003	50,9
	G _T (2)	0,438	0,101	0,517	0,198	n.m.	n.m.	0,000	0,161	0,004	47,9
	G _T (3)	0,425	0,087	0,500	0,177	0,003	0,000	0,000	0,237	0,002	52,8
	Moyenne	0,440	0,093	0,513	0,191	0,003	0,000	0,000	0,192	0,003	50,6
1050	G _T (1)	0,678	0,011	0,938	0,009	n.m.	n.m.	-	0,135	0,002	48,4
	G _T (2)	0,639	0,033	0,949	0,007	n.m.	n.m.	-	0,112	0,003	43,6
	G _T (3)	0,629	0,035	0,900	0,009	-	-	-	0,174	0,000	52,4
	Moyenne	0,649	0,026	0,929	0,009	-	-	-	0,140	0,001	48,2

L'évolution de la masse de résidu carboné calculée a été tracée en fonction du temps pour les 3 essais sur les Figures 6-46 à 6-48 et pour plus de lisibilité, rappelée sur la Figure 6-49.

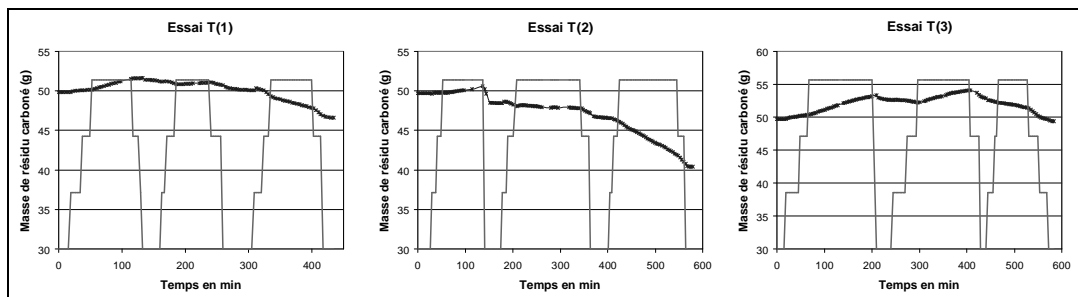


Figure 6-49 : Essais G_T : Masse de résidu carboné en fonction du temps

On observe que les profils sont similaires : la masse de résidu carboné augmente à 800°C par dépôt de suie de craquage de méthane et de 1-tétradécène ; puis elle augmente à 900°C, G_T(1) et G_T(3), ou est stable, G_T(2), la gazéification du carbone compensant le dépôt de suies ; et sur le dernier palier, à 1050°C, la masse de résidu carboné diminue plus ou moins rapidement pour les trois essais.

Les débits molaires partiels des gaz sont présentés également sur la Figure 6-50 pour une comparaison des trois essais. La Figure 6-51 présente quant à elle la moyenne de ces 3 essais. Le taux de dégradation du 1-

¹⁰ n.m. : non mesuré

tétradécène, $X_{1\text{-tétradécène}}$, est également présenté sur les Figures 6-50 et 6-51. Le taux de dégradation est calculé selon l'expression [6-22] :

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^{\text{entrée}} - \dot{n}_i^{\text{sortie}}}{\dot{n}_i^{\text{entrée}}} \quad [6-22]$$

Une augmentation du taux de dégradation avec la température est observée : 51 % à 800°C, 84 % à 900°C et 92 % à 1050°C. Cependant, notons que les valeurs des taux de dégradation du 1-tétradécène sont très différentes selon l'essai et que l'incertitude liée au calcul du débit de sortie du 1-tétradécène est très importante étant donné qu'elle cumule toutes les incertitudes liées aux mesures.

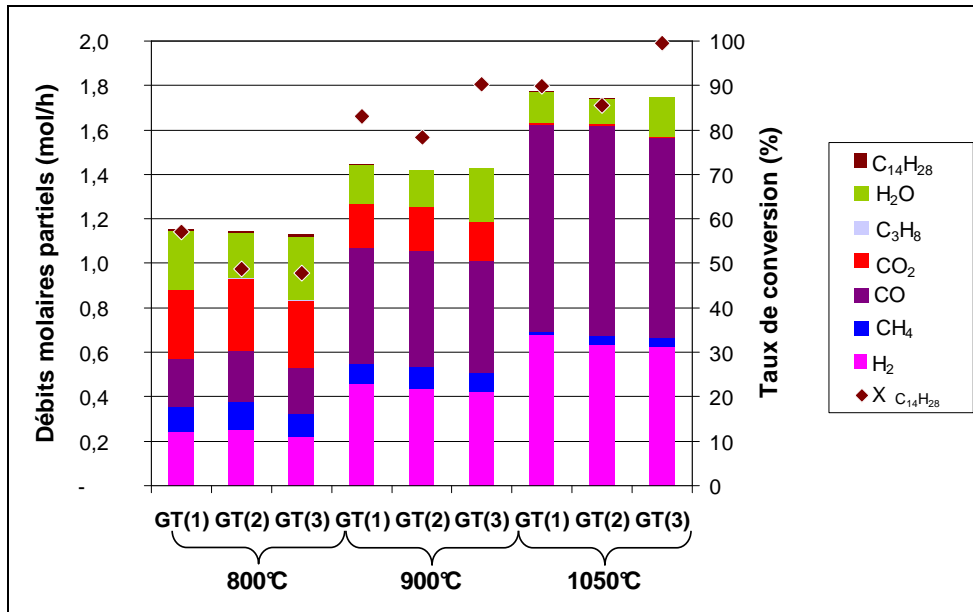


Figure 6-50 : Débits molaires partiels et taux de conversion du 1-tétradécène pour chaque température sur les trois essais

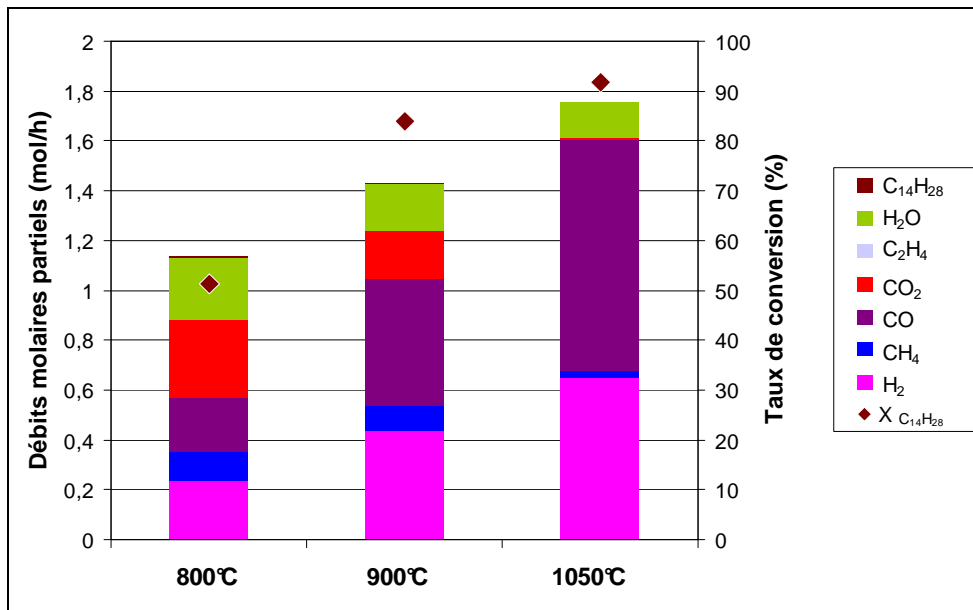


Figure 6-51 : Débits molaires partiels et taux de conversion moyens sur les trois essais pour chaque température

A partir de la moyenne sur les paliers des essais, les vitesses d'avancement des réactions ont été calculées. Le système de réactions indépendantes choisi pour caractériser le système réactionnel est : la gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau [R CHAR-1] et au dioxyde de carbone [R CHAR-2], le craquage du méthane, [R CH4-1] et le craquage du 1-tétradécène [R C14H28-9]. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 6-52.

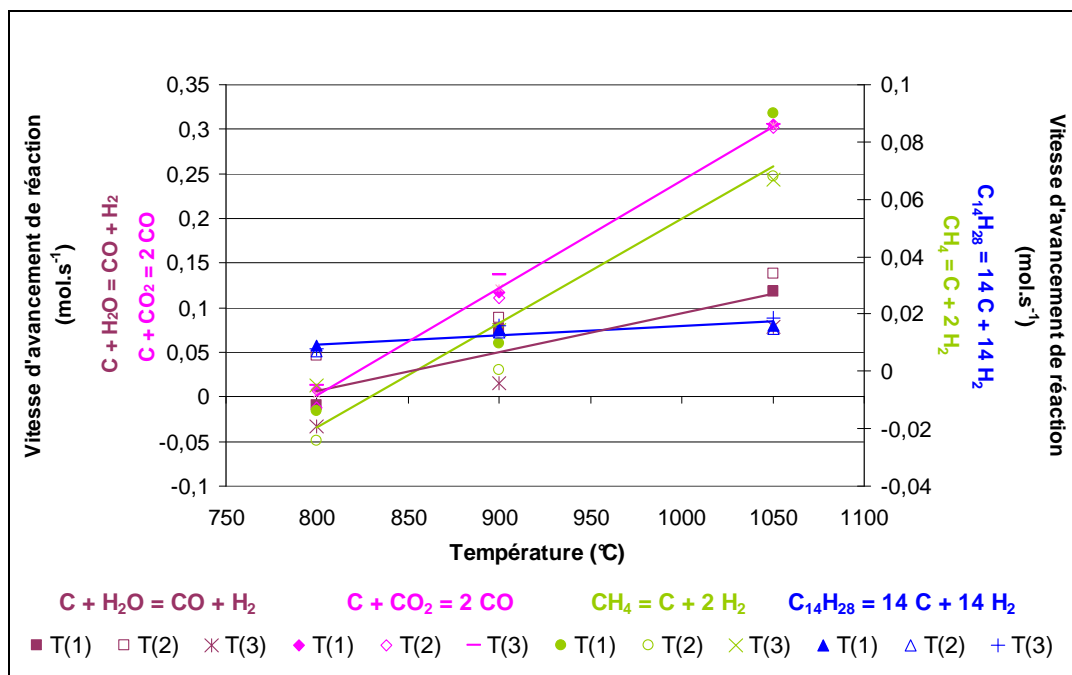


Figure 6-52 : Vitesses d'avancement des réactions en fonction de la température pour chacun des 3 essais

On remarque que la plus grande différence entre les essais se trouve dans l'avancement de la réaction de gazéification du résidu carboné par la vapeur d'eau pour l'essai n°3 : l'avancement est bien inférieur que dans les autres cas pour les trois températures et est très négatif à 800°C. En ce qui concerne les autres réactions, les avancements ont la même allure pour les trois essais.

- À 800°C, aucun gaz n'est converti excepté le 1-tétradécène qui semble se transformer en hydrogène et en méthane qui sont les deux composés ayant augmenté. Le méthane peut être produit par la dégradation du 1-tétradécène ou par l'hydrogazéification du résidu carboné déjà observée aux faibles températures lors de l'essai P_{H2O}(2). Par ailleurs, à 800°C les essais n°2 et 3 montrent également un avancement négatif correspond à une formation d'eau par [-R CHAR-1].

- À 900°C : la gazéification du résidu carboné a commencée, les débits de CO et de H₂ ont augmentés et les conversions de H₂O et CO₂ sont respectivement de 23 et 38 %. Par ailleurs, le méthane n'est que très peu converti, 8 %.
- À 1050°C : la conversion du CO₂ est de 97 % par contre la conversion de l'eau est faible, 44 %, par rapport aux essais préliminaires et de stabilité. En effet, lors de l'essai P_{mélange} et des autres essais de dégradation des goudrons, la majorité de l'eau était convertie même lors d'une forte réduction du lit de résidu carboné mais sur ces essais de G_T(1) à G_T(3), il reste toujours de l'eau en grande quantité, environ la moitié de l'eau injectée à 1050°C. On peut supposer que l'augmentation de la pression partielle en hydrogène par craquage du 1-tétradécène déplace l'équilibre thermodynamique vers la formation de l'eau. Par ailleurs, le méthane est converti à 74 % et le 1-tétradécène à 92 %.

Ainsi, comme il était attendu, les conversions de CH₄, CO₂, H₂O et 1-tétradécène augmentent avec la température mais seul le CO₂ a totalement disparu à 1050°C.

Enfin, l'objectif est une première estimation des cinétiques de réactions. Pour chaque réaction, les expressions des vitesses des réactions sont données par les expressions suivantes :

$$[R \text{ CHAR-1}] \quad \frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot U^S \text{ avec } n_{\text{H}_2\text{O}}=1 \quad [6-23]$$

$$[R \text{ CHAR-2}] \quad \frac{d\xi}{dt} = k \cdot P_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \cdot U^S \text{ avec } n_{\text{CO}_2}=0,59 \text{ [OLL2003]} \quad [6-24]$$

$$[R \text{ CH4-1}] \quad r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{m_{\text{RC}}} = k \cdot P_{\text{CH}_4} \quad [6-25]$$

$$[R \text{ C14H28-9}] \quad r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{m_{\text{RC}}} = k \cdot P_{\text{C}_{14}\text{H}_{28}} \quad [6-26]$$

Pour les trois réactions déjà étudiées dans les essais précédents, c'est-à-dire la réaction de gazéification du résidu carboné au dioxyde de carbone dans l'essai P_{CO₂(2)}, la réaction de gazéification à la vapeur d'eau dans l'essai P_{H₂O(2)} et la réaction de dégradation du méthane dans l'essai P_{mélange(2)}, les vitesses de réactions sont données respectivement par les expressions [6-24], [6-23] et [6-25]. En ce qui concerne, la dégradation du 1-tétradécène, la vitesse de réaction peut s'exprimer de la même manière que pour la dégradation du méthane sous forme d'une cinétique du premier ordre, expression [6-26], catalysée par la charge de résidu carboné.

Les coefficients cinétiques correspondants sont donnés dans le Tableau 6-28.

Tableau 6-28 : Coefficients cinétiques pour la dégradation du 1-tétradécène

Réaction	Ea (kJ/mol)	A	k à 1000°C
R CHAR-1	81,5	9,18 s ⁻¹ .bar ⁻¹	4,15.10 ⁻³ s ⁻¹ .bar ⁻¹
R CHAR-2	85,2	2,94.10 ¹ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}	9,36.10 ⁻³ s ⁻¹ .bar ^{-0,59}
R CH4-1	248,0	5,86.10 ⁷ mol.s ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹ .bar ⁻¹	3,94.10 ⁻³ mol.s ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹ .bar ⁻¹
R C14H28-9	29,7	1,89.10 ⁻¹ mol.s ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹ .bar ⁻¹	1,14.10 ⁻² mol.s ⁻¹ .kg _{RC} ⁻¹ .bar ⁻¹

Les valeurs des paramètres cinétiques pour les réactions [R CHAR-1], [R CHAR-2] et [R CH4-1] à une température de 1000°C sont différentes de celles trouvées dans les essais précédents. En ce qui concerne la gazéification au dioxyde de carbone, nous retrouvons la valeur trouvée lors de l'essai $P_{\text{mélange}(2)}$ qui correspondait à la gazéification de la suie. On peut donc supposer que pour la gazéification à la vapeur d'eau, la vitesse de réaction correspond également à celle de la gazéification de la suie. Par ailleurs, la vitesse de réaction du craquage du méthane est inférieure à celle trouvée lors de l'essai $P_{\text{mélange}(2)}$, cela peut être expliqué par la formation de méthane lors de la dégradation du 1-tétradécène qui est une des réactions possibles par hydrocraquage [R TAR-5].

Enfin, la constante de vitesse de dégradation du 1-tétradécène a été obtenue. Les valeurs des paramètres cinétiques sont à nuancer étant donné que les incertitudes sur le calcul des débits de 1-tétradécène en sortie sont fortes.

On pourrait envisager de prendre en compte plusieurs réactions de dégradation du 1-tétradécène donnant du carbone, [R C14H28-7], du méthane [R C14H28-5] et du naphthalène par exemple, qui est le composé trouvé le plus fréquemment lors des analyses des échantillons prélevés lors de ces essais (cf. § 6.4.2), mais, pour cela, il faudrait disposer d'analyses quantitatives.

Des essais supplémentaires avec une charge inerte sont nécessaires pour vérifier l'effet catalytique du résidu carboné sur la dégradation du 1-tétradécène comme des autres composés modèles.

6.4.2 Analyse des échantillons au GC/MS

Sur chaque essai, des échantillons de goudrons ont été prélevés sur chaque palier en SPA, SPME et par les pièges froids. L'objectif est d'étudier la répétabilité des échantillons, de comparer les 3 méthodes d'échantillonnage et de connaître les composés produits lors de la dégradation du 1-tétradécène.

De même que dans le paragraphe 6.3.3, les débits et les temps d'intégration ne sont pas les mêmes pour chaque méthode d'échantillonnage mais que la déviation liée à la non considération du volume de gaz intégré rentre dans l'incertitude liée aux aires de pic.

6.4.2.1 Comparaison des trois essais de dégradation de 1-tétradécène

Le Tableau 6-29 présente les principaux composés se trouvant au minimum trois fois dans les analyses GC/MS dans chacun des essais de dégradation du 1-tétradécène avec le nombre d'apparitions de ces composés à partir des trois échantillonnages.

Tableau 6-29 : Composés principaux trouvés dans les analyses GC/MS des essais de dégradation du 1-tétradécène

Composés	Essai G _T (1)	Essai G _T (2)	Essai G _T (3)
Naphtalène	9	8	10
Cyclohexanone	6	5	5
Toluène	5	5	-
Naphtalène, 2-methyl-	4	5	6
Acénaphtylène	4	6	-
Styrène	3	-	-
Décane	3	-	-
Heptadécane	-	4	4
Phénanthrène	-	3	3
Acénaphène	-	3	3
Styrène	-	3	-
n-Tetradécane	-	3	-
Dodécane	-	3	3
1,3,5,7-Cyclooctatetraene	-	3	-
2-(2-ethoxyethoxy)-Éthanol	-	3	-
Fluorènes	-	-	4

On observe que l'essai G_T(2) donne plus de composés que les deux autres essais. Les composés retrouvés le plus fréquemment pour les trois essais sont donnés dans le Tableau 6-29. Notons en particulier : naphtalène ; cyclohexanone ; toluène ; 2-methyl-naphtalène ; acénaphtylène.

En comparant les trois graphiques présentés sur la Figure 6-53 donnant toutes les informations sur les différents prélèvements nous remarquons que les essais ne montrent pas les mêmes comportements : les essais présentent à peu près la même quantité totale pour chaque composé, selon la méthode et le niveau de température, mais la distribution peut être totalement différente. Par exemple, la SPME à 900°C pour l'essai n°2 donne des aires de pics bien supérieures aux deux autres essais et très peu à 800°C.

Les aires de pics pour chaque essai sont les plus grandes pour les composés lourds type HAP et plus faibles pour les linéaires ou les aromatiques plus légers.

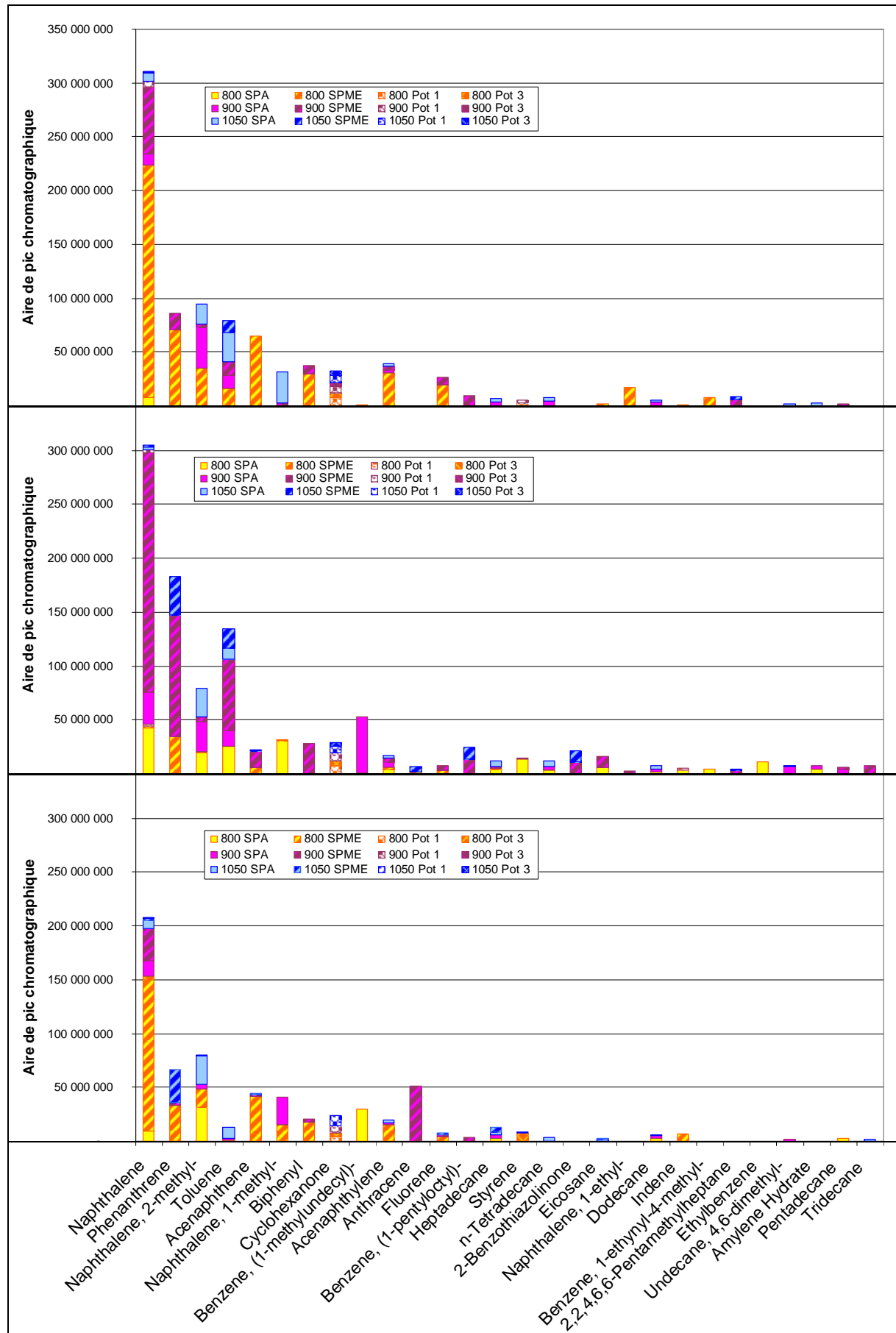


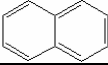
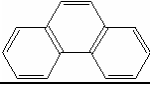
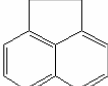

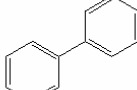
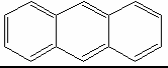
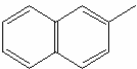
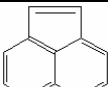
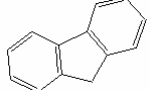
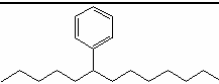
Figure 6-53 : Essais G_T : Distribution des composés analysés par GC/MS

6.4.2.2 Comparaison des niveaux de température et des méthodes de prélèvement

6.4.2.2.1 Comparaison des SPME aux différentes températures

La SPME est la méthode d'étalonnage donnant le plus grand nombre de composés piégés et les aires de pic chromatographique les plus grandes.

Tableau 6-30 : Composés majoritaires sur les échantillons SPME : Aires de pic en moyenne sur les trois essais

Composés	Formule	800°C	900°C	1 050°C
		Aire de pic		
Naphtalène		3,58.10 ⁸	3,14.10 ⁸	3,73.10 ⁶
Phénanthrène		1,39.10 ⁸	1,30.10 ⁸	6,66.10 ⁷
Acénaphthène		1,13.10 ⁸	1,67.10 ⁷	2,38.10 ⁶
Toluène		1,62.10 ⁷	7,93.10 ⁷	2,94.10 ⁷
Biphényle		4,81.10 ⁷	3,79.10 ⁷	0
Anthracène		5,25.10 ⁷	6,95.10 ⁶	0
2-méthyl-naphtalène		2,07.10 ⁶	5,09.10 ⁷	4,51.10 ⁶
Acénaphthylène		4,76.10 ⁷	7,61.10 ⁶	2,13.10 ⁵
Fluorène		2,61.10 ⁷	1,37.10 ⁷	1,92.10 ⁶
1-(pentyloctyl)-Benzène		0	2,62.10 ⁷	1,12.10 ⁷

Le Tableau 6-30 présente dans l'ordre décroissant les composés ayant les aires de pics les plus importantes en moyenne sur les trois essais. Nous observons que ces composés sont essentiellement des HAP. Par ailleurs nous retrouvons des linéaires, alcanes et alcènes (heptadécane, n-pentadécane, 1-tétradécène, 1-heptadécène) mais avec des aires de pics inférieures.

Cela peut s'expliquer de différentes manières :

- soit la SPME adsorbe plus facilement les HAP que les linéaires,

- soit les aromatiques ont un facteur de réponse vis-à-vis du GC/MS plus grand que les linéaires. Pour le vérifier, il faudra donc faire une solution connue de HAP et de linéaires pour voir le facteur de réponse.
- soit il y a plus de HAP que de linéaires dans le flux gazeux.

La Figure 6-54 donne l'ensemble des composés trouvés sur les analyses des fibres SPME en ajoutant les aires de chaque essai selon l'expression [6-27] pour chaque température :

$$a_i^{SPME} = \left(a_i^{SPME} \right)_{GT(1)} + \left(a_i^{SPME} \right)_{GT(1)} + \left(a_i^{SPME} \right)_{GT(1)} \quad [6-27]$$

En ce qui concerne les niveaux de température, nous observons :

- La plupart des composés se trouvent en plus grande quantité à 800 et 900°C, et d'ailleurs, beaucoup moins de composés sont présents à 1050°C ;
- Les HAP produits à 900°C ou 800°C sont pour la plupart bien détruits à 1050°C : naphthalène détruit à 98 % ; phénanthrène à 50 % ; acénaphthène à 98 % , en supposant que l'analyse est répétable et quantitative ;
- Certains composés sont présents en forte quantité à 900 et 1050°C mais ne se retrouvent pas à 800°C comme le 1-(pentyl-octyl)-Benzène par exemple ;
- Les composés présents uniquement dans le cas de 1050°C sont essentiellement des alcènes linéaires ;
- Le toluène est un composé dont l'aire est la plus importante à 900°C.
- Il semblerait qu'à plus faible température, le 1-tétradécène se transforme en HAP et à haute température, soit ces HAP se transforment en linéaires ou sont détruits plus rapidement, soit ils ne sont pas produits. Dans ce cas, le schéma réactionnel de transformation des goudrons serait différent selon la température.

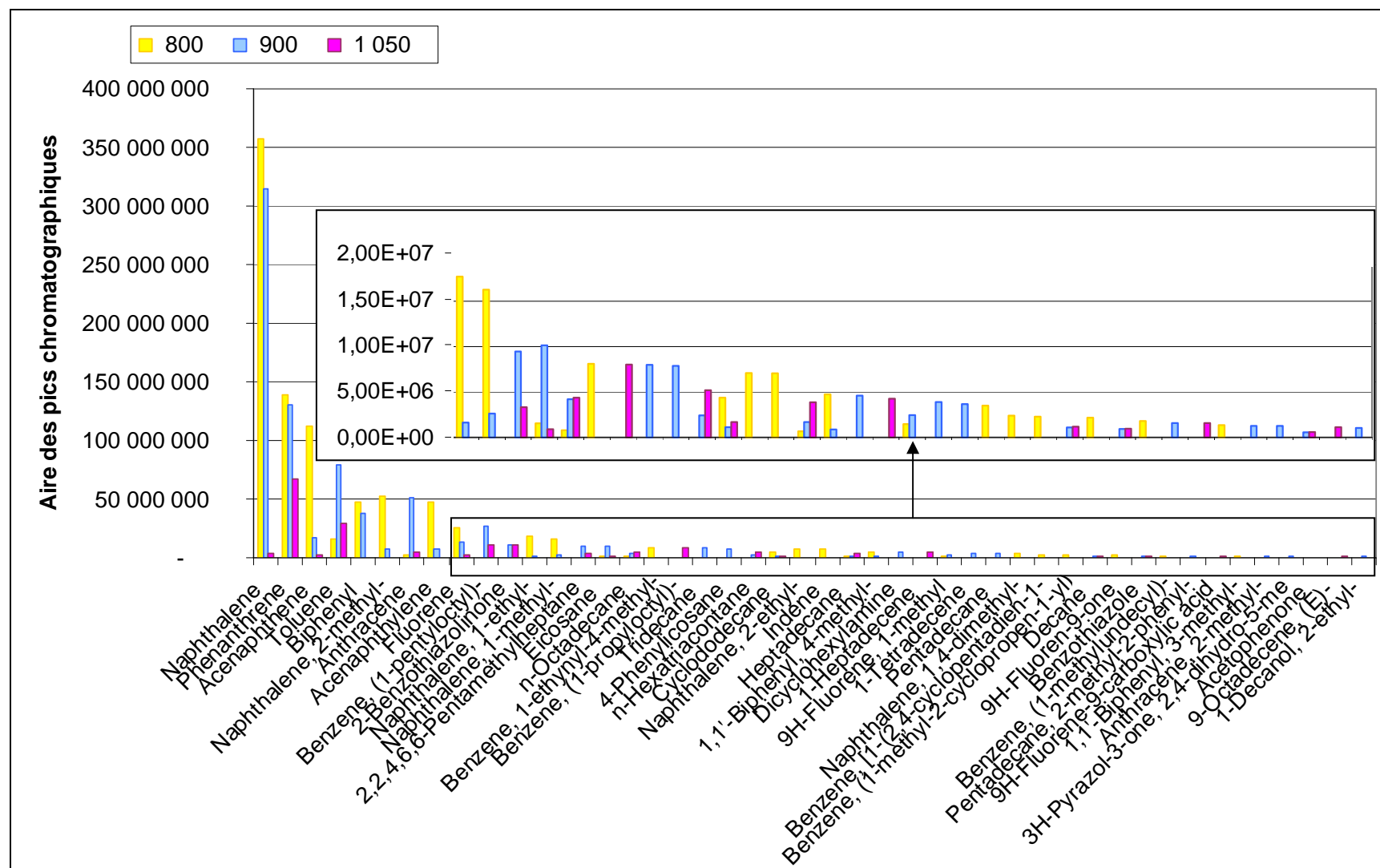


Figure 6-54 : Essais G_T : Composés obtenus avec la SPME

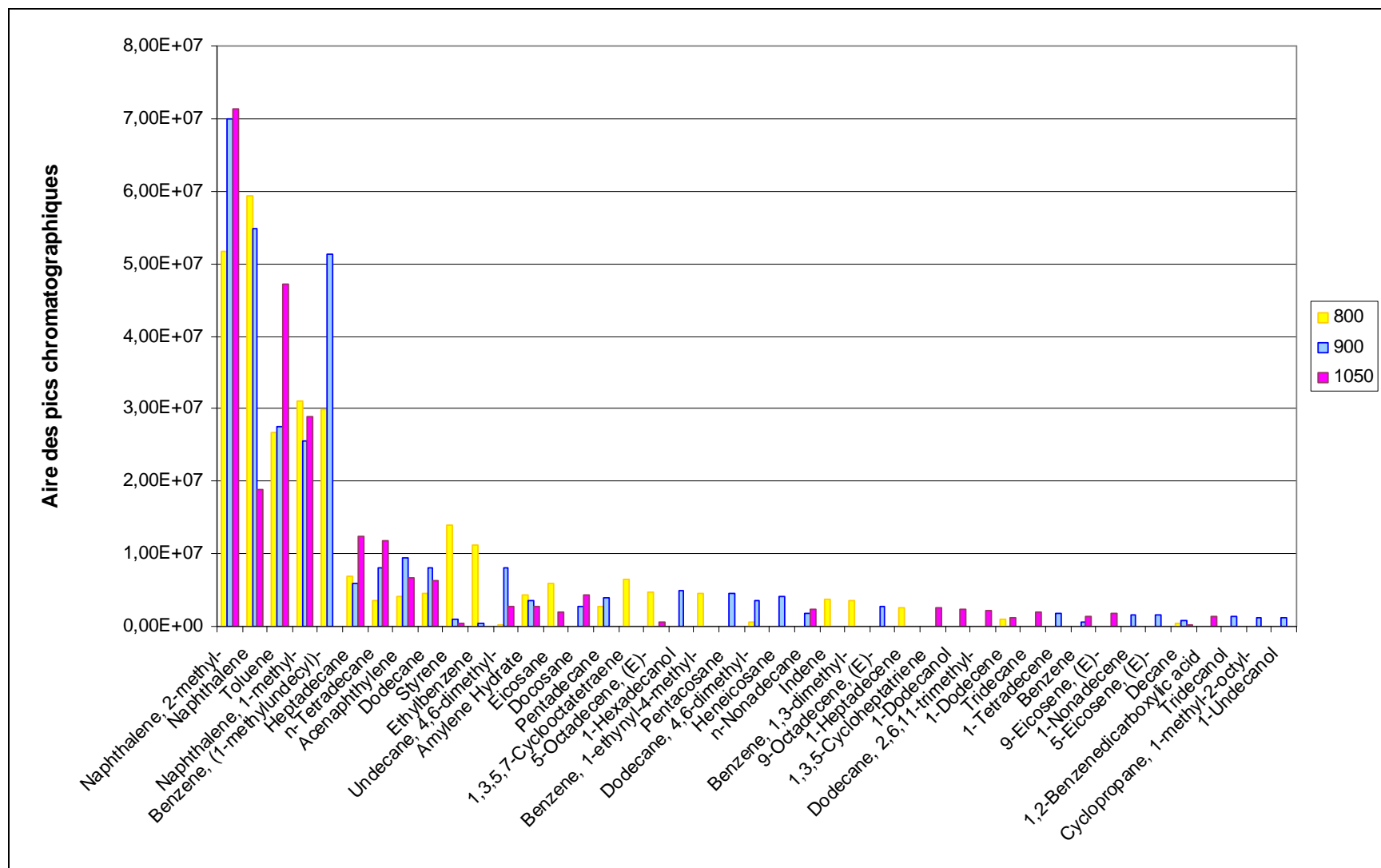
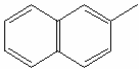
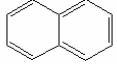

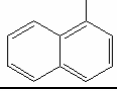
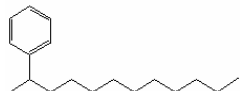
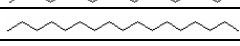
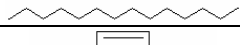
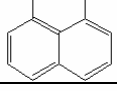
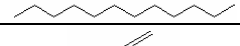



Figure 6-55 : Essais GT : Composés obtenus avec la SPA

6.4.2.2.2 Comparaison des SPA aux différentes températures

Les analyses des éluions des cartouches SPA donnent principalement des HAP légers à deux cycles et des linéaires. Les composés correspondant aux aires de pic les plus grandes sont listés dans le Tableau 6-31.

Tableau 6-31 : Composés dont les aires de pics sont les plus grandes sur l'échantillon SPA (moyenne sur les trois essais)

Composés	Formule	800°C	900°C	1 050°C	
2-methyl-Naphtalène		5,18.10 ⁷	7,01.10 ⁷	7,14.10 ⁷	Même ordre de grandeur
Naphtalène		5,94.10 ⁷	5,48.10 ⁷	1,88.10 ⁷	Même ordre de grandeur
Toluène		2,67.10 ⁷	2,75.10 ⁷	4,72.10 ⁷	Même ordre de grandeur Légèrement supérieur à 1050°C
1-methyl-Naphtalène		3,11.10 ⁷	2,55.10 ⁷	2,89.10 ⁷	Même ordre de grandeur
Benzène, (1-methylundecyl)-		2,98.10 ⁷	5,14.10 ⁷	0	N'existe plus à 1050°C
Heptadécane		6,80.10 ⁶	5,97.10 ⁶	1,24.10 ⁷	Supérieur à 1050°C
n-Tetradécane		3,46.10 ⁶	8,12.10 ⁶	1,18.10 ⁷	Supérieur à 1050°C
Acénaphthylène		4,20.10 ⁶	9,47.10 ⁶	6,75.10 ⁶	Même ordre de grandeur Légèrement supérieur à 900°C
Dodécane		4,58.10 ⁶	8,10.10 ⁶	6,30.10 ⁶	Même ordre de grandeur
Styrène		1,40.10 ⁷	9,52.10 ⁵	3,80.10 ⁵	Supérieur à 800°C

Pour certains composés, les aires de pics sont de même ordre de grandeur pour les trois températures. Par comparaison, les aires obtenues par l'analyse de la SPA sur le naphtalène sont inférieures d'un facteur 10 par rapport à la SPME. En ce qui concerne le toluène, les valeurs sont similaires, la réponse est donc du même ordre de grandeur. Pour l'acénaphthylène à 800°C, la SPME donne une valeur 10 fois plus grande et l'aire diminue avec la température contrairement à la SPA où les valeurs des aires aux trois températures sont de même ordre de grandeur.

Cela peut être expliqué par une saturation de la SPA. En effet les prélèvements sur les cartouches SPA sont doublés (voir Figure 5-13), c'est-à-dire 2 cartouches sont utilisées en série. Les résultats présentés ici correspondent à la première cartouche. Cependant l'étude des deux SPA a montré que certains composés se retrouvent dans les deux analyses à des ordres de grandeurs similaires. Cela montrerait que la première SPA est saturée et ne retient pas la totalité du flux. Il faudrait donc diminuer le débit de gaz ou le temps de passage du gaz pour ne pouvoir utiliser que la première cartouche et pouvoir faire du quantitatif.

Certains linéaires semblent augmenter avec la température mais par contre le benzène substitué par une longue chaîne (1-méthylundecyl-Benzène) disparaît à 1050°C. On peut poser l'hypothèse que cette molécule se dégrade en toluène et en alcène.

6.4.2.2.3 Comparaison des échantillons recueillis dans les pots 1 et 3 du piège froid aux différentes températures

En ce qui concerne les analyses des pots du piège froid, beaucoup moins de composés sont obtenus. Le composé ayant l'aire la plus grande est le cyclohexanone mais on peut se demander si ce composé ne vient pas d'une interaction avec les solvants méthoxy-propanol et isopropanol de même que pour les éthanols. Mais le cyclohexanone apparaît également sur des analyses des cartouches SPA éluées avec de l'acétone mais dans des proportions bien plus faibles. Par ailleurs, les éthanols (2-(2-éthoxyéthoxy)-Éthanol et 2-(2-butoxyéthoxy)-Éthanol ne se trouvent pas à chaque analyse des pots.

D'autre part, les composés trouvés dans le premier pot se retrouvent souvent dans le troisième pot. On peut donc penser que le piège n'est pas très efficace, de la même manière que pour la SPA, le premier solvant ne retient pas la totalité des molécules. Par ailleurs, les composés trouvés dans les pots ont des aires de pics bien inférieures à celles présentées par les échantillons SPME et SPA, constats visibles en comparant les Figures 6-54, 6-55 et Figure 6-56. On peut donc conclure que le volume de solvant est trop important. Cependant comme il ne retient pas toutes les molécules, il faut augmenter le temps de passage dans le solvant en utilisant des pots de diamètre inférieur ou en intégrant plus longtemps, en considérant toutefois que la limitation n'est pas due à l'équilibre mais au temps de passage. Une autre solution serait peut-être l'utilisation d'une température plus faible mais il faut éviter une trop grande condensation dans les tubes qui pourrait bloquer le système.

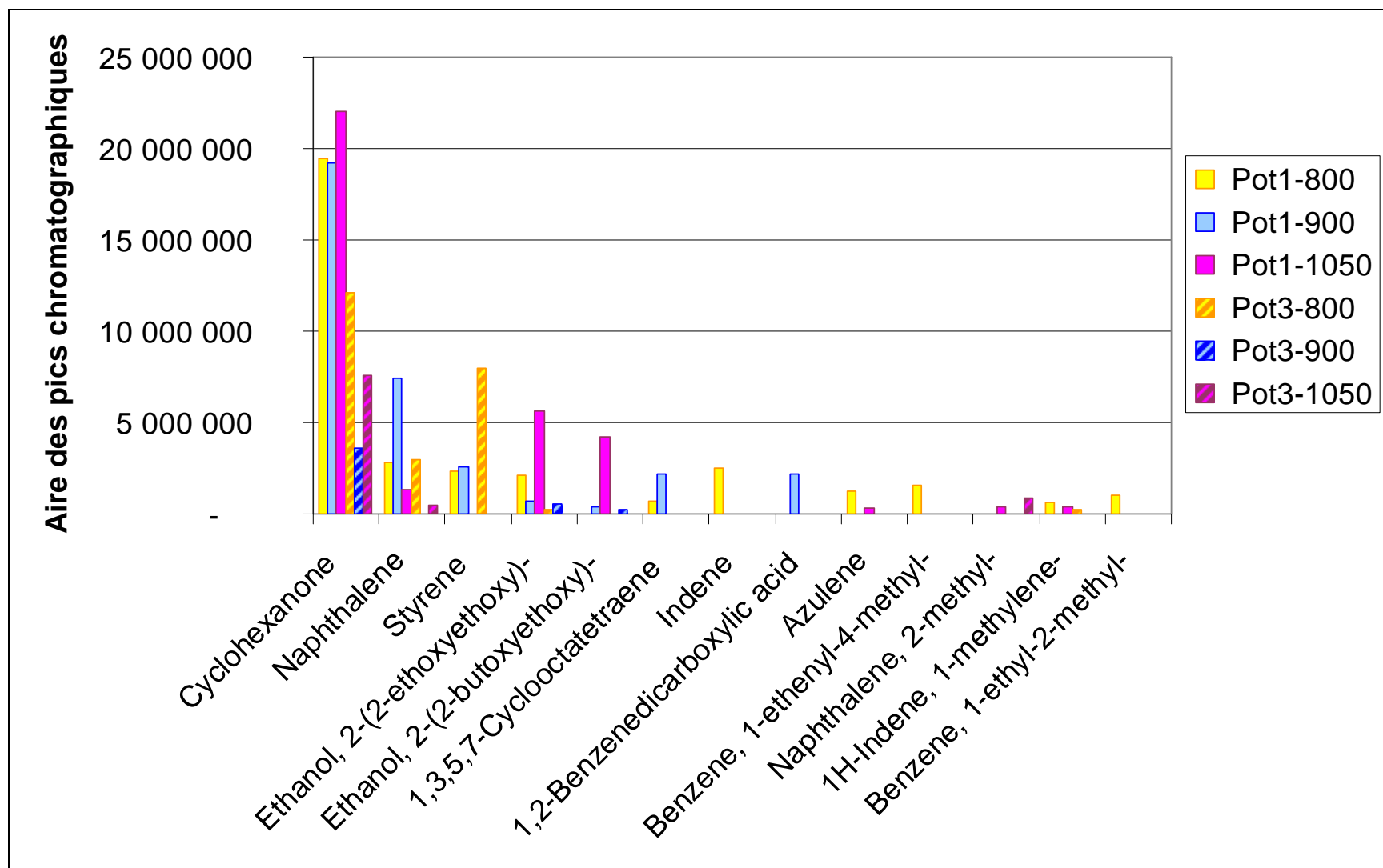



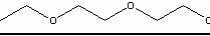
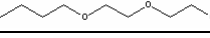


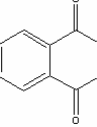

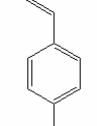



Figure 6-56 : Essais G_T : Composés majoritaires obtenus en GC/MS à partir des échantillons du piège à froid

Tableau 6-32 : Composés dont les aires de pics sont les plus grandes sur les analyses des pots du piège froid (moyenne sur les trois essais)

Composés	Formule	Pot1-800	Pot1-900	Pot1-1050	Pot3-800	Pot3-900	Pot3-1050
Cyclohexanone		1,95.10 ⁷	1,21.10 ⁷	1,92.10 ⁷	3,58.10 ⁶	2,20.10 ⁷	7,56.10 ⁶
Naphtalène		2,81.10 ⁶	3,00.10 ⁶	7,44.10 ⁶	0	1,32.10 ⁶	4,94.10 ⁵
Styrène		2,37.10 ⁶	7,99.10 ⁶	2,55.10 ⁶	0	0	0
2-(2-ethoxyethoxy)-Éthanol		2,09.10 ⁶	2,68.10 ⁵	7,12.10 ⁵	5,25.10 ⁵	5,66.10 ⁶	0
2-(2-butoxyethoxy)-Éthanol		0	0	3,79.10 ⁵	2,25.10 ⁵	4,22.10 ⁶	0
1,3,5,7-Cyclooctatetraene		6,85.10 ⁵	0	2,18.10 ⁶	0	0	0
Indène		2,53.10 ⁶	0	0	0	0	0
1,2-Benzenedicarboxylic acide		0	0	2,18.10 ⁶	0	0	0
Azulène		1,24.10 ⁶	0	0	0	3,31.10 ⁵	0
1-ethenyl-4-methyl-Benzène		1,54.10 ⁶	0	0	0	0	0
2-methyl-Naphtalène		0	0	0	0	3,93.10 ⁵	8,85.10 ⁵

Les composés ayant les aires les plus importantes, donnés dans le Tableau 6-32, sont principalement des composés cycliques voire aromatiques et des HAP à deux cycles. On ne trouve aucun composé linéaire à l'exception des deux éthanol.

Certains composés ne se trouvent que dans le premier pot. Par contre aucun composé n'est présent uniquement dans le pot 3. On peut ainsi remettre en cause l'utilisation de deux solvants différents. Néanmoins, le styrène et le méthyl-naphtalène présentent une aire plus grande pour le Pot 3. Par exemple, le styrène est présent à 900°C dans le pot 1 mais n'est plus présent dans le pot 3 (à moins qu'il ait été totalement piégé dans le pot 1 à 900°C, aires à 800 et 900°C sensiblement les mêmes dans le pot 1). On ne peut donc pas conclure sur la sélectivité des solvants. Cela est peut-être dû à l'incertitude des analyses GC/MS.

- Comparaison des composés trouvés avec les SPME et SPA

Les composés trouvés dans les pots et non dans les deux autres échantillons sont les deux composés oxygénés : 2-(2-ethoxyethoxy)-éthanol et 2-(2-butoxyethoxy)-éthanol, ainsi que l'azulène et le 1-ethenyl-4-methyl-Benzene. L'azulène est un composé très proche du naphthalène et leurs pics peuvent être confondus au GC/MS. Ainsi, nous pouvons penser soit que de l'azulène se trouve également dans les autres échantillons soit que l'azulène trouvé dans les solvants correspond à du naphthalène.

En ce qui concerne les autres composés, ils se trouvent également dans la SPME et/ou dans la SPA à des aires de pics supérieures (à l'exception de l'indène où les aires des pics sont de même ordre de grandeur).

6.4.2.3 Conclusions

La SPA et la SPME sont peut-être à utiliser parallèlement étant donné que la SPME échantillonne les HAP et en particulier des lourds qui ne se voient pas sur les autres méthodes. Par contre la SPA montre des linéaires qui ne sont pas présents en quantité similaire sur la SPME.

En ce qui concerne le piège froid, il semblerait que la géométrie des pots est à revoir en adéquation avec le « tar protocol » européen qui utilise des flacons de petites tailles.

Ces analyses montrent que de nombreux composés sont formés lors de la dégradation du 1-tétradécène. Ces composés ne sont pas forcément les mêmes à chaque niveau de température.

6.5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus lors de la trentaine d'essais expérimentaux réalisés au cours de ces travaux. Ces essais fournissent quantités d'informations sur le comportement des gaz et des goudrons au cours de leur traitement haute température sur un lit de résidu carboné et permettent d'appréhender la complexité du système étudié.

Dans un premier temps, les essais préliminaires ont permis d'étudier les phénomènes présents dans le RTGP en absence des goudrons. Nous avons donc étudié la gazéification du résidu carboné en présence de dioxyde de carbone, en présence de vapeur d'eau ou en présence des deux gazéifiants. De ces essais les constantes cinétiques ont été estimées à partir des avancements des réactions. Nous avons montré que les vitesses de gazéification du résidu carboné avec du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau sont très proches et sont toutes deux à prendre en compte. Nous avons également observé que ces cinétiques sont différentes dans les cas où le gazéifiant est envoyé seul et dans le cas où les gazéifiants sont envoyés ensemble.

Par la suite, la dégradation du méthane sur le résidu carboné a été étudiée en absence ou en présence de vapeur d'eau. Cette étude a permis de mettre en évidence que la dégradation du méthane diminue en

présence de suie déposée lors du craquage du méthane en absence d'eau. Cette suie semble se déposer et ainsi inhiber l'effet pseudo-catalytique du résidu carboné sur la réaction de dégradation du méthane.

Enfin, les derniers essais préliminaires sont relatifs à la conversion du gaz modèle (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 en mélange dans de l'azote) en absence ou en présence d'eau. Il apparaît que si la masse de résidu carboné est suffisante, la totalité du méthane et du dioxyde de carbone est convertie. Mais après diminution du résidu carboné ces deux gaz ne sont plus entièrement convertis. Par ailleurs, la présence d'eau défavorise la conversion du CH_4 et du CO_2 . De ces essais, la cinétique de dégradation du méthane au sein du gaz modèle et en absence d'eau a pu être estimée. Le calcul de la cinétique de gazéification du carbone par le dioxyde de carbone à partir de l'avancement de la réaction montre que celle-ci est différente en présence de suie, la vitesse de gazéification est plus rapide.

La première étape a donc été l'acquisition de données expérimentales et une première estimation des cinétiques des réactions de gazéification du résidu carboné d'une part et des réactions de dégradation du méthane d'autre part a été réalisée.

Par la suite, la dégradation des composés modèles a été étudiée au sein du mélange modèle et en présence d'eau. L'étude a été faite sur des essais de stabilité dans le but de comparer la dégradation des composés modèles et sur des essais de cinétique menés sur le 1-tétradécène dans le but d'obtenir la cinétique de dégradation de ce composé modèle.

Les essais de dégradation des composés modèles ont permis de montrer que les composés choisis se retrouvent dans la plupart des cas en sortie du mini-RTGP lors de la dégradation de ces mêmes composés modèles. En particulier le 1-tétradécène, le n-pentadécane et le naphthalène sont les composés les plus couramment retrouvés. Par ailleurs, il a été mis en évidence que l'indène doit être un intermédiaire réactionnel qui ne se retrouve pas dans les gaz en sortie. Les HAP, dans notre cas le phénanthrène et le pyrène, sont effectivement produits par des molécules plus petites comme le naphthalène et le benzène.

Les essais relatifs à la dégradation du 1-tétradécène, les essais de cinétique, ont montré que celle-ci augmente avec la température : 51 % à 800°C, 84 % à 900°C et 92 % à 1050°C sont les valeurs moyennes calculées sur les trois essais réalisés. Une première estimation des paramètres cinétiques de dégradation globale de 1-tétradécène a été calculée sur la base des valeurs moyennes des vitesses d'avancement des quatre réactions indépendantes sélectionnées pour caractériser le système réactionnel. Notons enfin que le méthane semble pouvoir se former par dégradation des goudrons.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet développé au CEA sur la gazéification de la biomasse. Ce projet a donné naissance au pilote Biocarb enchaînant une pyrolyse et un traitement des gaz issus de l'étape de pyrolyse. L'objectif de cette thèse était l'analyse, l'interprétation et la compréhension des phénomènes mis en jeu au sein du Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse en vue de sa modélisation. Nous avons, lors de cette étude, porté plus particulièrement notre attention sur les cinétiques de dégradation des goudrons et la conception d'un modèle de comportement global du système étudié. L'objectif à terme est de disposer d'un logiciel de simulation comme complément à l'expérimentation pour la conception et la conduite optimales des unités de valorisation de biomasse par voie thermochimique.

Les principaux résultats de ce travail sont les suivants :

- Définition du système matériel :

Dans le Chapitre 3, les composés présents dans le RTGP ont été définis et leur réactivité a été étudiée. Ainsi, les trois groupes retenus sont :

- le **résidu carboné** qui peut être représenté d'une manière simple par du carbone. Il subit des réactions de gazéification avec l'eau et le dioxyde de carbone ;
- le **gaz** qui est défini par sa concentration en H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , et H_2O . Des réactions de conversion ont été mises en avant notamment la réaction de gaz à l'eau et les réactions de dégradation du méthane ;
- le troisième groupe étudié est l'ensemble des **goudrons** qui a été représenté par 9 composés modèles que sont le naphthalène, le benzène, le toluène, l'indène, le 1-tétradécène et le n-pentadécane ainsi que le phénanthrène et le pyrène et enfin le phénol. Par ailleurs, les différentes méthodes d'analyse ont été décrites et les réactions de dégradation et de conversion ont été exposées.

- Modèle du RTGP :

Un modèle de réacteur hétérogène a été développé. Le modèle est constitué d'une succession de réacteurs parfaitement mélangés pour le système gaz, afin de simuler un écoulement piston-dispersion, et de réacteurs batch avec une alimentation en continu pour le système solide. Les bilans matière de ces deux systèmes ont été intégrés et les transferts de matière entre phases, générés par les réactions hétérogènes et les réactions en phase gaz formant du carbone, ont permis le couplage des deux systèmes de représentation.

Par ailleurs, des modèles de vitesse de réaction ont été écrits et les cinétiques de chaque réaction ont été recherchées dans la littérature. Il s'est révélé nécessaire pour vérifier certaines hypothèses et alimenter le modèle d'obtenir des données expérimentales.

- Développement d'un dispositif expérimental et d'une matrice d'essais :

Un dispositif expérimental, nommé mini-RTGP, a été développé dans l'objectif de mener des essais plus facilement et sur des quantités de produits plus faibles. Les caractéristiques liées à ce dispositif ont été définies, les difficultés d'expérimentation ont été soulignées ainsi que les solutions qui ont été apportées.

Par ailleurs, dans le même chapitre, la méthodologie d'analyse des essais sur la base de bilans matière a été mise en place ainsi que la grille d'essais nécessaires pour obtenir, en un minimum d'effort expérimental, les informations requises à l'identification des cinétiques des réactions.

- Campagne d'essais :

Différents essais ont été réalisés en accord avec la grille d'essais : d'une part les essais préliminaires, relatifs à la gazéification du résidu carboné et à la conversion des gaz incondensables, et d'autre part les essais de stabilité et de cinétiques relatifs à la dégradation des composés modèles représentatifs des goudrons.

- En ce qui concerne la **gazéification** du résidu carboné, des essais ont été réalisés en présence de CO₂, en présence de H₂O puis en présence des deux gaz. De ces essais, des cinétiques apparentes de gazéification ont été obtenues ; les valeurs des constantes sont plus faibles que celles issues de la littérature.
- La dégradation du **méthane** a ensuite été étudiée, avec et sans eau. Il est à noter que la dégradation du méthane diminue avec le temps en l'absence d'un gaz de reformage et qu'en présence d'H₂O, cette dégradation semble légèrement augmenter avec le temps. On peut donc supposer un effet catalytique du résidu carboné étant donné que le dépôt de suie sur celui-ci diminue la conversion du méthane mais la nature des sites actifs n'a pas été identifiée.
- La conversion du **gaz modèle** comprenant les gaz CO, CO₂, H₂ et CH₄ dans l'azote envoyé avec ou sans vapeur d'eau donne une conversion totale de CO₂ et partielle du CH₄ en CO et H₂ à 1000°C. Le taux de dégradation du méthane et du dioxyde de carbone dépend de la masse de résidu carboné utilisé. Leur dégradation diminue avec le temps et la conversion du résidu carboné. Par ailleurs, il est observé que la vitesse de gazéification de carbone au dioxyde de carbone est plus rapide en présence de suie.

- Les **essais de stabilité** correspondent aux essais de dégradation des composés modèles envoyés un par un dans des conditions similaires : en présence du gaz modèle, de la vapeur d'eau et d'une quantité de résidu carboné identique à une température de 1000°C. L'essai de dégradation de l'indène a été analysé. La principale information obtenue par cet essai est l'observation d'une diminution de la conversion de l'indène au cours du temps, cette diminution de conversion a été attribuée à la formation de HAP lourds se déposant sur le résidu carboné. Les essais de stabilité ont permis de développer la méthode d'analyse des essais à partir de l'analyse des gaz incondensables et de connaître les produits de dégradation de chaque composé modèle à l'aide de l'échantillonnage des goudrons. Ils ont également permis de choisir le 1-tétradécène pour illustrer les essais de cinétiques d'une part car elle est une des trois molécules les plus présentes lors de la dégradation des composés modèles et d'autre part pour sa simplicité de manipulation.
- Les **essais de cinétique** ont été menés en testant la dégradation du 1-tétradécène avec le gaz modèle et la vapeur d'eau en présence de résidu carboné et ceci à trois températures différentes. Cet essai a été réalisé trois fois pour répétabilité. Les informations expérimentales acquises ont permis d'obtenir des cinétiques de dégradation du 1-tétradécène et du méthane sous ces conditions. Le taux de dégradation du 1-tétradécène passe de 50 à 90 % entre 800 et 1050°C et la valeur de la constante de vitesse obtenue est du même ordre de grandeur (trois ou quatre fois inférieure) à celles obtenues sur des dolomites ou des olivines relevées dans la littérature.
- Le dernier point exploré brièvement dans ce manuscrit dans la partie résultats expérimentaux est la comparaison qualitative des méthodes d'échantillonnage des goudrons. Ainsi on peut s'apercevoir que le protocole de pièges froids est la méthode donnant le moins de composés. La SPA (Solid Phase Adsorption) et la SPME (Solid Phase Micro Extraction) sont des méthodes analytiques qui sont peut-être à utiliser parallèlement étant donné que la SPME échantillonne les HAP et en particulier des molécules lourdes qui ne se voient pas avec d'autres méthodes. Par contre la SPA met en évidence des molécules linéaires qui ne sont pas présentes en quantité similaire sur la SPME.

Cette étude a permis une meilleure compréhension du système très complexe engendré par les produits issus de la pyrolyse de la biomasse (diversité des produits, des phases,...) ainsi que des phénomènes réactionnels liants ces différents composés. L'accent a été mis sur les goudrons qui ont été représentés par 9 molécules modèles, permettant de représenter la diversité du milieu réactionnel et un schéma réactionnel simplifié pour la conversion et la transformation des goudrons a été définie. Par ailleurs au sein du laboratoire, cette étude a permis de comparer qualitativement plusieurs méthodes d'analyse des goudrons qui semblent complémentaires mais nécessitent une évaluation quantitative.

A l'issue de cette thèse nous avons pu dresser des perspectives pour entamer une nouvelle phase de progression : la définition d'essais supplémentaires, des suggestions sur l'amélioration du dispositif expérimental, sur la méthodologie d'analyse des goudrons, enfin sur l'optimisation de la représentativité du modèle de simulation du RTGP. Voici ces perspectives :

- Essais supplémentaires

Une analyse globale des résultats a montré qu'il serait judicieux de mener des essais supplémentaires sur le mini-RTGP d'une part avec un inerte pour pouvoir noter l'effet catalytique du résidu carboné d'autre part dans le but d'affiner le modèle avec notamment l'intégration de la dégradation des composés modèles par un schéma réactionnel des relations inter-goudrons.

D'autre part des essais avec d'autres charges carbonées sont nécessaires pour mettre en avant quelle est la nature de l'effet catalytique du résidu carboné sur la dégradation du méthane et sur la dégradation des goudrons si il est confirmé.

Par ailleurs des essais type DTS seront à effectuer pour vérifier l'hypothèse d'un écoulement piston-dispersion.

- Améliorations du dispositif

Pour une utilisation des goudrons solides à l'état ambiant, une étude plus poussée sur le dispositif de génération d'atmosphère contrôlée est nécessaire avec l'utilisation de lignes correctement chauffées et le changement du matériau du dispositif pour être chauffé suffisamment pour éviter les condensations en ligne.

Par ailleurs, l'étude sur les incertitudes a montré que celles-ci sont très importantes et un effort supplémentaire sera à faire sur les postes engendrant les plus fortes incertitudes : affiner l'étalonnage du microGC en utilisant des bouteilles étalons d'une qualité supérieure et en encadrant plus finement les domaines de compositions ; utilisation d'une seringue aux dimensions fournies par le fournisseur ; utilisation de détecteur de précision pour le débit, la pression et la température.

- Analyse des goudrons

En ce qui concerne l'analyse des goudrons, l'utilisation d'une analyse quantitative (type GC/FID) est nécessaire. Par ailleurs, des études supplémentaires sur les méthodes d'analyse sont à réaliser pour notamment connaître, à concentration connue en goudrons dans le flux gazeux, quelle est la quantité de goudrons piégée par chaque méthode. Ceci permettra d'affiner et de fiabiliser la méthodologie d'analyse des produits complexes que sont les goudrons.

En ce qui concerne le piège froid, il semblerait que la géométrie des pots est à revoir en adéquation avec le Protocole d'analyse (dénommé « tar protocol ») européen qui utilise des flacons de petites tailles pour avoir une hauteur de liquide suffisamment grande en évitant une dilution dans un grand volume.

Le PID (Photo Ionisation Detector) doit être utilisé car c'est un outil adapté capable d'être utilisé en ligne bien qu'il donne une réponse globale. Des études sur le PID sont cependant nécessaires pour une bonne utilisation avec un flux de dilution pour éviter toute condensation sur l'ampoule.

- Modélisation du RTGP

Vis-à-vis de la modélisation deux perspectives sont envisageables : d'une part utiliser ce modèle et le programme développé pour simuler les essais menés sur le RTGP et conduire une étude paramétrique plus large que celle qui a été conduite (et réduire ainsi le programme d'essais expérimental, complexe à mettre en œuvre) et d'autre part intégrer un optimiseur pour pouvoir procéder à une identification plus précise des paramètres des cinétiques de dégradation des goudrons.

De plus, pour affiner le modèle, il faudra pouvoir prendre en compte les changements de température par l'intégration des équations de bilan thermique.

- Améliorations de la conversion des goudrons

Pour améliorer la dégradation des goudrons en restant sur l'utilisation du résidu carboné comme « pseudo-catalyseur », des études pourraient être réalisées pour connaître l'influence du prétraitement du résidu carboné sur la dégradation des goudrons. Ceci nécessitera bien-entendu la mise au point d'un protocole d'analyse chimique du résidu et des gaz produits lors du traitement ainsi que la caractérisation de l'état de surface du résidu carboné (BET,...) permettant ainsi d'être en mesure de mieux analyser l'impact de tel ou tel traitement sur la qualité de la dégradation des goudrons. Par ailleurs, il pourrait être possible d'envisager l'utilisation du résidu carboné en mélange avec un catalyseur tel que la dolomite ou l'olivine ou enrichi en inorganiques pour augmenter l'activité catalytique.

Cette étude constitue donc, de par la méthodologie mise au point et du programme d'essai conduit, une contribution substantielle pour le développement d'un procédé de traitement des goudrons, point clé de la mise au point de bio-diesels. Les perspectives tracées ouvrent la porte à une poursuite de l'effort qui doit être engagé pour valider cette méthodologie de traitement.

NOMENCLATURE

NOTATIONS

a	Aire de pic chromatographique	-
A	Facteur pré-exponentiel	variable
B	Perméabilité	kg.(m.Pa.s) ⁻¹
C	Concentration molaire	mol.m ⁻³
c	Concentration massique	kg.m ⁻³
d _p	Diamètre de la particule	m
D _{RC}	Diamètre du résidu carboné	m
E _a	Énergie d'activation	kJ.mol ⁻¹
G _j	Flux gazeux sortant de la tranche j	mol.s ⁻¹
h	Hauteur de réacteur	m
k	Constante de vitesse de réaction	variable
k _{app}	Constante de vitesse de réaction apparente	variable
K	Constante d'adsorption	atm ⁻¹
K _{eq}	Constante d'équilibre	-
L _{RC}	Longueur d'un cylindre de résidu carboné	m
L _{seringue}	Longueur de la seringue	m
m	Masse	kg
M	Masse molaire	kg.mol ⁻¹
n _i	Ordre de la réaction par rapport au composé i	-
n	Nombre de moles	mol
\dot{n}	Débit molaire	mol/h
N	Flux de matière	mol.s ⁻¹
P	Pression	atm
p _V ^{sat}	Pression de vapeur saturant	Pa
Q	Débit volumique de gaz en entrée	l/h
r	Vitesse de réaction	mol.s ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
r _{seringue}	Rayon de la seringue	m
S	Section droite de réacteur	m ²
t	Temps	s
T	Température	K
U	Rétention molaire	mol
v	Volume molaire	m ³ .mol ⁻¹
X	Taux de dégradation	-
Y	Fraction molaire	-
v	Volume molaire	m ³ .mol ⁻¹
V	Volume	m ³

• Lettres grecques

ΔP	Perte de charge	Pa
Δt	Pas de temps	s
Δz	Pas de discrétisation selon la hauteur z du réacteur	m
ε	Degré de vide du lit	-
η	Viscosité dynamique	Pa.s
μ	Viscosité cinématique	m ² /s
ν	Coefficient stoechiométrique	-
ρ	Masse volumique	g.m ⁻³
ξ	Avancement de la réaction	mol

• Indices

0	État initial
c	catalytique
C	Carbone
calculé	Donnée calculée
cata	Relatif au catalyseur
e	Équilibrée instantanément
f	État final
final	État final : après essai
G	Goudrons
gaz	Ensemble des Gaz incondensables
H	Hydrogène
i	Constituant ou composé
initial	État initial : avant essai
j	Numéro de tranche
mesuré	Donnée mesurée expérimentalement
calculé	Donnée calculée
O	Oxygène
P	Particule
re	Indice associé aux réactions équilibrées
rc	Indice associé aux réactions contrôlées par la cinétique
RC	Résidu carboné
rs	Indice associé aux réactions solide/gaz
t	Temps
x	Nombre de carbone dans le résidu carboné
y	Nombre d'hydrogène dans le résidu carboné
z	Nombre d'oxygène dans le résidu carboné

• Exposants

entrée	Propriétés en entrée de réacteur
sortie	Propriétés en sortie de réacteur
G	Relatif à la phase gaz
i	Relatif au composé i
S	Relatif à la phase solide

ABRÉVIATIONS

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
BET : Brunauer-Emmett-Teller
BMG : Bilan Matière Global
BMP : Bilan Matière Partiel
BTL : Biomass To Liquids
Numéro CAS : Numéro d'enregistrement de chaque composé chimique donné par le Chemical Abstracts Service
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique
CFC : Chlorofluoro - carbures
CHAR : Résidu carboné
CNRS : Centre Nationale de la Recherche Scientifique
COV : Composé Organique Volatile
CRF : Char Reactivity Factor
CTL : Coal To Liquids
DEN : Dénominateur
DISCo : Do Integrate by Software Components
DTS : Distribution des Temps de Séjour
E85 : Mélange contenant 85 % d'éthanol et 15 % d'essence en volume
ECN : Energy research Centre of the Netherlands
EEHV : Esters Éthyliques d'Huile Végétale
EMHV: Esters Méthyliques d'huile végétale
ENRt : Énergie renouvelable thermique
ETBE : Ethyl-Tertio-Butyl-Ether
FCC : Fluid Catalytic Cracking
FI : Flow Indicator
FICFB : Fast Internally Circulating Fluisised Bed
FID : Détection par Ionisation de Flamme
FT : Four Tournant
GC/MS : Chromatographe en phase Gazeuse (GC) couplée à une Spectroscopie de Masse (MS)
GES : Gaz à Effet de Serre
GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GTL : Gas To Liquids
G_T: Essais

G_x : Essais de dégradation du composé modèle x
HACA : Abstraction d'Hydrogène et Addition d'aCétylène
HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique
IFP : Institut Français du Pétrole
IGCC : Integrated Gasification Combined Cycles
IRTF : Spectrométrie Infrarouge à transformées de Fourier
MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell
microGC : Micro Chromatographe à phase gazeuse
MTBE : Methyl-tertiobutyl-éther
nc : non communiqué
nd : non déterminé
NTE : Nouvelles Technologies de l'Énergie
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Économique
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
PDMS : PolyDiMethylSiloxane
PI : Pression Indicator
PID : Photo-ionisation detector
 P_{CH_4} : Essais préliminaires de dégradation du méthane
 P_{CO_2} : Essais préliminaires de gazéification au dioxyde de carbone
 P_{H_2O} : Essais préliminaires de gazéification à la vapeur d'eau
 $P_{mélange}$: Essais préliminaires de conversion du mélange modèle
 P_T : Essais préliminaires de prétraitement
RC : résidu carboné
rpm : rotation par minute
RPM : Random Pore Model
RTGP : Réacteur de Traitement des Gaz de Pyrolyse
SPA : Solid Phase Adsorption
SPME : Solid Phase Micro Extraction
Tep: tonnes d'équivalent Petrole
THT : Tube Haute Température
TI : Température Indicator
UV : Ultra Violet
WGS : Water gas shift

LISTE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Méthodologie mise en oeuvre.....	4
Figure 1-1 : Contribution de chaque type d'énergie dans la production mondiale d'énergie primaire (2004) [AFH2007].....	7
Figure 1-2 : Consommation annuelle d'un habitant selon son pays [CEA2006].....	8
Figure 1-3 : Consommation d'énergie primaire en France par type d'énergie en 2006 [DGE2006-1]	9
Figure 1-4 : Bilan énergétique de la France en 2006 (Mtep) [DGE2007].....	10
Figure 1-5 : Répartition de la consommation finale [DGE2006-1]	11
Figure 1-6 : Schématisation de l'effet de serre.....	11
Figure 1-7 : Inventaire du potentiel national de la biomasse [CLA2005]	16
Figure 1-8 : Schéma représentant les différentes filières de transformation de la biomasse [CLA2005]	16
Figure 1-9 : Formation de l'éthanol et de l'ETBE [DGE2006-2].....	17
Figure 1-10 : Formation de l'EMHV [DGE2006-2].....	18
Figure 1-11 : Représentation schématique de la transformation thermochimique de la biomasse [CLA2005]	19
Figure 1-12 : Les principales configurations des gazéificateurs [SWI2004].....	21
Figure 1-13 : Schéma du procédé FICFB [HOF2002].....	22
Figure 2-1 : Schéma général du procédé Biocarb	28
Figure 2-2 : Photographie du four tournant de pyrolyse avant l'ajout du second étage du RTGP	29
Figure 2-3 : Schéma des zones de chauffe du four tournant	30
Figure 2-4 : Profils de température des thermocouples à l'intérieur du four	30
Figure 2-5 : Photographies de la paille de blé brute et pastillée et de leur résidu carboné en sortie de pyrolyse	30
Figure 2-6 : Photographie du surchauffeur	31
Figure 2-7 : Photographie du RTGP et de son calorifugeage	31
Figure 2-8 : Schéma du THT	33
Figure 2-9 : Photographie du tube haute température (THT).....	33
Figure 2-10 : Piège à froid pour récupération des condensats	34
Figure 2-11 : Photographie d'un dévésiculateur	34
Figure 2-12 : Schéma d'un dévésiculateur	34
Figure 2-13 : Les différentes étapes du déroulement des essais	35
Figure 2-14 : Schéma du procédé Biocarb et ses courants de matière.....	36
Figure 2-15 : Comparaison du niveau de température sur la conversion des gaz incondensables et du propane.....	38

Figure 2-16 : Influence des catalyseurs sur la conversion des gaz incondensables et de l'eau.....	39
Figure 3-1 : Schéma de la dégradation de la biomasse en ses sous-produits.....	43
Figure 3-2 : Énergie de Gibbs des réactions de gazéification du carbone	48
Figure 3-3 : Énergies de Gibbs des réactions de conversion du méthane.....	52
Figure 3-4 : Équilibres thermodynamiques de certaines réactions de conversion du méthane	53
Figure 3-5 : Énergie de Gibbs de la réaction de gaz à l'eau en fonction de la température	56
Figure 3-6 : Équilibre thermodynamique de la phase gaz avec le carbone sans apport de carbone initial	57
Figure 3-7 : Équilibre thermodynamique de la phase gaz avec le carbone.....	58
Figure 3-8 : Formation des goudrons selon la classification de Milne et Evans [MIL1998].....	61
Figure 3-9 : Schéma de la formation des goudrons	62
Figure 3-10 : Schéma de la méthode d'échantillonnage des goudrons par le protocole européen [VAN2002].....	65
Figure 3-11 : Schéma d'une fibre SPME et de son support [BRO2007].....	66
Figure 3-12 : Schéma de l'installation du prélèvement de l'échantillon pour la SPME.....	66
Figure 3-13 : Composition de goudrons issue de la littérature.....	72
Figure 3-14 : Énergie de Gibbs des réactions de dégradation du benzène en fonction de la température	77
Figure 3-15 : Énergie de Gibbs des réactions de dégradation du naphthalène en fonction de la température.....	78
Figure 3-16 : Formation du Naphtalène à partir du phénol [SHAR2003]	78
Figure 3-17 : Formation de phénanthrène à partir de l'indène	79
Figure 3-18 : Formation des suies à partir du benzène [WAN1994]	79
Figure 3-19 : Formation de phénanthrène à partir de benzènes	79
Figure 3-20 : Schéma du modèle à deux groupes	80
Figure 3-21 : Schéma réactionnel donné par Corella [COR2003].....	81
Figure 3-22 : Mécanisme réactionnel donné par Jess [JES1996-1].....	82
Figure 3-23 : Schéma réactionnel simplifié proposé pour la conversion des composés modèles	85
Figure 4-1 : Représentation du réacteur RTGP.....	89
Figure 4-2 : Schéma d'une tranche du système.....	90
Figure 4-3 : Enchaînement des tranches en fonction du temps.....	91
Figure 4-4 : Schéma du système « gaz »	92
Figure 4-5 : Schéma du système « solide ».....	93
Figure 4-6 : Architecture du programme de simulation du RTGP.....	107
Figure 5-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des expériences	113
Figure 5-2 : Programme thermique du prétraitement du résidu carboné	114
Figure 5-3 : Schéma du chauffe-aiguille.....	115

Figure 5-4 : Dispositif de génération d'atmosphère chargée en goudrons.....	116
Figure 5-5 : Courbe des concentrations en goudrons en fonction de la température	117
Figure 5-6 : Photographie du tube en quartz contenant du résidu carboné	118
Figure 5-7 : Schéma du tube en quartz et de ses rallonges	119
Figure 5-8 : Photographie du tube en quartz après plusieurs utilisations	119
Figure 5-9 : Schéma du tube en inconel et des ses attributs	120
Figure 5-10 : Photographie du tube en inconel 600 et du support du résidu carboné.....	120
Figure 5-11 : Schéma de la zone d'analyse.....	121
Figure 5-12 : Schéma du prélèvement sur fibre SPME.....	123
Figure 5-13 : Schématisation du prélèvement sur cartouches SPA	123
Figure 5-14 : Schéma du piège froid des goudrons	124
Figure 5-15 : Schéma du dispositif expérimental.....	127
Figure 6-1 : Essai P _T (1) : Prétraitement thermique du résidu carboné sous azote à 800°C puis à 1000°C pour une masse de résidu carboné initiale de 41,3 g.....	136
Figure 6-2 : Essai P _T (1) : Agrandissement de la première zone de volatilisation à des températures inférieures à 800°C	136
Figure 6-3 : Essai P _T (1) : Agrandissement de la deuxième zone de volatilisation entre 800°C et 1000°C	136
Figure 6-4 : Essai P _T (1) : Composition et perte de masse du résidu carboné en fonction de la température.....	138
Figure 6-5 : Essai P _T (2) : Prétraitement thermique sous azote de 36 g de résidu carboné en utilisant des paliers de 100 à 1200°C.....	139
Figure 6-6 : Tube de quartz après quelques essais.....	139
Figure 6-7 : Essai P _T (2) : Composition molaire du résidu carboné à chaque fin de palier	140
Figure 6-8 : Essai P _{CO2} (1) : Gazéification du résidu carboné par le CO ₂ à 1000°C	142
Figure 6-9 : Essai P _{CO2} (2) : Débits molaires partiels des gaz en fonction du temps.....	143
Figure 6-10 : Essai P _{CO2} (2) : Composition molaire du gaz en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique et lors de l'essai P _{CO2} (2).....	143
Figure 6-11 : Essai P _{CO2} (2) : Avancement de la réaction en fonction du temps sur la rampe de température.....	144
Figure 6-12 : Essai P _{CO2} (2) : Avancement de la réaction de gazéification au dioxyde de carbone en fonction de la masse de résidu carboné sur l'isotherme à 1050°C.....	145
Figure 6-13 : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique	146
Figure 6-14 : Essai P _{H2O} (1) : Gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau de 900 à 1100°C	147
Figure 6-15 : Essai P _{H2O} (2) : Gazéification du résidu carboné à la vapeur d'eau de 800 à 1100°C	148
Figure 6-16 : Essai P _{H2O} (2) : Comparaison de l'étude thermodynamique aux résultats expérimentaux	148

Figure 6-17 : Essai P _{H2O} (2) : Avancements des réactions en fonction du temps	149
Figure 6-18 : Comparaison de l'avancement de la réaction obtenu expérimentalement et à l'aide du modèle cinétique	150
Figure 6-19 : Essai P _{H2O-CO2} : Gazéification du résidu carboné en présence de CO ₂ et de H ₂ O à 1000°C puis entre 1000 et 600°C	152
Figure 6-20 : Essai P _{H2O-CO2} : Avancements des réactions en fonction du temps	153
Figure 6-21 : Comparaison des débits molaires partiels obtenus lors de l'essai P _{H2O-CO2} avec l'équilibre thermodynamique.....	153
Figure 6-22 : Essai P _{H2O-CO2} : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique	154
Figure 6-23 : Essai P _{CH4} (1) : Dégradation du méthane sur résidu carboné à 1000°C en absence et en présence de vapeur d'eau	155
Figure 6-24 : Essai P _{CH4} (1) : Avancement des réactions en fonction du temps [R CHAR-1] et [R CH4-1]	156
Figure 6-25 : Essai P _{CH4} (2) : Débits molaires partiels lors de la dégradation du méthane à 1000°C en présence et en absence de vapeur d'eau	158
Figure 6-26 : Essai P _{mélange} (1) : Débits partiels des gaz permanents à 1000°C en absence et en présence d'eau.....	160
Figure 6-27 : Essai P _{mélange} (2) : Débits partiels molaires des gaz permanents lors de l'introduction du gaz modèle	162
Figure 6-28 : Débits molaires partiels en fonction de la température lors de l'essai P _{mélange} (2) et à l'équilibre thermodynamique en présence de carbone en excès	164
Figure 6-29 : Essai P _{mélange} (2) : Avancement des réactions en fonction du temps.....	164
Figure 6-30 : Essai P _{mélange} (2) : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique	165
Figure 6-31 : ln(k) en fonction de 1/T pour la réaction [R CHAR-2]	166
Figure 6-32 : Essai P _{mélange} (2) : Comparaison des valeurs expérimentales avec celles du modèle cinétique	167
Figure 6-33 : Essai P _{mélange} (2) : Conversion du CH ₄ au cours de l'étape 3.....	167
Figure 6-34 : Essai P _{mélange} (2) : Taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone et masse de résidu carboné en fonction du temps sur les zones 4 à 6.....	168
Figure 6-35 : Essai G ₁ : Dégradation des gaz et de l'indène sur le résidu carboné à 1000°C.....	171
Figure 6-36 : Essai G ₁ : Débits partiels en sortie pour chaque évènement.....	172
Figure 6-37 : Essai G ₁ : Avancements des réactions de schéma réactionnel.....	173
Figure 6-38 : Essai G ₁ : Taux de conversion de l'indène et du méthane en fonction du temps	174
Figure 6-39 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du 1-tétradécène	177
Figure 6-40 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du n-pentadécane	178

Figure 6-41 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du toluène.....	179
Figure 6-42 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du benzène	180
Figure 6-43 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du phénol.....	181
Figure 6-44 : Analyse GC/MS de l'essai de dégradation du naphthalène	182
Figure 6-45 : Premier schéma réactionnel de conversion entre goudrons.....	185
Figure 6-46 : Résultats de l'essai G _T (1)	187
Figure 6-47 : Résultats de l'essai GT(2).....	187
Figure 6-48 : Résultats de l'essai GT(3).....	187
Figure 6-49 : Essais G _T : Masse de résidu carboné en fonction du temps.....	188
Figure 6-50 : Débits molaires partiels et taux de conversion du 1-tétradécène pour chaque température sur les trois essais	189
Figure 6-51 : Débits molaires partiels et taux de conversion moyens sur les trois essais pour chaque température.....	189
Figure 6-52 : Vitesses d'avancement des réactions en fonction de la température pour chacun des 3 essais	190
Figure 6-53 : Essais G _T : Distribution des composés analysés par GC/MS.....	194
Figure 6-54 : Essais G _T : Composés obtenus avec la SPME.....	197
Figure 6-55 : Essais G _T : Composés obtenus avec la SPA.....	198
Figure 6-56 : Essais G _T : Composés majoritaires obtenus en GC/MS à partir des échantillons du piège à froid.....	201
Figure A-1 : Schématisation de l'effet de serre.....	245
Figure A-2 : Inertie des différentes composantes du système climatique [MEG2002]	247
Figure A-3 : Émissions de CO ₂ /kWh des différentes filières de production d'électricité (par analyse de cycle de vie) [EDF2006]	247
Figure B-1 : Schéma du procédé Hynol.....	249
Figure B-2 : Schéma du procédé Värnamo	250
Figure B-3 : Schéma du procédé Verena	251
Figure B-4 : Production d'hydrogène à partir de syngas par le procédé Futur Energy	251
Figure C-1 : Schéma du procédé global.....	254
Figure E-1 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculeur 1.....	260
Figure E-2 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculeur 2.....	261
Figure E-3 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculeur de la ligne secours	262
Figure E-4 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (1).....	264
Figure E-5 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (2).....	265
Figure E-6 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (3).....	266
Figure E-7 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 2	267
Figure E-8 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 3	268

Figure E-9 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (3)	269
Figure E-10 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (2)	270
Figure E-11 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (3)	271
Figure G-1 : Schéma correspondant au modèle du grain à coeur rétrécissant	278
Figure G-2 : Schéma correspondant au modèle des pores avant réaction.....	280
Figure G-3 : Front réactionnel dans le modèle des pores	280
Figure G-4 : Développement de la zone de cendres.....	282
Figure G-5 : Schéma correspondant au modèle à zone réactionnelle	284
Figure G-6 : Schéma du modèle de la catalyse modifié	285
Figure G-7 : Schématisation du chevauchement des pores.....	286

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Étapes de la prise de conscience du changement climatique	12
Tableau 1-2 : Organismes conduisant des recherches sur des thèmes énergétiques	14
Tableau 1-3 : Comparaison des procédés de gazéification [GAS2004]	21
Tableau 1-4 : Les différentes caractéristiques de procédés de gazéification [BOI2003].....	23
Tableau 2-1 : Caractéristiques du four tournant de pyrolyse.....	31
Tableau 2-2 : Caractéristiques du RTGP	32
Tableau 2-3 : Caractéristiques du THT.....	33
Tableau 2-4 : Données mesurées et/ou calculées et incertitudes	36
Tableau 2-5 : Caractéristique de la pyrolyse de référence	37
Tableau 2-6 : Rapports de débits partiels et teneur en goudrons pour les différents niveaux de température.....	38
Tableau 2-7 : Rapports de débits partiels et teneur en goudrons en sortie du RTGP et conversion des goudrons pour les différentes charges	39
Tableau 3-1 : Compositions de biomasses et de leurs résidus carbonés calculées à partir des résultats obtenus lors de pyrolyse dans le four tournant du procédé Biocarb.....	44
Tableau 3-2 : Composition du bois et des résidus carbonés [TAN1996]	45
Tableau 3-3 : Analyse élémentaire du bois et du résidu carboné correspondant.....	45
Tableau 3-4 : Analyse des cendres du bois de bouleau et de hêtre en % massique [BAR2000-1]	45
Tableau 3-5 : Analyse des cendres du résidu d'olive [OLL2003].....	45
Tableau 3-6 : Exemples d'aire spécifique de résidus carbonés trouvés dans la littérature	46
Tableau 3-7 : Réactions de gazéification du résidu carboné.....	47
Tableau 3-8 : Études sur les catalyseurs de la gazéification de résidu carboné.....	50
Tableau 3-9 : Composition molaire des incondensables à la sortie du four de pyrolyse	51
Tableau 3-10 : Réactions de conversion du méthane.....	52
Tableau 3-11 : Évolution des composés gazeux.....	56
Tableau 3-12 : Débits molaires partiels des gaz en entrée du RTGP.....	57
Tableau 3-13 : Débit des gaz à l'équilibre thermodynamique à 1000°C (sans apport initial de carbone solide).....	58
Tableau 3-14 : Débit des produits à l'équilibre thermodynamique à 1000°C en présence de carbone... 58	
Tableau 3-15 : Concentration en goudrons tolérée pour chaque application [SWI2004] & [BAU2006] .	63
Tableau 3-16 : Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des goudrons [SOY2006]	63
Tableau 3-17 : Composition massique de différentes dolomites [ORI1997].....	68
Tableau 3-18 : Les propriétés physiques et chimiques de différents minéraux utilisés [DEL1997].....	68

Tableau 3-19 : Composition élémentaire de l'olivine [COU2000]	69
Tableau 3-20 : Résumé des avantages et inconvénients de chaque type de catalyseur [ABU2004].....	70
Tableau 3-21 : Les goudrons issus de pyrolyse rapportés par Milne et Evans [MIL1998].....	71
Tableau 3-22 : Conditions expérimentales des études sur les goudrons	71
Tableau 3-23 : Composés obtenus dans les dévésiculeurs en sortie de four tournant.....	72
Tableau 3-24 : Composés obtenus dans les pièges froids en sortie de four tournant	73
Tableau 3-25 : Composés présents lors de la pyrolyse de la paille et du bois	74
Tableau 3-26 : Composés majoritaires présents en sortie du RTGP	75
Tableau 3-27 : Analyse des pots froids en sortie de RTGP	76
Tableau 3-28 : Réactions de conversion et/ou dégradation d'un hydrocarbure de composition (C _x H _y)	76
Tableau 3-29 : Présentation des six groupes utilisés dans le modèle	81
Tableau 3-30 : Composés « modèles » retenus pour la représentation des goudrons	84
Tableau 3-31 : Composés « modèles » retenus par l'ECN pour le calcul de point de rosée	85
Tableau 4-1 : Système d'équations pour une tranche j.....	98
Tableau 4-2 : Constantes de cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau [R CHAR-1]	100
Tableau 4-3 : Constantes de cinétique pour la gazéification de résidu carboné au CO ₂ [R CHAR-2]..	100
Tableau 4-4 : Constantes d'adsorption des espèces [HOA2005].....	102
Tableau 4-5 : Constantes d'équilibre : $K_e = A \exp(-E_a/RT)$ [HOA2005].....	102
Tableau 4-6 : Cinétiques de conversion du méthane.....	103
Tableau 4-7 : Constantes des cinétiques et d'équilibre pour la réaction de gaz à l'eau durant la gazéification de biomasse	104
Tableau 4-8 : Cinétique de dégradation des goudrons	106
Tableau 5-1 : Comparaison des paramètres du RTGP et du mini-RTGP	112
Tableau 5-2 : Caractéristique du mini-RTGP.....	112
Tableau 5-3 : Propriétés des composés modèles des goudrons	115
Tableau 5-4 : Coefficients correspondant à l'équation de Pression de vapeur saturante pour chaque composé en Pa (Component Plus)	117
Tableau 5-5 : Température à atteindre pour obtenir 10000 ppmv pour chaque « composé modèle » .	118
Tableau 5-6 : Composition chimique du tube en inconel 600	120
Tableau 5-7 : Numérotation des composés modèles	125
Tableau 5-8 : Paramètres ou niveaux utilisés dans la grille d'essais	126
Tableau 5-9 : Grille d'essais expérimentaux sur le mini-RTGP	126
Tableau 5-10 : Données connues (X) ou calculées (C) après un essai.....	127
Tableau 5-11 : Composés mesurés (M) ou calculés (C) après un essai	127
Tableau 5-12 : Calcul du nombre de moles de C, H et O mesuré en entrée et en sortie.....	129
Tableau 5-13 : Incertitudes sur les mesures	129

Tableau 5-14 : Incertitudes absolues sur les concentrations données par le microGC	130
Tableau 5-15 : Calcul des incertitudes sur les données calculées	130
Tableau 6-1 : Essais effectués sur le mini-RTGP	135
Tableau 6-2 : Essai P _T (1) : Composition du résidu carboné aux températures de paliers	138
Tableau 6-3 : Résultats du prétraitement thermique du résidu carboné à 800 et 1000°C.....	138
Tableau 6-4 : Essai P _T (2) : Composition du résidu carboné.....	140
Tableau 6-5 : Traitement du résidu carboné à une température de 1050°C.....	141
Tableau 6-6 : Constante de vitesse de la gazéification du résidu carboné au CO ₂	145
Tableau 6-7 : Conditions opératoires des essais P _{H₂O}	146
Tableau 6-8 : Paramètres cinétiques pour la gazéification à la vapeur d'eau [R CHAR-1].....	150
Tableau 6-9 : Caractéristiques des évènements de l'essai P _{H₂O-CO₂}	151
Tableau 6-10 : Constantes de vitesse de la gazéification du résidu carboné au CO ₂	154
Tableau 6-11 : Essai P _{CH₄} (2) : Caractéristiques des événements.....	157
Tableau 6-12 : Essai P _{CH₄} (2) : Débits molaires partiels à l'équilibre thermodynamique.....	159
Tableau 6-13 : Essais P _{mélange} : Débits partiels des gaz incondensables en entrée pour un débit de gaz global de 1,79 mol.h ⁻¹	159
Tableau 6-14 : Caractéristiques des évènements de l'essai P _{mélange} (1)	160
Tableau 6-15 : Débits molaires des gaz en sortie et taux de conversion du CH ₄ et du CO ₂ durant les différentes étapes	161
Tableau 6-16 : P _{mélange} (2) : Débits des gaz en entrée.....	161
Tableau 6-17 : Essai P _{mélange} (2) : Caractéristiques des étapes de l'essai.....	163
Tableau 6-18 : Coefficients cinétiques pour les réactions [R CH ₄ -1] et [R CHAR-2]	165
Tableau 6-19 : Coefficients cinétiques pour la réaction [R CHAR-2]	166
Tableau 6-20 : Essai P _{mélange} (2) : Débits molaires partiels des gaz incondensables en entrée de la zone 4 à la zone 6.....	168
Tableau 6-21 : Cinétiques des trois réactions caractérisant le système gaz / solide.....	169
Tableau 6-22 : Essai G ₁ : Débits molaires des gaz en entrée du procédé pour les dix zones définies... 170	
Tableau 6-23 : Essai G ₁ : Débits molaires moyens des gaz en sortie pour chaque évènement	172
Tableau 6-24 : Molécules obtenues par analyse en GC/MS pour chaque essai et chaque méthode d'échantillonnage.....	183
Tableau 6-25 : Formation des composés modèles par dégradation de chacun d'eux.....	184
Tableau 6-26 : Débits partiels des gaz d'alimentation.....	186
Tableau 6-27 : Essais G _T : Résultats obtenus sur les trois essais de répétabilité sur la dégradation du 1-tétradécène.....	188
Tableau 6-28 : Coefficients cinétiques pour la dégradation du 1-tétradécène	191
Tableau 6-29 : Composés principaux trouvés dans les analyses GC/MS des essais de dégradation du 1-tétradécène	193

Tableau 6-30 : Composés majoritaires sur les échantillons SPME : Aires de pic en moyenne sur les trois essais	195
Tableau 6-31 : Composés dont les aires de pics sont les plus grandes sur l'échantillon SPA (moyenne sur les trois essais).....	199
Tableau 6-32 : Composés dont les aires de pics sont les plus grandes sur les analyses des pots du piège froid (moyenne sur les trois essais).....	202
Tableau A-1 : Les gaz à effet de serre [AFH2001]	246
Tableau D-1 : Réactions du système réactionnel.....	258
Tableau F-1 : Tableau des réactions de dégradation des molécules modèles	274
Tableau G-1 : Prise en compte de l'inhibition	276
Tableau G-2 : Constantes de cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau.....	276
Tableau G-3 : Constantes de cinétique pour la gazéification de résidu carboné au CO ₂	277
Tableau G-4 : Les modèles de réactions solide/gaz	277
Tableau G-5 : Hypothèses du modèle du grain à cœur rétrécissant	279
Tableau G-6 : Hypothèses du modèle des pores.....	281
Tableau G-7 : Hypothèses du modèle des grains	282
Tableau G-8 : Hypothèses du modèle à zone réactionnelle	283
Tableau G-9 : Hypothèses du modèle de la catalyse modifiée	284
Tableau G-10 : Hypothèses du modèle RPM.....	286
Tableau G-11 : Paramètres du modèle RPM donné par Paviet [PAV2007] pour le bois	286
Tableau I-1 : Résultats des analyses GC/MS des échantillons des essais G ₁ à G ₉	293

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

A

- [ABU2004] Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G. : Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, vol. 43, pp. 6911-6919.
- [AFH2001] Association Française de l'Hydrogène : Mémento de l'hydrogène : Présentation générale. http://www.afh2.org/uploads/memento/pdf/memH2_fiche_01.pdf, 2001, vol. Fiche 0.1.
- [AFH2007] Association Française de l'Hydrogène : Situation mondiale de l'énergie. Mémento de l'hydrogène : <http://www.afh2.org/uploads/memento/Fiche%201.1%20revissee.pdf>, 2007, vol. Fiche 1.1.
- [AZN1998] Aznar M. P., Caballero M., Gil J., Martin J., Corella J. : Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam - oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1998, vol. 37, pp. 2668-2680.
- [AZN2002] Aznar M. P., Corella J., Toledo J. M. : Checking an advanced 6-lump model for the kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification. 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, Ed. por W. Palz, J. Splitzer, K. Maniatis, [ISBN: 88-900442-5-X], 2002, pp. 927-930.

B

- [BAB2006] Babu B.V., Sheth P. N. : Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management*, 2006, vol. 47, pp. 2602-2611.
- [BAI2006] Bai Z., Chen H., Li W., Li B. : Hydrogen production by methane decomposition over coal char. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, pp. 899-905.
- [BAL2002] Bale C.W., Chartrand P., Degterov S.A., Eriksson G., Hack K., en Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S. : FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*, 2002, vol. 26, n°2, pp. 189-228.
- [BAR2000-1] Barrio M., Risnes H., Hustad J. E., Sørensen L. H. : Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. *Proceedings of Conference on Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 2000, Tyrol, Austria, 2000, pp. 32-46.
- [BAR2000-2] Barrio M., Hustad J. E. : CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics. *Proceedings of Conference on Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 2000, Tyrol, Austria, 2000, pp. 47-60.

- [BAU2006] Baumlin S. : Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux. Thèse de doctorat, INPL, France, 2006.
- [BHA1980] S. K. Bhatia S. K., Perlmutter D. D. : A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE Journal*, 1980, vol. 26 n°3, pp. 379-386.
- [BOI2003] Boissonnet G., Bayle J., Seiler J.M., Chataing T., Rougé S., Bertrand C., Calzavara Y. : Comparison of several biomass steam gasification routes and technologies to produce hydrogen and syngas. <http://www.waterstof.org/20030725EHECP1-148.pdf>.
- [BOR1989] Boroson M. L., Howard J. B., Longwell J. P., Peters W. A. : Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces. *Energy & Fuels*, 1989, vol. 3, pp. 735-740.
- [BRAG1997] Brage C., Yu Q., Chen G., Sjostrom K. : Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel*, 1997, vol. 76, pp. 137-142.
- [BRAN2000] Brandt P., Larsen E., Henriksen U. : High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier. *Energy & Fuels*, 2000, vol. 14, pp. 816-819.
- [BRO2005] Brothier M. : Dispositif de traitement en tube haute température (THT) des gaz générés lors de la pyrolyse de biomasses - Dossier de Sécurité. DTN/STPA/LPC 2005-67, 2005.
- [BRO2006] Brothier M. : Etude de la conversion/purification de gaz issus de la pyrolyse de biomasse - Volet 4 - Résultats des campagnes d'essais. NT DTN/STPA/LPC/2006-004, 2006.
- [BRO2007] Brothier M., Comte J., Baussand P., Estubier P., Poletiko C., Rouge S., Nozahic F. : Proposal for a methodology of tar measurement in syngas flow. *Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition, Berlin, Germany, 2007.*
- [BTG2007] Biomass Technology Group : Tar & Tar removal. <http://www.btgworld.com/technologies/tar-removal.html>, 2007.

C

- [CAB2000] Caballero M. A., Corella J., Aznar M.-P., Gil J. : Biomass gasification with air in fluidized bed. Hot gas cleanup with selected commercial and full-size Nickel-Based catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2000, vol. 39, pp. 1143-1154.
- [CAL1996] Calo J.M., Zhang L., Lu W., Lilly W.D. : Reactivity of young chars via energetic distribution measurements. DE-FG22-90PC90307, 1996.
- [CEA2006] Commissariat à l'Énergie Atomique : Mémento sur l'énergie. 2006.
- [CET2004] Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T.F. : Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 2004, vol. 83, pp. 2139-2150.
- [CHAM2004] Chambolle T., Méaux F. : Rapport sur les nouvelles technologies de l'énergie. Ministère délégué à la recherche et aux nouvelles technologies, 2004.

- [CHAU2003] Chaudhari S. T., Dalai A. K., Bakhshi N. N. : Production of hydrogen and/or syngas (H_2+CO) via steam gasification of biomass-derived chars. *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, pp. 1062-1067.
- [CLA2005] Claudet G. : La valorisation énergétique de la biomasse. *L'énergie de demain, techniques - environnement - économie*, 2005, pp. 295-318.
- [COL2001] Coll R., Salvado J., Farriol X., Montané D. : Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol. 74, pp. 19-31.
- [COR1998] Corella J., Orio A., Aznar P. : Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1998, vol. 37, pp. 4617-4624.
- [COR2002] Corella J., Toledo J. M., Aznar M.-P. : Improving the modeling of the kinetics of the catalytic tar elimination in biomass gasification. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2002, vol. 41, pp. 3351-3356.
- [COR2003] Corella J., Caballero M. A., Aznar M.-P., Brage C. : Two advanced models for kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2003, vol. 42, pp. 3001-3011.
- [COR2005] Corella J., Sanz A. : Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel processing technology*, 2005, vol. 86, n°9, pp. 1021-1053.
- [COU2000] Courson C., Makaga E., Petit C., Kiennemann A. : Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry- reforming. *Catalysis today*, 2000, vol. 63, pp. 427-437.

D

- [DAU2004] Daud W. M., Ali W.S. : Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource technology*, 2004, vol. 93, pp. 63-69.
- [DEL1997] Delgado J., Aznar M. P., Corella J. : Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, vol. 36, pp. 1535-1543.
- [DEV1998] Devi T. G., Kannan M. P. : Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars. *Fuel*, 1998, vol. 77, pp. 1825-1830.
- [DEV2000] Devi T. G., Kannan M. P. : Gasification of biomass chars in air - effect of heat treatment temperature. *Energy & Fuels*, 2000, vol. 14, pp. 127-130.
- [DEV2003] Devi L., Ptasiński K. J., Janssen F. J.J.G. : A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 2003, vol. 24, pp. 125-140.

- [DEV2005-1] Devi L., Ptasinski K. J., Janssen F. J.J.G., van Paasen S. V.B., Bergman P. C.A., Kiel J. H.A. : Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. *Renewable Energy*, 2005, vol. 30, pp. 565-587.
- [DEV2005-2] Devi L., Ptasinski K. J., Janssen F. : Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers : investigation using naphthalene as model biomass tar. *Fuel Processing Technology*, 2005, vol. 86, pp. 707-730.
- [DEV2005-3] Devi L., Ptasinski K. J., Janssen F. J. J. G. : Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic approach, and Reaction Scheme. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, pp. 9096-9104.
- [DGE2006-1] Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières - Observatoire de l'Énergie : Bilan énergétique de l'année 2006 de la France. DGEMP/OE/RL/CGM : <http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/pdf/bilan2006.pdf>, 2007.
- [DGE2006-2] Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières : Les filières biocarburants engagées en France. <http://www.industrie.gouv.fr/energie/renou/biomasse/enjeuxbiocarburants.htm>, 2007.
- [DGE2007] Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières : Repères sur l'énergie en France. <http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/pdf/reperes.pdf>, 2007.
- [DIA2004] Dias V., Vandooren J. : Chimie de la combustion - Flammes à base d'hydrocarbures. *Techniques de l'ingénieur*, 2004, AF6210, pp. 1-15.
- [DIB2000] Di Blasi C. : Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 2000, vol. 55, pp. 2931-2944.
- [DOC2007] Le changement climatique : Chronologie. La documentation française : <http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/changement-climatique/chronologie.shtml>, 2007.

E

- [ECN2007] Energy research Centre of the Netherlands : the ECN tar dewpoint site: Classification System. <http://www.thersites.nl/classification.aspx>, 2007.
- [EDF2006] EDF : Lutter contre le changement climatique. *Developpement durable 2006* - http://www.edf.com/index.php4?coe_i_id=150001, 2006, pp. 18-31.
- [ENC2001] Encinar J. M., Gonzalez J. F., Rodriguez J. J., Ramiro M. J. : Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char : influence of variables and kinetic study. *Fuel*, 2001, vol. 80, pp. 2025-2036.
- [ENE2007] Biomasse. <http://energiesnouvelles.free.fr/Sources/renouvelables/biomasse.html>, 2007.
- [EUR2003] Directive 2003/30/CE du parlement européen et du conseil du 8 mai 2003. *Journal officiel de l'Union européenne*, 2003.

- [EVA1974] Evans J. W., Song S. : Application of a Porous Pellet Model to Fixed, Moving, and Fluidized Bed Gas-Solid Reactors. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 1974, vol. 13, n°2, pp. 146-152.

F

- [FRI2006] Frigout O. : Nucléaire : logique énergétique ou économique?.
http://www.sciencesetnature.org/article_lecture.php?clef=41&caractere=4612, 2006.
- [FRO1979] Froment G. F., Bischoff K. B. : *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, 1979.
- [FUS2003] Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A. : Effect of heating rate on steam gasification of biomass : 1. Reactivity of char. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, vol. 42, pp. 3922-3928.

G

- [GAL2003] Gale T. K., Bartholomew C. H., Fletcher T. H. : Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic. Reactivities of coal chars. *Energy & Fuels*, 1996, vol. 10, pp. 766-775.
- [GAR2003] Garcia-Garcia A., Gregorio A., Franco C., Pinto F., Boavida D., Gulyurtlu I. : Unconverted chars obtained during biomass gasification on a pilot-scale gasifier as a source of activated carbon production. *Bioresource technology*, 2003, vol. 88, pp. 27-32.
- [GAS2004] Annexe scientifique du projet GASPAR, 2003.
- [GIL2003] Giltrap D.L., McKibbin R., Barnes G.R.G. : A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, 2003, vol. 74, pp. 85-91.
- [GUE2007] Guérin C., Lede J., Rogaume Y., Dufour A., Masson E. : "Analyse des composés traces organiques : état de l'art". *Projet ANAPUR, ANR-PNRB 2006*, 2007.
- [GUEH2003] Guehenneux G. : *Etude des composés organiques semi-volatils en milieux extrêmes par micro-extraction en phase solide*. Thèse de doctorat, GRECA, France, 2003.
- [GUEH2005] Guehenneux G., Baussand P., Brothier M., Poletiko C., Boissonnet G. : Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorisation. *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 733-739.
- [GUP2004] Gupta P., Saha R. K. : Analysis of Gas-Solid Noncatalytic Reactions in porous Particles: Finite Volume Method. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004, vol. 36, n°1, pp. 1-11.
- [GUR1992] Gururajan V. S., Agarwal P.-K.; Agnew J.-B.: *Mathematical modelling of fluidized bed coal gasifiers : Chemical reaction engineering*. *Chemical engineering research and design*, 1992, vol 70 n°A3, pp. 211-238.

H

- [HAG1991] Haga T., Nishiyama Y., Agarwal P.K., Agnew J.B. : Surfaces structural changes of coal upon heat treatment at 200-900°C. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, pp. 312-316.
- [HAN2008] Han J., Kim H. : The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2008, vol. 12, n°2, pp. 397-416.
- [HEM1984] Hemati M. : Étude de la pyrolyse et de la gazéification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidisé de catalyseur. Thèse de doctorat, INPT, France, 1984.
- [HOA2005] Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L. : Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 112, pp. 1-11.
- [HOF2002] Hofbauer H, Rauch R, Loeffler G., Kaiser S. : Six Years Experience with the FICFB-Gasification Process. 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection; Amsterdam, June 2002, 2002.

J

- [JES1996-1] Jess A. : Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel*, 1996, vol. 75 n°12, pp. 1441-1448.
- [JES1996-2] Jess A. : Catalytic upgrading of tarry fuel gases: kinetic study with model components. *Chemical engineering and processing*, 1996, vol. 35, pp. 487-494.

K

- [KIM2004] Kim M. H., Lee E. K., Jun J. H., Kong S. J., Han G. Y., Lee B. K., Lee T. J., Yoon K. J. : Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons : kinetic study. *International journal of hydrogen energy*, 2004, vol. 29, pp. 187-193.
- [KNI2000] Knight R. A. : Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 2000, vol. 18, pp. 67-77.
- [KOJ2002] Kojima S., Mitomo N., Itaya A., Mori Y., Yoshida S. : Adsorption removal of pollutants by active cokes produced from sludge in the energy recycle process of wastes. *Waste Management*, 2002, vol. 22, pp. 399-404.

L

- [LEE2004] Lee E. K., Lee S. Y., Han G. Y., Lee B.K., Lee T.-J., Jun J. H., Yoon K. J. : Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production. *Carbon*, 2004, vol. 42 n°12-13, pp. 2641-2648.
- [LEL1998] Le Lann J. M., Sargousse A. : Notice utilisateur etendue de l'intégrateur algebro-differentiel (e.d.a.) d.i.s.co.' 98.

- [LEV2003] Levent M., Gunn D. J., El-Bousiffi M. A. : Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor. *International journal of hydrogen energy*, 2003, vol. 28, pp. 945-959.
- [LIL1997] Liliedahl T., Sjoström K. : Modelling of char-gas reaction kinetics. *Fuel*, 1997, vol. 76, pp. 29-37.
- [LIU2000] Liu G. S., Rezaei H. R., Lucas J. A., Harris D. J., Wall T. F. : Modelling of a pressurised entrained flow coal gasifier : the effect of reaction kinetics and char structure. *Fuel*, 2000, vol. 79, pp. 1767-1779.
- [LV2007] Lv P., Yuan Z., Wu C., Ma L., Chen Y., Tsubaki N. : Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Conversion and Management*, 2007, vol. 48, pp. 1132-1139.

M

- [MAN1976] Mantri V. B., Gokarn A. N., Doraiswamy L. K. : Analysis of gas-solid reactions: formulation of a general model. *Chemical Engineering Science*, 1976, vol. 31, pp. 779-785.
- [MAR2002] Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J. J. : CO₂ and steam gasification of grapefruit skin char. *Fuel*, 2002, vol. 81, pp. 423-429.
- [MAR2003] Marty P., Grouset D. : High temperature hybrid steam-reforming for hydrogen generation without catalyst. *Journal of power sources*, 2003, vol. 118, n°1-2, pp. 66-70.
- [MAT1987] Matsui I., Kunii D., Furusawa T. : Study of char gasification by carbon dioxide. 1. Kinetic study by thermogravimetric analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, pp. 91-95.
- [MAT2005] Matsuoka K., Akiho H., Gupta R., Wall T. F., Tomita A., Xu W-C : The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure. *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 63-69.
- [MEG2002] Mégie G., Jouzel J. : « Les changements climatiques ». *Johannesburg Sommet Mondial du Développement Durable 2002, Quels enjeux? Quelle contribution des scientifiques?*, pp. 135-174. <http://www.culturesfrance.com/adpf-publi/folio/johannesburg/index.html>
- [MER2006-1] Mermoud F. : Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu. Thèse de doctorat, INPT, France, 2006.
- [MER2006-2] Mermoud F., Salvador S., Van de Steene L., Golfier F. : Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. *Fuel*, 2006, vol. 85, pp. 1473-1482.
- [MIL1998] Milne T.A., Abatzoglou N., Evans R.J. : Biomass gasifier - Tars - Their nature, formation and conversion. The biomass Energy Foundation Press, 1998.
- [MOL1998] Molina A., Mondragon F. : Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. *Fuel*, 1998, vol. 77, pp. 1831-1839.

- [MOL2005] Moliner R., Suelves I., Lazaro M.J., Moreno O. : Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 293-300.
- [MON2002] Montoya A., Mondragon F., Truong T. N. : Formation of CO precursors during char gasification with O₂, CO₂, H₂O. *Fuel processing technology*, 2002, vol. 77-78, pp. 125-130.
- [MOR2000] Moreau A. : Contribution au contrôle de la culture de *Brevibacterium linens* en réacteur Batch, modélisation et optimisation des cinétiques de croissance sur substrat mixte. Thèse de doctorat, INPT, France, 2000.
- [MOR2002] Morf P., Hasler P., Nussbaumer T. : Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 2002, vol. 81, pp. 843-853.
- [MUR2001] Muradov N. : Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communication*, 2001, vol. 2 n°3-4, pp. 89-94.
- [MUR2005] Muradov N., Smith F., T-Raissi A. : Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction. *Catalysis Today*, 2005, vol. 102-103, pp. 225-233.

N

- [NAR1997] Narvaez I., Corella J., Orio A. : Fresh tar (from biomass gasifier) Elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1997, vol. 36, pp. 317-327.
- [NOZ2007] Nozahic F. : Rapport d'avancement des travaux n°5 : Exploitation des Résultats expérimentaux. ADEME, 2007.

O

- [OLL2003] Ollero P., Serrera A., Arjona R., Alcantarilla S. : The CO₂ gasification kinetics of olive residue. *Biomass and Bioenergy*, 2003, vol. 24, pp. 151-161.
- [ORI1997] Orio A., Corella J., Narvaez I. : Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, vol. 36, pp. 3800-3808.

P

- [PAV2007] Paviet F., Bals O., Antonini G., Delecourt S. : Kinetic study of char steam gasification. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2007.

S

- [SEI2005] Seiler J. M., Lédé J., Duplan J. L. : Procédés Thermochimiques pour la production de carburants synthétiques et d'H₂. 7ème journée Cathala-Letort IFP-Lyon, 2005.
- [SEN2007] Senneca O. : Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, 2007, vol. 88, pp. 87-97.
- [SHAR2001] Sharma R. K., Wooten J. B., Baliga V. L., Hajaligol M. R. : Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. *Fuel*, 2001, vol. 80, pp. 1825-1836.
- [SHAR2003] Sharma R. K., Hajaligol M. R. : Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from polyphenolic compounds. *Journal Anal Appl Pyrolysis*, 2003, vol. 66, pp. 123-144.
- [SIM1999] Simell P., Hirvensalo E., Smolander V. : Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound. *Industrial Engineering Chemical Research*, 1999, vol. 38, pp. 1250-1257.
- [SOY2006] Soyer J., Brothier M. : Méthodes de mesure et d'analyse des goudrons à l'état gazeux et/ou solide. NT DEN/DTN/STPA/LPC 2006, 2006.
- [SUE2005] Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Corbella B.M., Palacios J.M. : Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 1555-1567.
- [SWI2004] Swierczynski D. : Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- [SZE1970] Szekely J., Evans J. W. : A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. *Chemical Engineering Science*, 1970, vol. 25, pp. 1091-1107.

T

- [TAN1996] Tancredi N., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J. J. : CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. *Fuel*, 1996, vol. 75, pp. 1505-1508.
- [TAR2003] Taralas G., Kontominas M. G., Kakatsios X. : Modeling the Thermal Destruction of Toluene (C₇H₈) as Tar-Related Species for Fuel Gas Cleanup. *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, pp. 329-337.

V

- [VAN2001] van der Drift A., van Doorna J., Vermeulen J.W. : Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, 2001, vol. 20, pp. 45-56.
- [VAN2002] van Paasen S.V.B., Kiel J.H.A., Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Buffinga G.J., Zielke U., Sjöström K., Brage C., Hasler P., Simell P.A., Suomalainen M., Dorrington M.A., Thomas

L. : Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases. ECN-C-02-090.

[VAN2003] Van de Steene L., Girard P. : Le point sur la gazéification de la biomasse. Bois énergie, 2003, vol. 1, pp. 25-28.

[VIL1993] Villiermaux J. : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. TEC & DOC - Lavoisier, 1993.

W

[WAN1994] Wang H., Frenklach M. : Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals. J. Phys. Chem., 1994, vol. 98, pp. 11465-11489.

[WON1995] Wong B. A., Gavalas G. R., Flagan R.C. : effect of char formation temperature on the densification of a bituminous coal char during gasification. Energy & Fuels, 1995, vol. 9, pp. 493-499.

Z

[ZYG1982] Zygourakis K., Arri L., Amundson N. R. : Studies on the gasification of a single char particle. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1982, vol. 21, pp. 1-12.

ANNEXES

Annexe A. POLLUTIONS

ATMOSPHERIQUES ET EFFET DE SERRE

Les conséquences majeures de notre consommation en énergie sur la couche d'air entourant notre planète sont :

- La pollution concernant la couche la plus basse de l'atmosphère à savoir l'air que nous respirons ;
- L'effet de serre impactant la stratosphère, couche la plus haute qui protège des rayons dangereux du soleil.

En ce qui concerne la pollution, il faut prendre en compte la pollution locale (circulation automobile), régionale (travaux agricole et transports routiers) et continentale (aériens).

En agglomération 50 à 70 % des rejets polluants sont dus à l'automobile. Ces rejets sont : de la vapeur d'eau, du dioxyde de soufre, des particules, des oxydes d'azote, des COV, de l'ozone, des métaux toxiques, des HAP, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

L'effet de serre est le résultat d'un double processus radiatif :

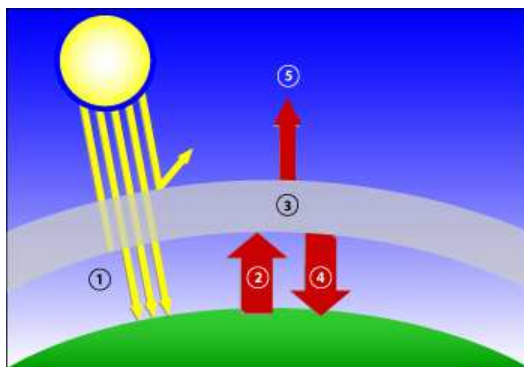


Figure A-1 : Schématisation de l'effet de serre

Le rayonnement lumineux à courte longueur d'onde qui arrive du soleil sur notre planète et dont une part est réfléchiée par la haute atmosphère et les nuages, traverse l'atmosphère sans y être absorbé par les différents gaz. Une partie est réfléchiée vers l'espace mais l'essentiel contribue à échauffer la surface terrestre : les continents, les océans, les glaces et donc la biosphère. (Figure A-1, (1))

Cette surface terrestre échauffée émet à son tour un rayonnement (Figure A-1, (2)) dans le domaine de l'infrarouge qui est en grande partie absorbé non pas par l'azote et l'oxygène mais par les molécules de

certains gaz présents à l'état de traces (gaz à effet de serre) dans l'atmosphère qui renvoient les rayons vers la terre. (Figure A-1, (4))

Ainsi, en terme de puissance, la Terre reçoit en moyenne un peu plus de 240 W/m^2 . Sans effet de serre, la température moyenne sur la Terre serait de -18°C et peu d'eau serait sous forme liquide. Cet effet a donc une influence bénéfique puisqu'il permet à notre planète d'avoir une température moyenne de 15°C .

Cependant, depuis le début de l'ère industrielle l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz (gaz carbonique, méthane, oxydes d'azote, etc.) qui ont produit un effet de serre additionnel de l'ordre de $2,43 \text{ W/m}^2$. Les gaz à effet de serre sont détaillés dans le Tableau A-1.

Tableau A-1 : Les gaz à effet de serre [AFH2001]

Gaz	Origine	Augmentation de la concentration depuis le début de l'ère industrielle	Part de l'effet de serre additionnel	Durée de séjour dans l'atmosphère
Gaz carbonique (CO₂)	Combustion des carburants, charbons... Déforestations	Augmentation de 50 %	51 %	50 à 200 ans
Méthane (CH₄)	Intensification des activités agricoles Extraction du charbon	Doublement	14 %	Une dizaine d'année
Oxyde nitreux (N₂O)	Action des microorganismes dans les sols et dans l'eau	Augmentation de 10 %	4 %	150 ans
Chlorofluoro-carbures (CFC)	Fluides de réfrigération, bombes aérosols...	N'existaient pas autrefois	20 %	60 ans (CFC 11) à 120 ans (CFC 12)
Ozone troposphérique (O₃)	Résultat de la transformation chimique des émissions d'oxydes d'azote et de COV		11 %	
Vapeur d'eau (H₂O)		Concentration ne dépend pas de notre activité	Pas directement en cause	

L'effet de serre additionnel est faible, il correspond à un accroissement de l'ordre de 1 %. Néanmoins, il est presque certain qu'il a contribué à l'augmentation de la température moyenne de notre planète d'environ $0,5^\circ\text{C}$ observée au cours du XX^{ième} siècle. À partir de la consommation mondiale actuelle de combustibles fossiles, la masse de CO₂ actuellement produite est de plus de 20 milliards de tonnes par an. La plupart des modèles prévoient que le doublement de la concentration de gaz carbonique actuelle conduirait, à la fin du XXI^{ième} siècle, à une élévation de la température de l'ordre de $1,5$ à $4,5^\circ\text{C}$, laissant prévoir des conséquences dramatiques sur l'environnement (fonte des glaces, sécheresse, inondation, élévation du niveau de la mer...).

Il faut noter qu'en réduisant les émissions de ces gaz, il faudrait plusieurs générations pour revenir à la situation initiale, si les phénomènes sont réversibles. Dans la Figure A-2 l'inertie des différents indicateurs climatiques est présentée c'est-à-dire le temps de stabilisation de ces différents indicateurs. Cette figure

montre que même dans le cas d'une stabilisation de l'effet de serre, on peut craindre une augmentation de température très importante et une montée du niveau de la mer qui pourrait atteindre 5 m.

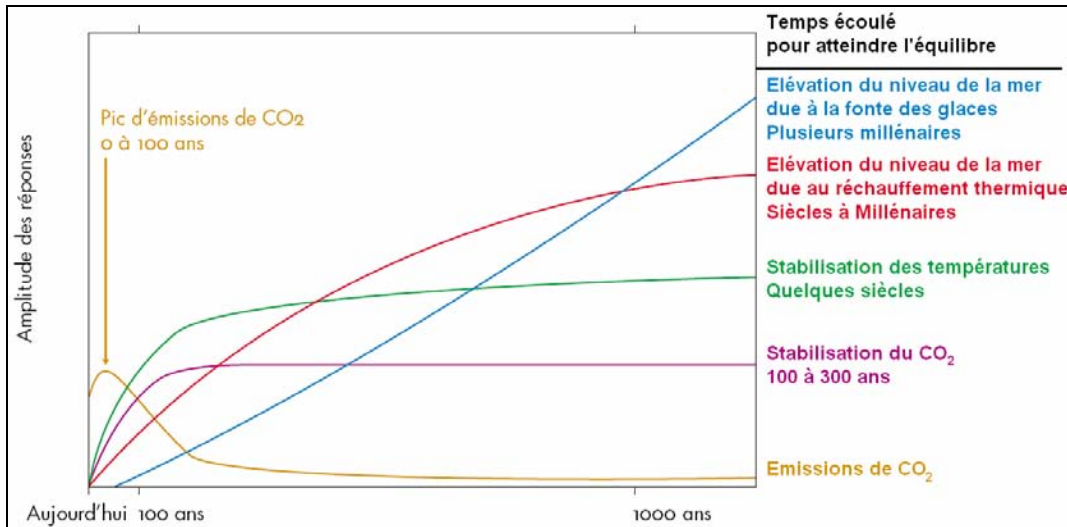


Figure A-2 : Inertie des différentes composantes du système climatique [MEG2002]

La Figure A-3 présentant la production de CO₂ par type de filière de production d'électricité montre que les énergies fossiles rejettent beaucoup plus de dioxyde de carbone que les autres modes de production d'électricité.

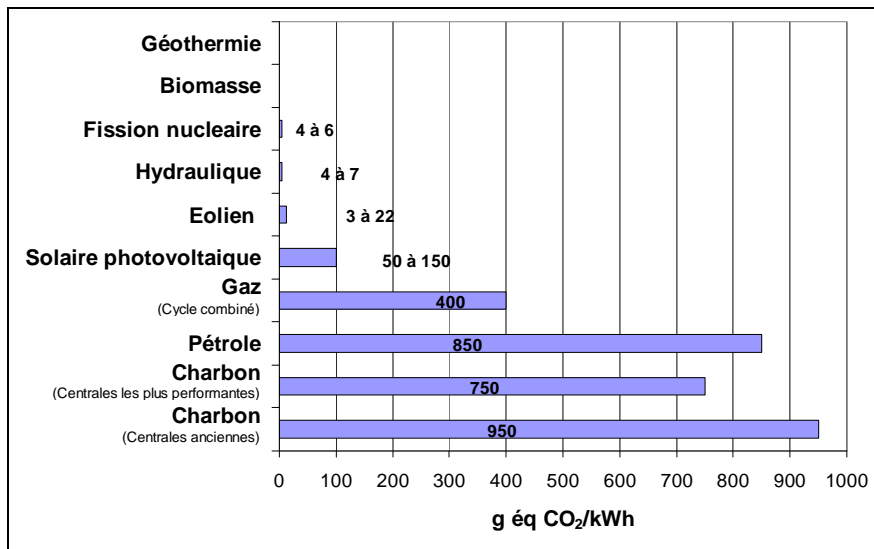


Figure A-3 : Émissions de CO₂/kWh des différentes filières de production d'électricité (par analyse de cycle de vie) [EDF2006]

Par ailleurs, la transformation de la biomasse lignocellulosique donnerait un cycle de carbone neutre, c'est-à-dire que le carbone dégagé par la transformation de la biomasse est réutilisé par la biomasse lors de la photosynthèse. Mais le reste de la filière, c'est-à-dire production de la biomasse qui peut inclure notamment l'utilisation d'engrais, et acheminement à l'usine en particulier produit du CO₂.

Annexe B. EXEMPLES DE PROCÉDÉS DE GAZÉIFICATION

B.1. Procédé de Clamecy

Le pilote de démonstration présent à Clamecy était un gazéifieur à lit fluidisé utilisant le bois en présence d'oxygène et de vapeur d'eau. Ce gazéifieur opère à des températures de 700 à 800°C et sous une pression pouvant atteindre 30 bars. Il est suivi d'un reformeur secondaire avec un appoint d'oxygène et opérant à plus de 1300°C. Ensuite les gaz sont lavés par voie humide par un dépoussiérage. La vapeur d'eau est éliminée par condensation.

B.2. Procédé Hynol

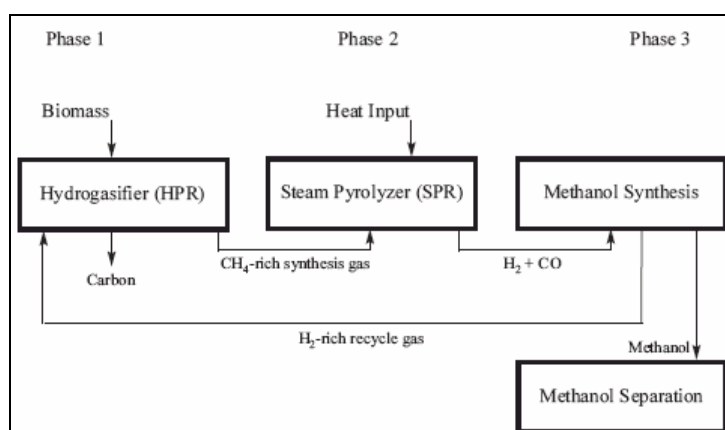


Figure B-1 : Schéma du procédé Hynol

Le procédé Hynol est décrit sur la Figure B-1. A l'origine, le procédé travaillait avec une alimentation de charbon puis il a été modifié pour utiliser de la biomasse avec des combustibles fossiles, du charbon, des huiles et du gaz à haute température et haute pression. Le procédé produit du méthanol et peut être modifié pour produire de l'hydrogène ou d'autres produits chimiques pour des applications industrielles.

Ce procédé comporte trois étapes que sont : la réaction de la biomasse dans l'hydrogazéifieur ; la pyrolyse à la vapeur d'eau des gaz sortant qui produit du gaz de synthèse ; la synthèse de méthanol.

B.3. Procédé Värnamo : Integrated gasification combined cycles (IGCC)

Le procédé Värnamo fut le premier procédé IGCC. Le schéma de ce procédé se trouve en Figure B-2.

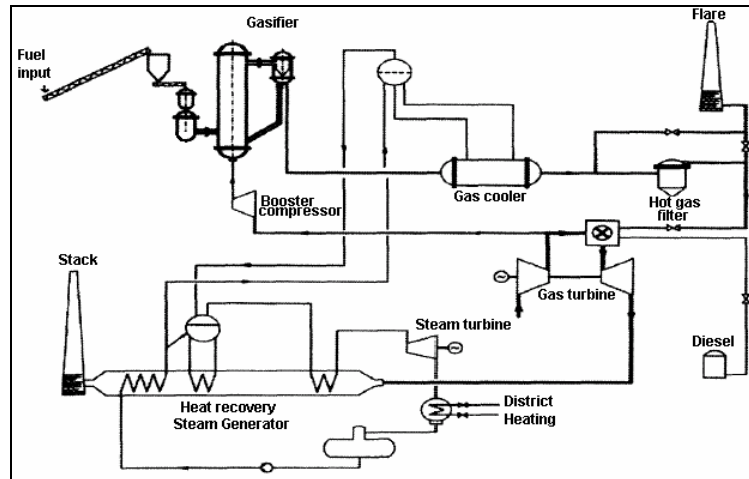


Figure B-2 : Schéma du procédé Värnamo

Le gazéifieur est un lit fluidisé circulant, sa température de fonctionnement se trouve entre 950 et 1000°C et sa pression est de 20 bars.

Le combustible est pyrolysé immédiatement en entrant dans le gazéifieur. Le gaz transporte le lit et envoie le résidu carboné à travers le cyclone où il est séparé du gaz et retourne dans le bas du gazéifieur. Ce résidu carboné est brûlé dans le bas du gazéifieur en présence d'air. Le gaz sortant du cyclone est ensuite refroidi et nettoyé.

B.4. Le procédé Verena : Gazéification en eau supercritique

Ce procédé fonctionne à une pression supérieure à 35 MPa et une température maximum de 700°C. Le procédé Verena est le premier pilote de la gazéification de la biomasse en eau supercritique fonctionnant en continu. Le schéma du procédé Verena est proposé sur la Figure B-3.

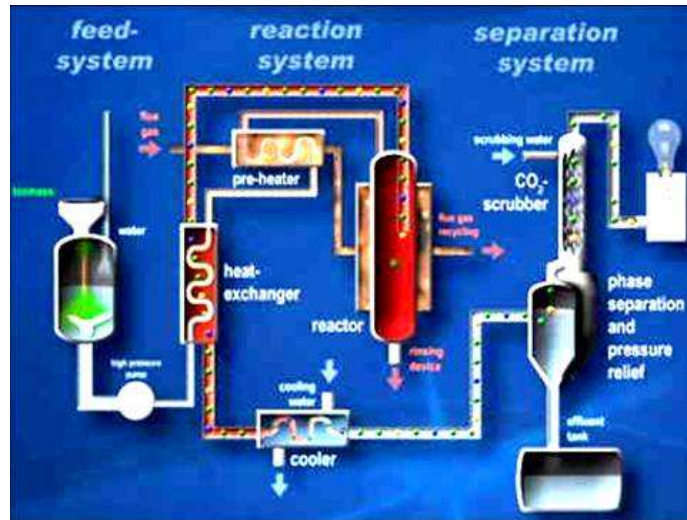


Figure B-3 : Schéma du procédé Verena

Le solide passe dans un échangeur où il est chauffé à contre courant par le gaz chaud sortant du réacteur puis il est envoyé dans le réacteur où il est chauffé par un gaz externe.

Sous les conditions supercritique, les produits gazeux sont solubles dans l'eau et quitte le réacteur comme une phase homogène, il repasse dans l'échangeur de chaleur puis est refroidi. Ainsi, par refroidissement, les produits gazeux se séparent de l'eau.

B.5. Futur Energy

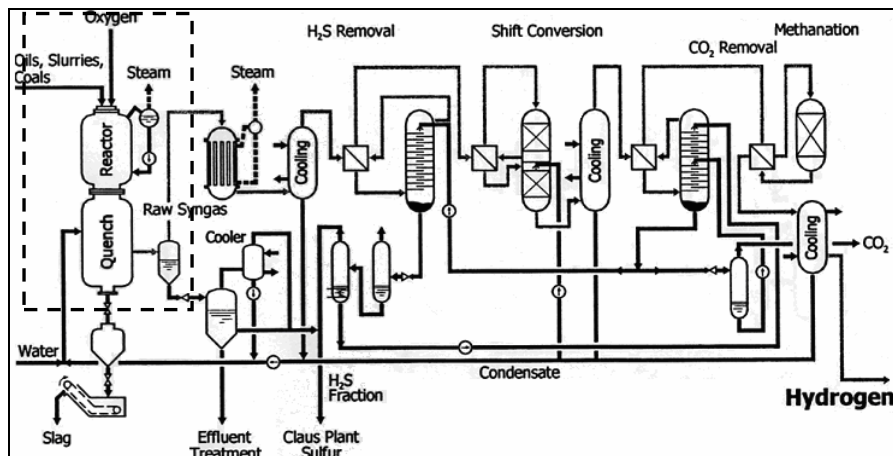


Figure B-4 : Production d'hydrogène à partir de syngas par le procédé Futur Energy

Le gazéifieur Futur Energy encadré en pointillés sur la Figure B-4 est un réacteur à deux chambres, la première où est introduit le combustible avec de l'oxygène à une température excédant celle de la formation de suies et la deuxième section est une chambre de trempe en dessous de la chambre de réaction où la vapeur d'eau est introduite et refroidie les gaz.

Le procédé peut être alimenté de charbon, de biomasse, de boues ou d'huile et le procédé peut servir à la production d'hydrogène (cf. Figure B-4), de méthanol, ou d'électricité et de chaleur (IGCC).

Annexe C. SCHÉMAS DES INSTALLATIONS BIOCARB

BIOCARB

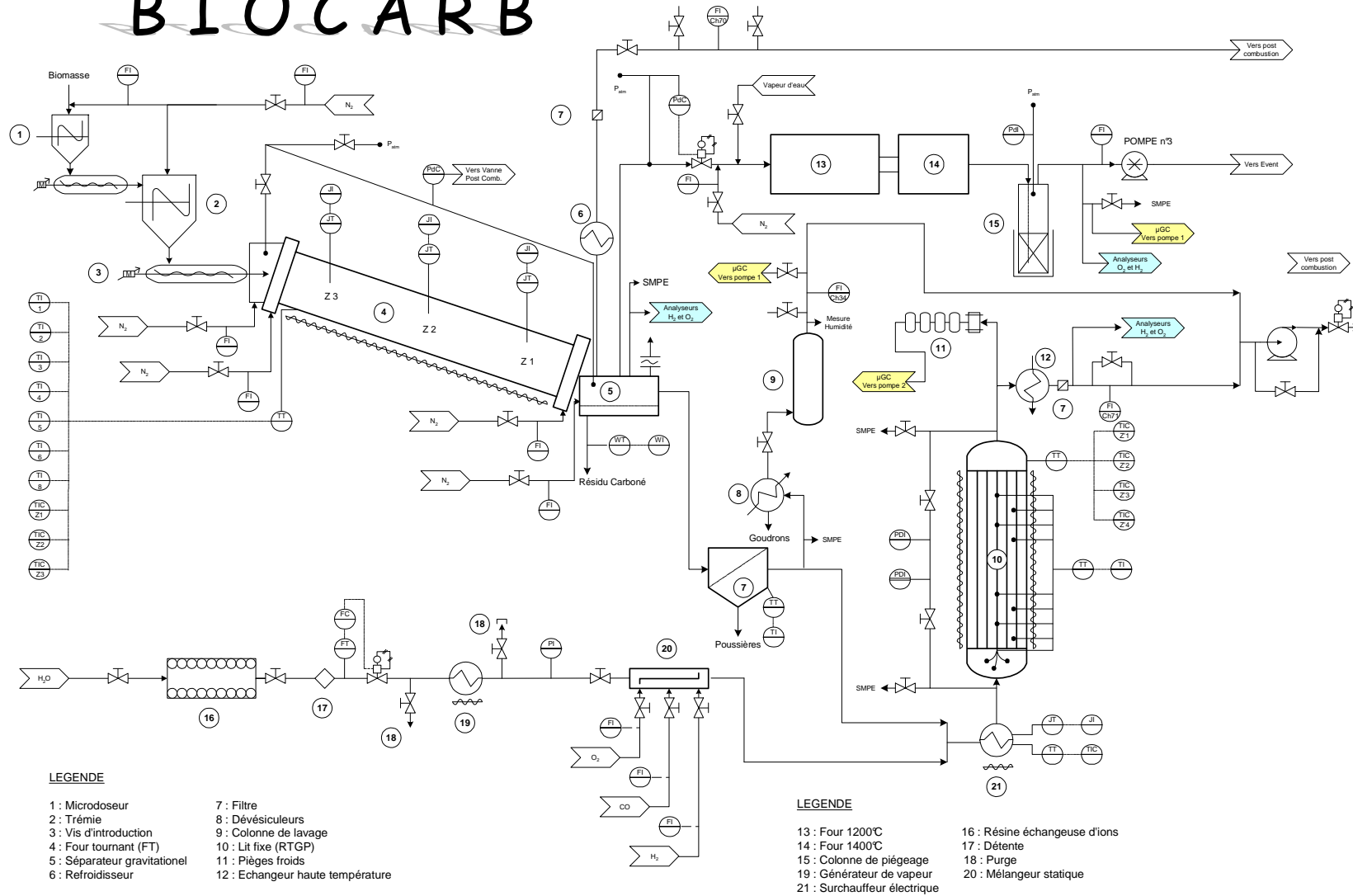
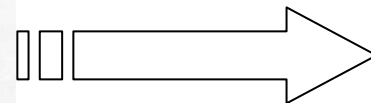
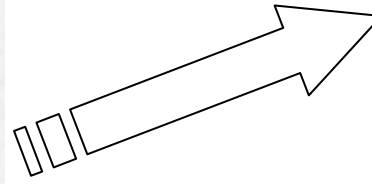
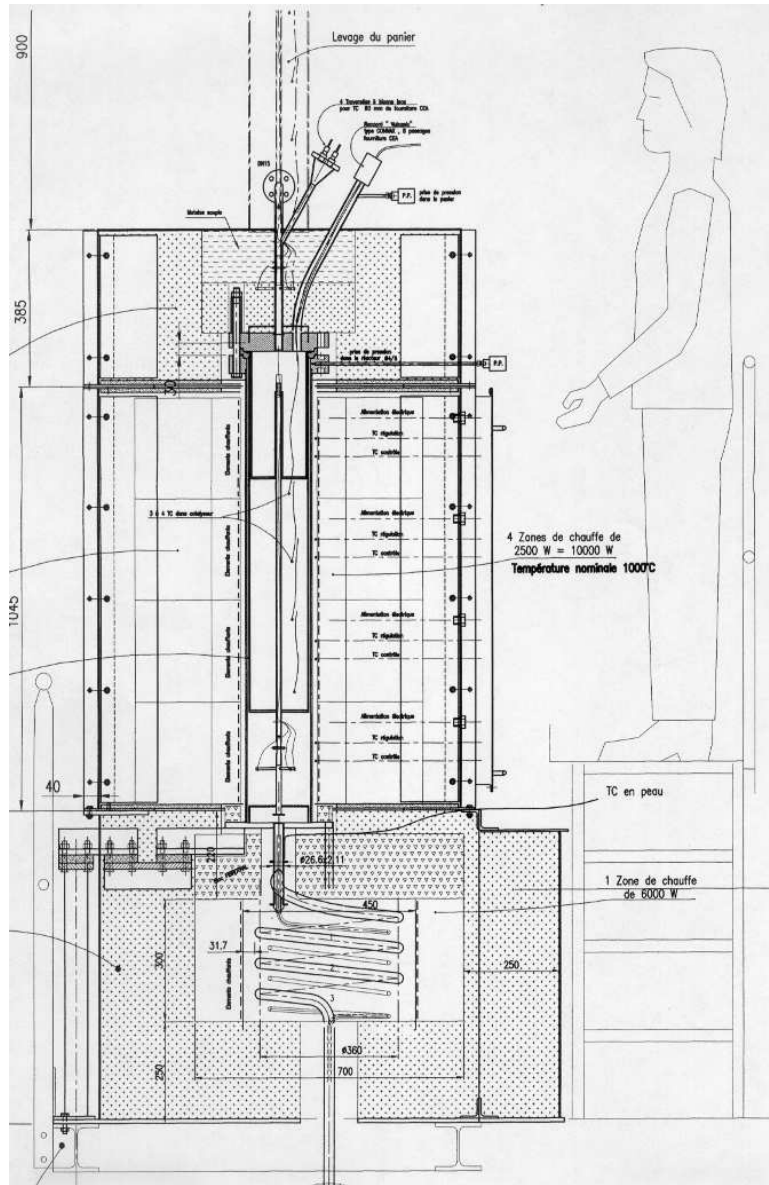


Figure C-1 : Schéma du procédé global



Annexe D. RÉACTIONS

Tableau D-1 : Réactions du système réactionnel

N°	Nom	Réaction
[R CHAR-1]	Gazéification du carbone à l'eau	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$
[R CHAR-2]	Gazéification du carbone au dioxyde de carbone	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$
[R CHAR-3]	Hydrogazéification du carbone	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
[R CHAR-4]	Combustion du carbone	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$
[R CHAR-5]	Combustion partielle du carbone	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$
[R CH4-1]	Craquage du méthane	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$
[R CH4-2]	Reformage à sec du méthane	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$
[R CH4-3]	Vaporeformage du méthane	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$
[R CH4-4]	Vaporeformage du méthane	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$
[R CH4-5]	Combustion du méthane	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$
[R CH4-6]	Formation de goudrons C_xH_y	$x CH_4 \rightleftharpoons C_xH_y + (4x - y)/2 H_2$
[R WGS-1]	Réaction de gaz à l'eau	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
[R TAR-1]	Vaporeformage	$C_xH_y + x H_2O \rightarrow x CO + (x + y/2) H_2$
[R TAR-2]		$C_xH_y + 2x H_2O \rightarrow x CO_2 + (2x + y/2) H_2$
[R TAR-3]	Vapodesalkylation	$C_{x_1}H_{y_1} + (x_1 - x_2) H_2O \rightarrow C_{x_2}H_{y_2} + (x_1 - x_2) CO + \left((x_1 - x_2) + \frac{y_1 - y_2}{2} \right) H_2$
[R TAR-4]		$C_{x_1}H_{y_1} + 2(x_2 - x_1) H_2O \rightarrow C_{x_2}H_{y_2} + (x_2 - x_1) CO_2 + \left(2(x_2 - x_1) + \frac{x_2 - x_1}{2} \right) H_2$
[R TAR-5]	Hydrocraquage	$C_xH_y + (2x - y/2) H_2 \rightarrow x CH_4$
[R TAR-6]	Reformage à sec	$C_xH_y + x CO_2 \rightarrow 2x CO + y/2 H_2$
[R TAR-7]		$C_xH_y + (y/2 + x) CO_2 \rightarrow (y/2 + 2x) CO + y/2 H_2O$
[R TAR-8]	Craquage	$n C_{x_1}H_{y_1} \rightarrow n \frac{x_1}{x_2} C_{x_2}H_{y_2} + \left(ny_1 - n \frac{x_1}{x_2} y_2 \right) / 2 H_2$
[R TAR-9]	Formation de carbone	$C_xH_y \rightarrow x C + y/2 H_2$

**Annexe E. ANALYSE GC/MS DES
ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS SUR LE PILOTE
BIOCARB**

E.1. Échantillons en sortie de four tournant

E.1.1. Dévésiculeurs

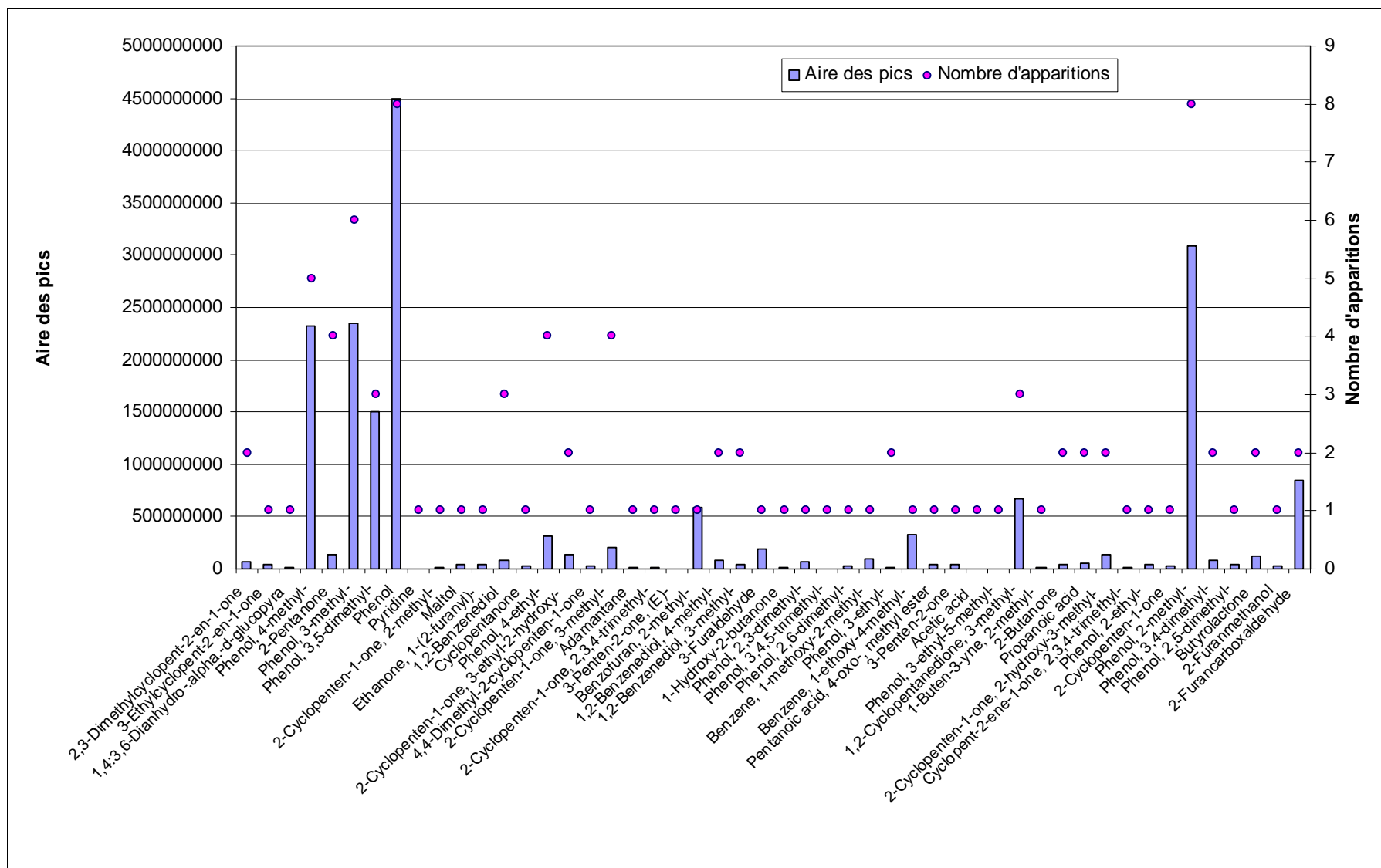


Figure E-1 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculeur 1

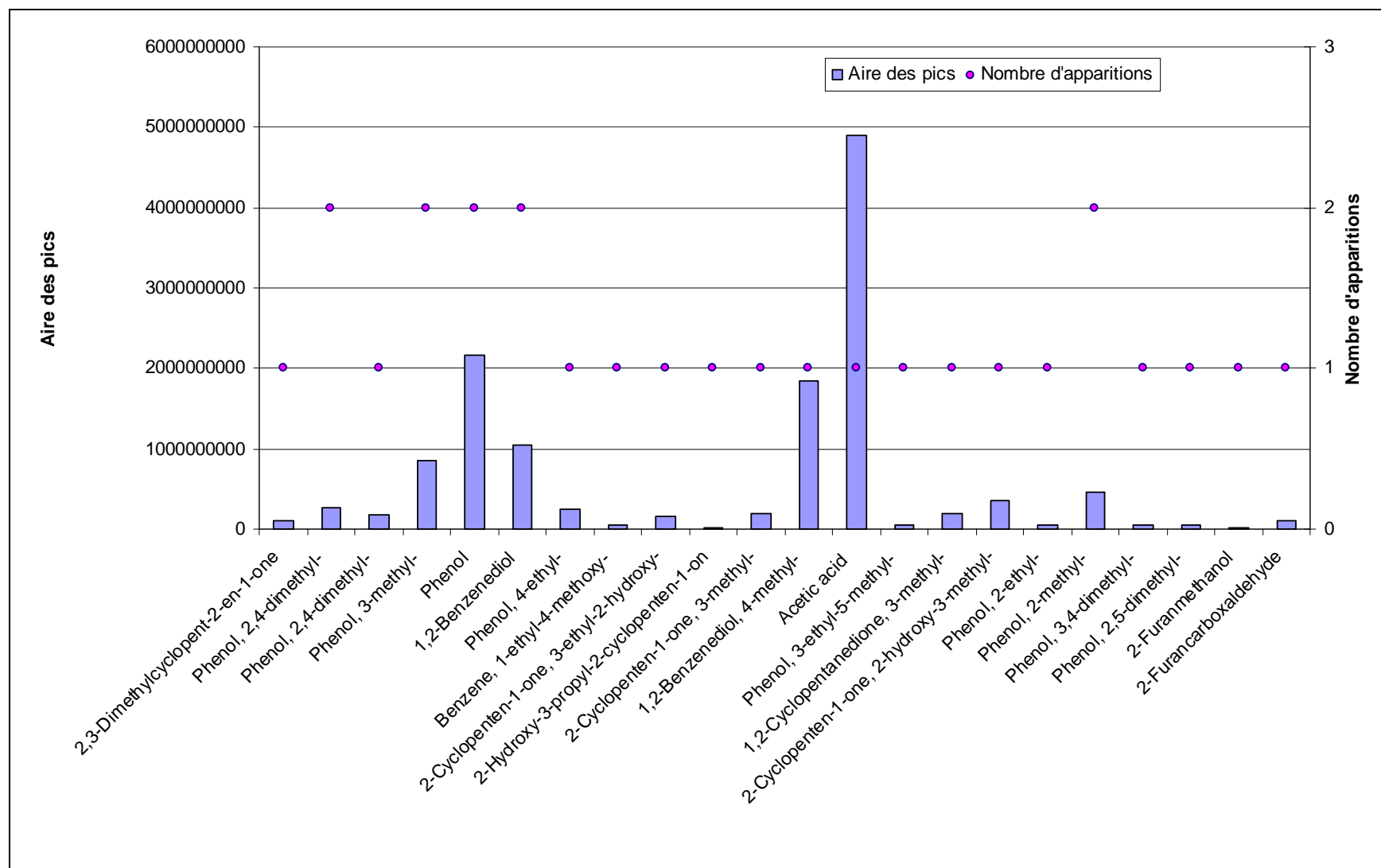


Figure E-2 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculeur 2

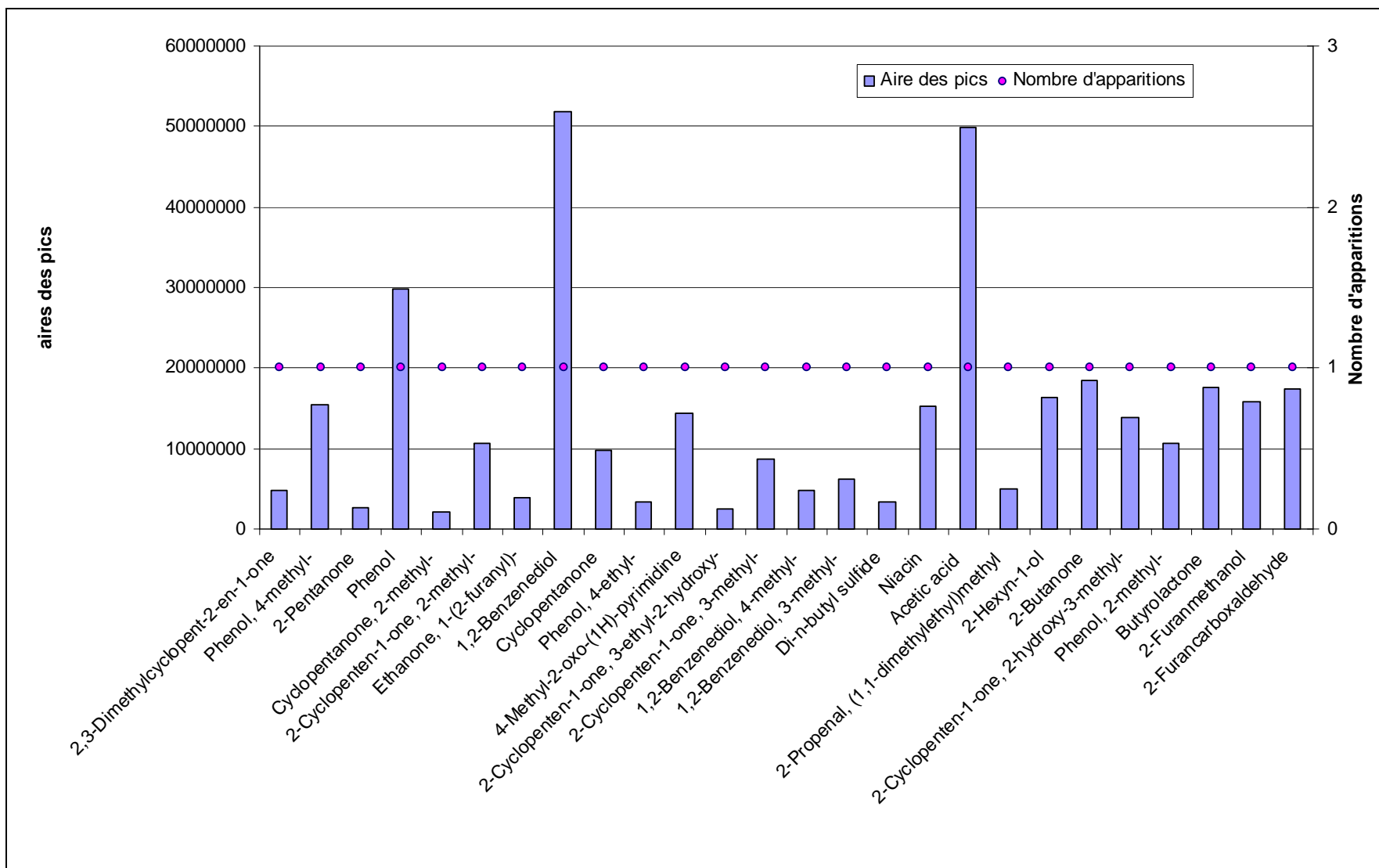


Figure E-3 : Composés donnés par analyse GC/MS du dévésiculateur de la ligne secours

E.1.2. Pièges froids

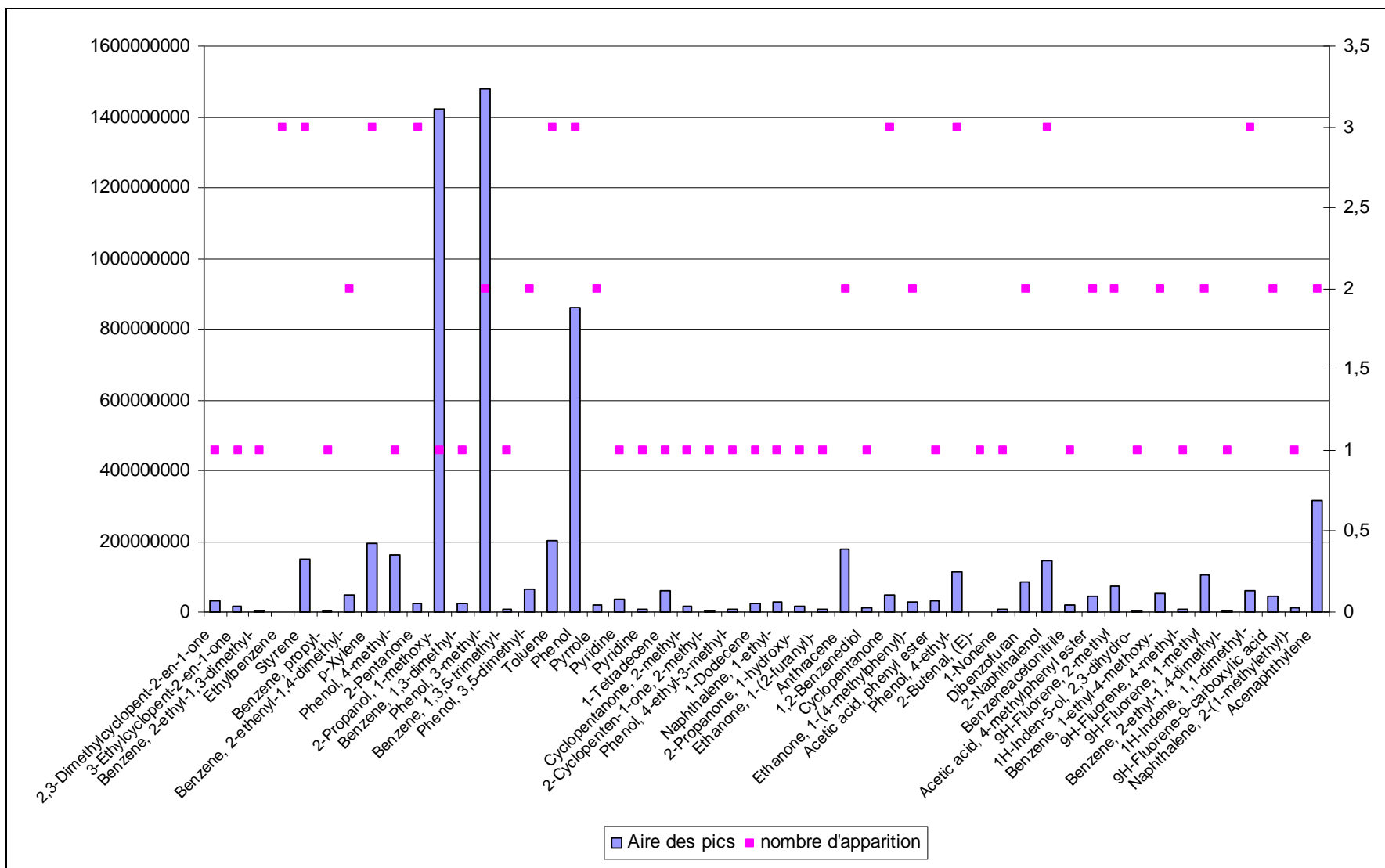


Figure E-4 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (1)

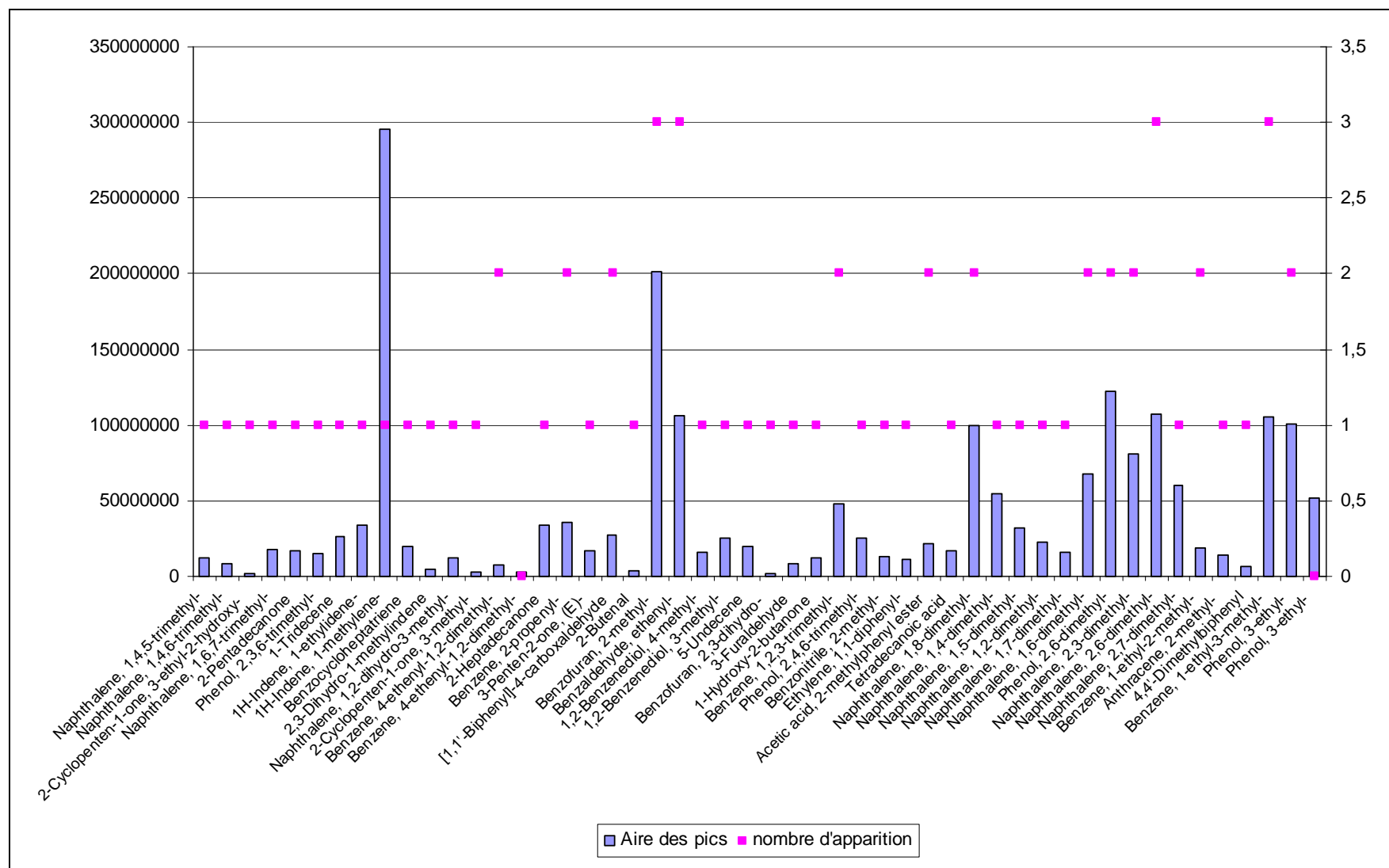


Figure E-5 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (2)

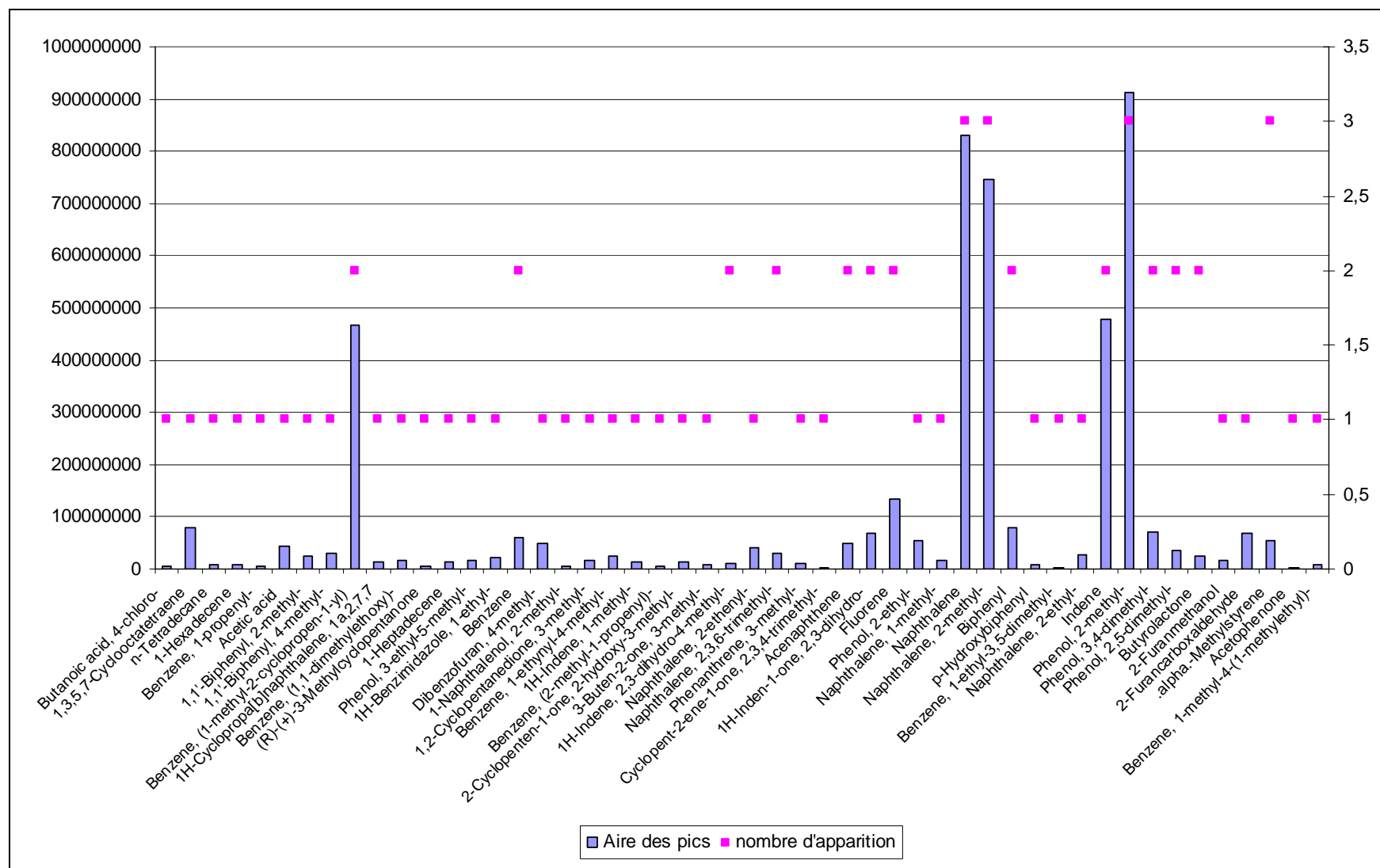


Figure E-6 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 1 (3)

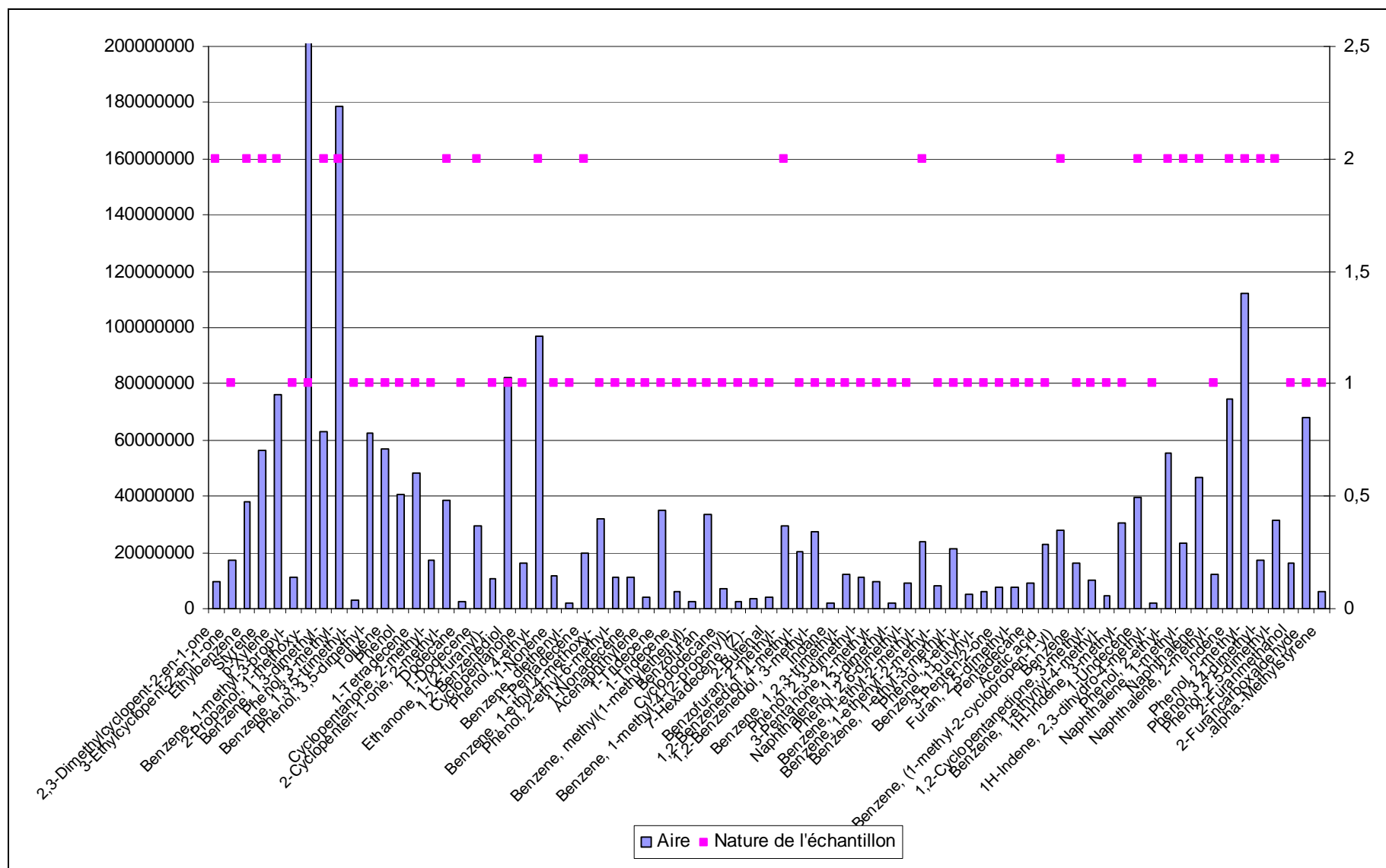


Figure E-7 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 2

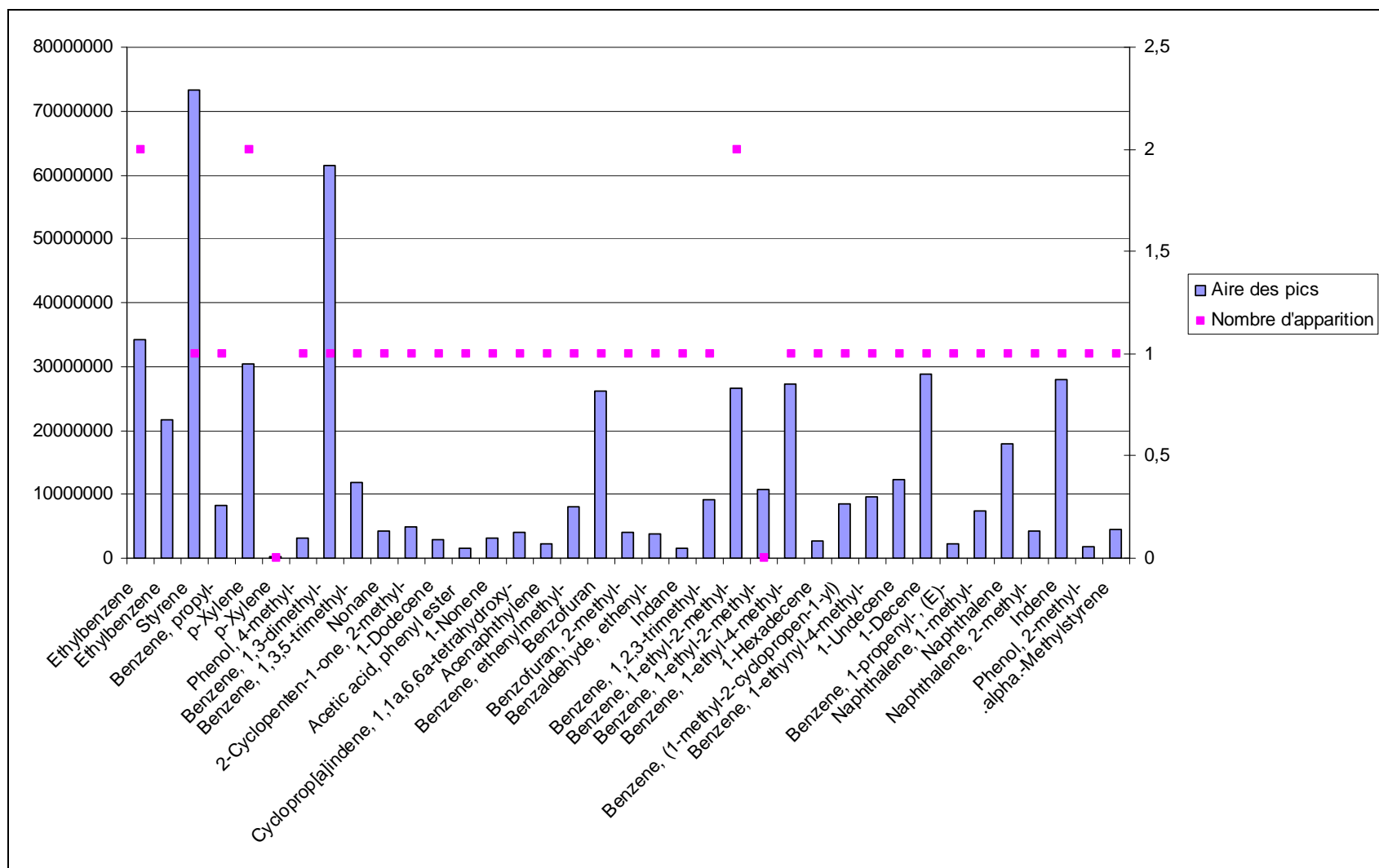


Figure E-8 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot 3

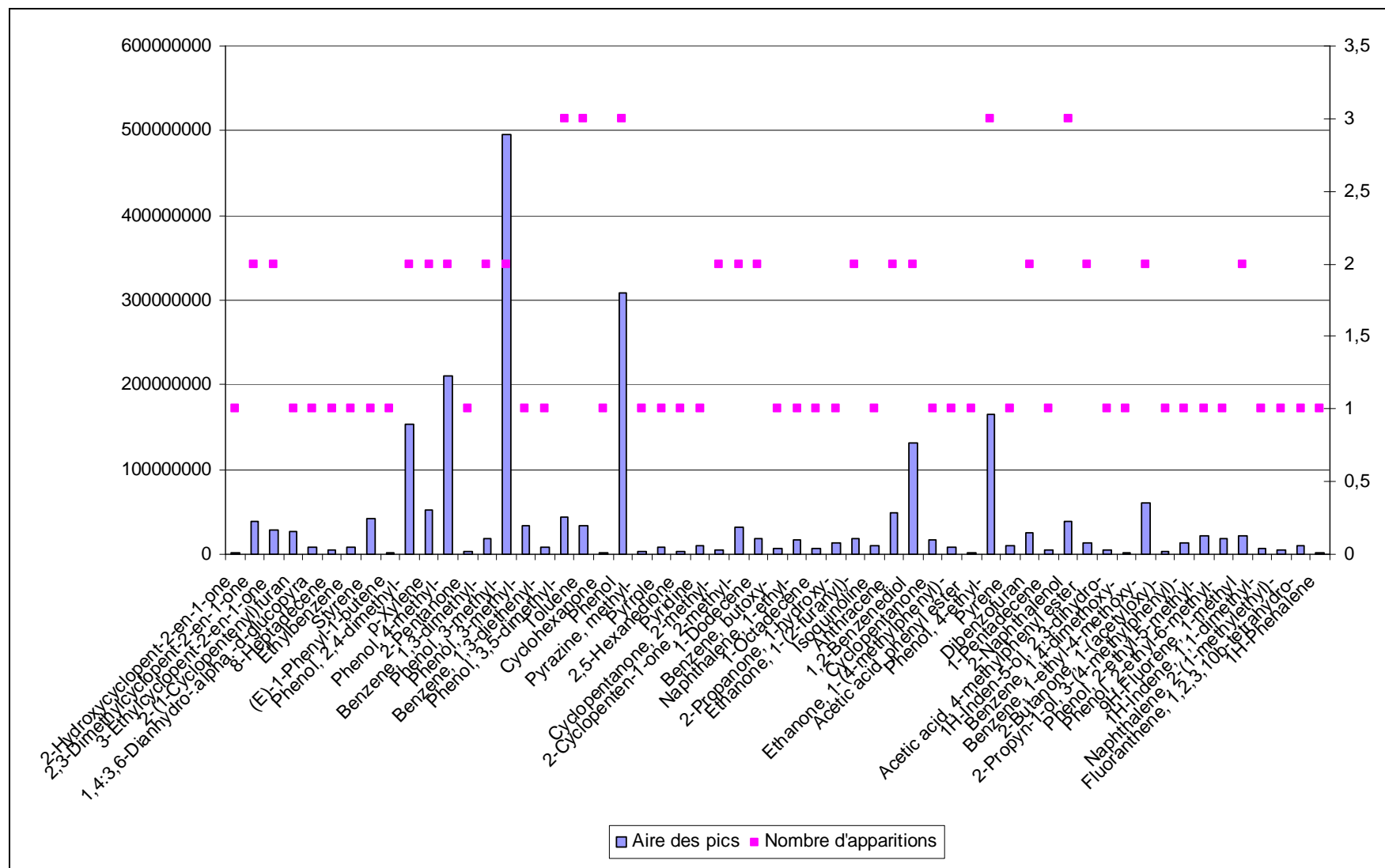


Figure E-9 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (3)

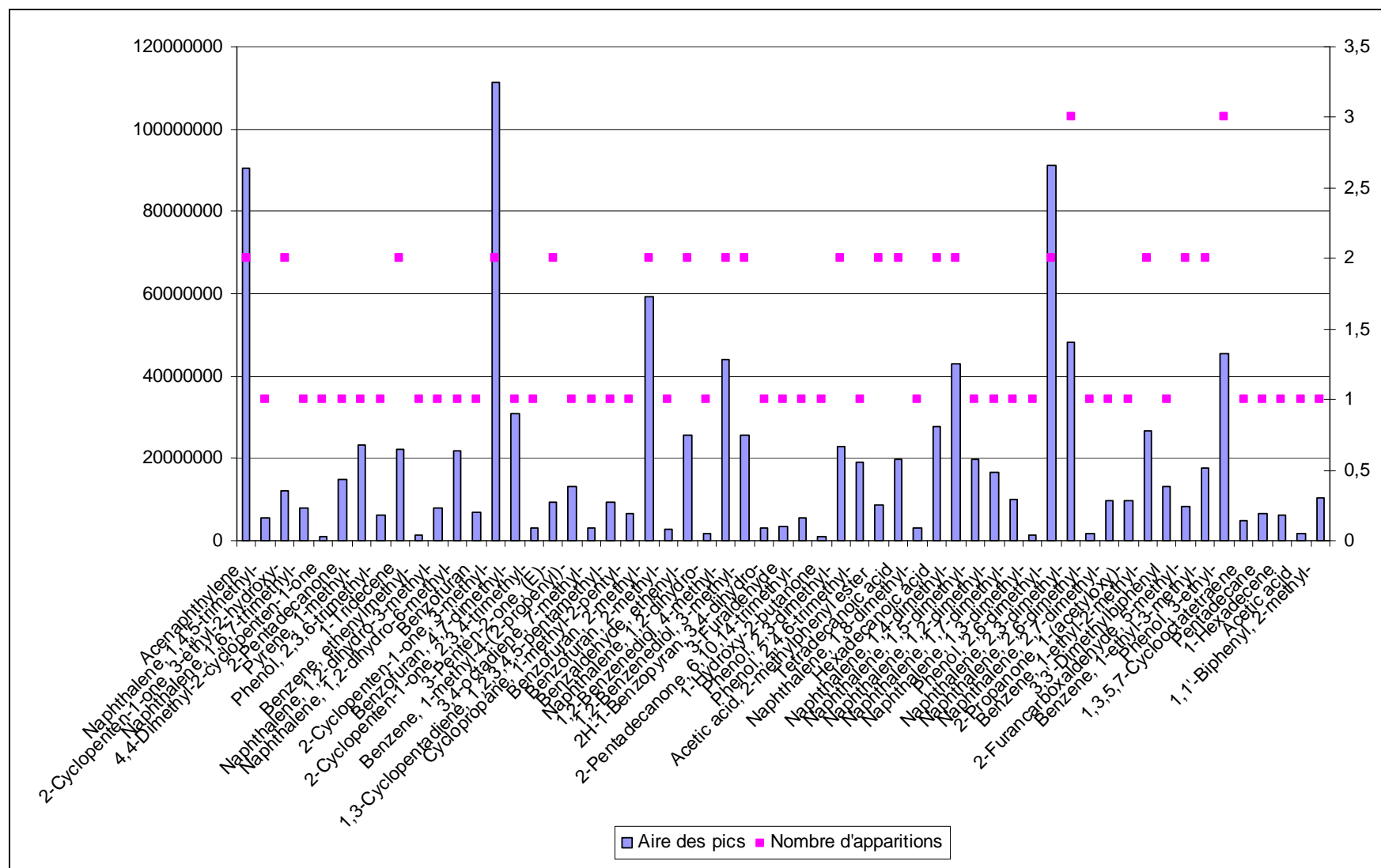


Figure E-10 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (2)

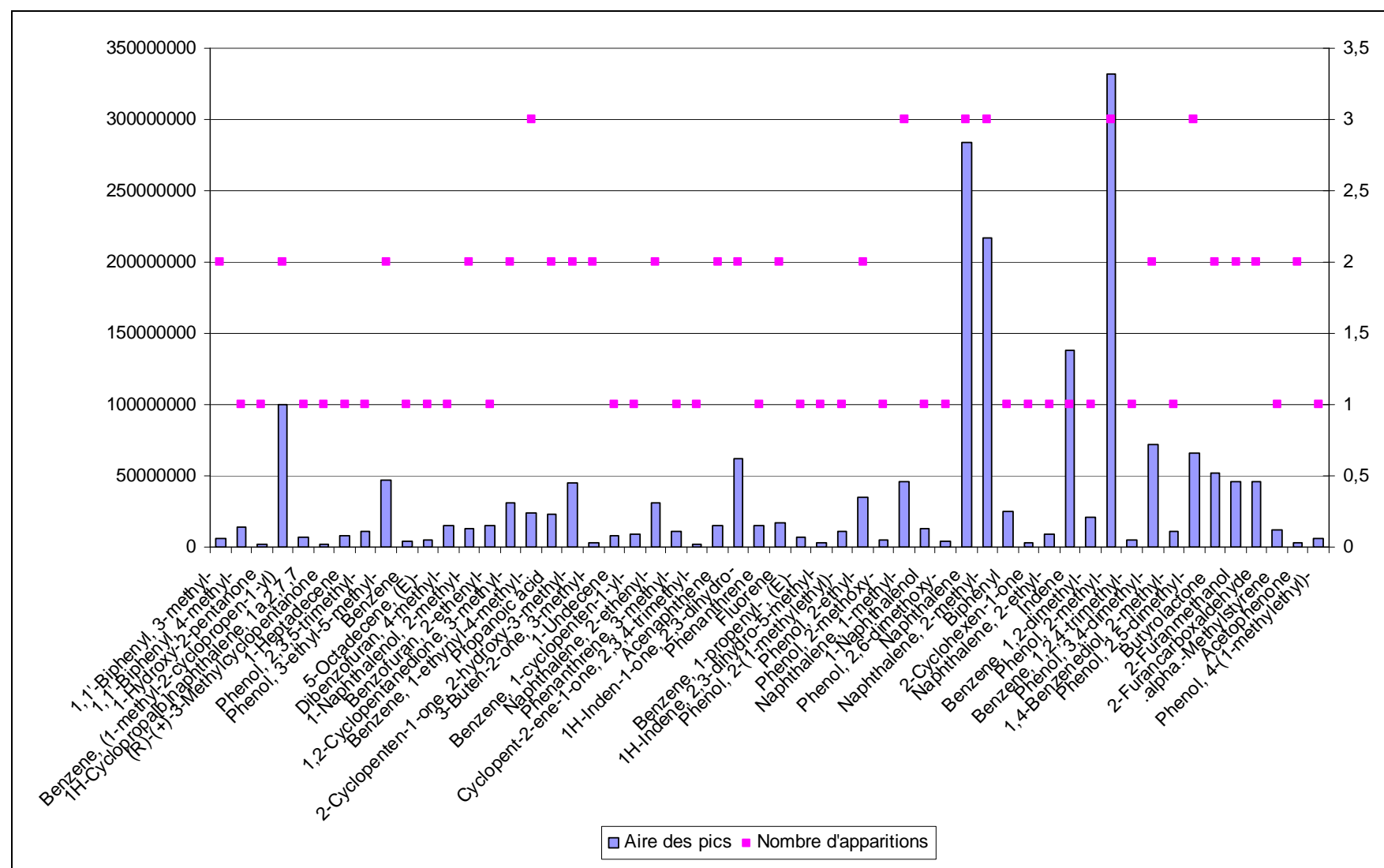


Figure E-11 : Composés donnés par analyse GC/MS du pot inox (3)

Annexe F. RÉACTIONS DE DÉGRADATION DES COMPOSÉS MODÈLES

Tableau F-1 : Tableau des réactions de dégradation des molécules modèles

Réaction	Reformage à la vapeur	Reformage à sec	Craquage	hydrogénation	Autre
1-tétradécène	$C_{14}H_{28} + 14H_2O \rightarrow 14CO + 28H_2$ $C_{14}H_{28} + 28H_2O \rightarrow 14CO_2 + 42H_2$	$C_{14}H_{28} + 14CO_2 \rightarrow 28CO + 14H_2$	$C_{14}H_{28} \rightarrow 14C + 14H_2$	$C_{14}H_{28} + 14H_2 \rightarrow 14CH_4$	$3C_{14}H_{28} \rightarrow 7C_6H_6 + 21H_2$ $C_{14}H_{28} \rightarrow 2C_6H_6 + CH_4 + 6H_2$ $C_{14}H_{28} \rightarrow C_6H_6 + C_7H_{18} + 2H_2$
n-pentadécane	$C_{15}H_{32} + 15H_2O \rightarrow 15CO + 31H_2$ $C_{15}H_{32} + 30H_2O \rightarrow 15CO_2 + 46H_2$	$C_{15}H_{32} + 15CO_2 \rightarrow 30CO + 16H_2$	$C_{15}H_{32} \rightarrow 15C + 16H_2$	$C_{15}H_{32} + 14H_2 \rightarrow 15CH_4$	$2C_{15}H_{32} \rightarrow 5C_6H_6 + 17H_2$ $C_{15}H_{32} \rightarrow C_6H_6 + C_9H_{20} + 4H_2$ $C_{15}H_{32} \rightarrow 2C_6H_6 + C_3H_8 + 6H_2$
Benzène	$C_6H_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO + 9H_2$ $C_6H_6 + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 15H_2$	$C_6H_6 + 6CO_2 \rightarrow 12CO + 3H_2$ $C_6H_6 + 9CO_2 \rightarrow 15CO + 3H_2O$	$C_6H_6 \rightarrow 6C + 3H_2$	$C_6H_6 + 9H_2 \rightarrow 6CH_4$	Formation du naphthalène $C_6H_6 + 2C_2H_2 \rightarrow C_{10}H_8 + H_2$ Formation du phénanthrène $2C_6H_6 + 2C_2H_2 \rightarrow C_{14}H_{10} + 2H_2$ Formation du phénol $C_6H_6 + H_2O \rightarrow C_6H_6O + H_2$
Toluène	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2$ $C_7H_8 + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 18H_2$	$C_7H_8 + 7CO_2 \rightarrow 14CO + 4H_2$ $C_7H_8 + 11CO_2 \rightarrow 18CO + 4H_2O$	$C_7H_8 \rightarrow 7C + 4H_2$	$C_7H_8 + 10H_2 \rightarrow 7CH_4$	
Phénol	$C_6H_6O + 5H_2O \rightarrow 6CO + 8H_2$ $C_6H_6O + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 14H_2$	$C_6H_6O + 5CO_2 \rightarrow 11CO + 3H_2$	$2C_6H_6O \rightarrow 12C + 4H_2 + 2H_2O$	$C_6H_6O + 10H_2 \rightarrow 6CH_4 + H_2O$	Formation du naphthalène $2C_6H_6O \rightarrow C_{10}H_8 + 2CO + 2H_2$
Indène	$C_9H_8 + 9H_2O \rightarrow 9CO + 13H_2$ $C_9H_8 + 18H_2O \rightarrow 9CO_2 + 22H_2$	$C_9H_8 + 9CO_2 \rightarrow 9CO + 4H_2$	$C_9H_8 \rightarrow 9C + 4H_2$	$C_9H_8 + 14H_2 \rightarrow 9CH_4$	$C_9H_8 + CO + H_2 \rightarrow C_{10}H_8 + H_2O$ $C_9H_8 + C_6H_6O \rightarrow C_{14}H_{10} + 2H_2 + CO$ $C_9H_8 \rightarrow C_6H_6 + 3C + H_2$ $2C_9H_8 + H_2 \rightarrow 3C_6H_6$
Naphtalène	$C_{10}H_8 + 10H_2O \rightarrow 10CO + 14H_2$ $C_{10}H_8 + 4H_2O \rightarrow C_6H_6 + 4CO + 5H_2$ $C_{10}H_8 + 20H_2O \rightarrow 10CO_2 + 24H_2$	$C_{10}H_8 + 10CO_2 \rightarrow 20CO + 4H_2$	$C_{10}H_8 \rightarrow 10C + 4H_2$	$C_{10}H_8 + 16H_2 \rightarrow 10CH_4$	$3C_{10}H_8 + 3H_2 \rightarrow 5C_6H_6$ $C_{10}H_8 + 2C_2H_2 \rightarrow C_{14}H_{10} + H_2$
Phénanthrène	$C_{14}H_{10} + 14H_2O \rightarrow 14CO + 19H_2$ $C_{14}H_{10} + 28H_2O \rightarrow 14CO_2 + 33H_2$	$C_{14}H_{10} + 14CO_2 \rightarrow 28CO + 5H_2$	$C_{14}H_{10} \rightarrow 14C + 5H_2$	$C_{14}H_{10} + 23H_2 \rightarrow 14CH_4$	$C_{14}H_{10} + C_2H_2 \rightarrow C_{16}H_{10} + H_2$ $5C_{14}H_{10} + 3H_2 \rightarrow 7C_{10}H_8$
Pyrène	$C_{16}H_{10} + 16H_2O \rightarrow 16CO + 21H_2$ $C_{16}H_{10} + 32H_2O \rightarrow 16CO_2 + 37H_2$	$C_{16}H_{10} + 16CO_2 \rightarrow 32CO + 5H_2$	$C_{16}H_{10} \rightarrow 16C + 5H_2$	$C_{16}H_{10} + 27H_2 \rightarrow 16CH_4$	$7C_{16}H_{10} + 5H_2 \rightarrow 8C_{14}H_{10}$

Annexe G. MODÈLE DE RÉACTION SOLIDE / GAZ

G.1. Modèle de Langmuir et Hinshelwood

Le modèle de Langmuir et Hinshelwood peut être également utilisé pour les réactions de gazéification du résidu carboné avec la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. Ce modèle correspond aux étapes 3 à 5 de la réaction hétérogène. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir ;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique qui est l'étape limitante ;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Dans le cas de l'utilisation d'un gaz oxydant, différents complexes CO peuvent être formés à partir de la chimisorption de O₂, CO₂ et H₂O sur la surface carbonée. La nature de ce complexe dépend de l'agent gazéifiant (cf. [MON2002]). Il a été montré dans différentes études et notamment par Calo [CAL1996] que le monoxyde de carbone peut former un complexe C(CO) très stable avec le carbone. Ce complexe doit être monté à une température supérieure à 1100°C pour disparaître totalement. Ainsi, la réactivité du résidu carboné peut donc être diminuée par la présence de ces complexes.

De même pour l'hydrogène, le complexe C-H est relativement stable à haute température et bloque les sites actifs utiles pour la gazéification par un autre agent gazéifiant. Mais ce complexe est moins probable pour de très hautes températures. Dans cette référence [CAL1996], il est abordé la présence d'un complexe C(H₂) résultant de la chimisorption de l'hydrogène sur le carbone.

Par ailleurs, Barrio [BAR2000-2] montre l'inhibition par H₂ qui peut occuper des sites actifs ou faire intervenir la dissociation de H₂O en OH et H, pour former C(OH) et C(H).

- Gazéification à la vapeur d'eau

Ce modèle est appliqué à la gazéification à la vapeur d'eau selon le mécanisme suivant :



Avec

C_f : site actif libre

C(O): site occupé ou complexe carbone – oxygène

L'expression de la cinétique [G-1] utilise un terme propre à l'inhibition par l'hydrogène $f(P_{H_2})$ donné dans le Tableau G-1 selon le mécanisme d'inhibition utilisé.

$$r = \frac{k_1 \cdot P_{H_2O}}{1 + (k_1/k_3) \cdot P_{H_2O} + f(P_{H_2})} \quad [G-1]$$

Tableau G-1 : Prise en compte de l'inhibition

Modèle	Réaction	Facteur dû à l'inhibition
Échange d'oxygène : équilibre de la réaction de dissociation [R G-1]	$C(O) \xrightarrow{k_3} CO + C_f$ [R G-2]	$f(P_{H_2}) = \frac{k_{-1}}{k_3} P_{H_2}$ [G-2]
Inhibition par l'hydrogène (1) : chimisorption associative de l'hydrogène sur un site actif	$C_f + H_2 \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} C(H_2)$ [R G-3]	$f(P_{H_2}) = \frac{k_4}{k_{-4}} P_{H_2}$ [G-3]
Inhibition par l'hydrogène (2) : chimisorption dissociative de l'hydrogène sur les sites actifs	$C_f + \frac{1}{2} H_2 \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} C(H)$ [R G-4]	$f(P_{H_2}) = \frac{k_5}{k_{-5}} P_{H_2}^{0.5}$ [G-4]

D'autres expressions de cinétique peuvent être écrites si l'on prend en compte un mécanisme étudié par Blackwood et McGrory qui ferait intervenir le méthane par exemple mais ceci pour de plus hautes pressions (cf. [CAL1996]).

Les constantes cinétiques qui suivent une loi d'Arrhenius, sont données par Barrio [BAR2000-1] et reportées dans le Tableau G-2. Le terme d'inhibition est celui lié à l'échange d'oxygène, expression [G-2].

Tableau G-2 : Constantes de cinétique pour la gazéification à la vapeur d'eau

Biomasse	A	Ea (kJ.mol ⁻¹)	k	r (s ⁻¹) pour $P_{H_2O}=P_{H_2}=0,1$ atm
Hêtre	$A_1 = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $A_{-1} = 1,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $A_3 = 8,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$Ea_1 = 199$ $Ea_{-1} = 146$ $Ea_2 = 225$	$k_1 = 1,37 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $k_{-1} = 1,84 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $k_3 = 4,93 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$
Bouleau	$A_1 = 7,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_{-1} = 2,1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_3 = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$Ea_1 = 214$ $Ea_{-1} = 284$ $Ea_2 = 273$	$k_1 = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $k_{-1} = 4,68 \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $k_3 = 1,01 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$

Les constantes de vitesse pour les deux biomasses sont différentes et en particulier, le comportement vis-à-vis de la pression partielle en eau et en hydrogène est différent selon la biomasse. Pour des pressions partielles de 0,1 atm en eau et en hydrogène, qui sont les pressions utilisées dans la référence et sont proches des conditions de l'étude, la réaction de gazéification du hêtre est 2 fois plus rapide que celle de gazéification du bouleau.

- Gazéification au dioxyde de carbone

Dans le cas de la gazéification du résidu carboné par le CO_2 , le mécanisme le plus courant est le suivant :





Ce mécanisme se traduit par l'expression de la vitesse de gazéification suivante :

$$r_c = \frac{k_2 \cdot P_{CO_2}}{1 + (k_2/k_3) \cdot P_{CO_2} + (k_{-2}/k_3) \cdot P_{CO}} \quad [G-5]$$

D'autres mécanismes existent dans la littérature, notamment dans [CAL1996] où il est rapporté un mécanisme en 4 étapes développé par Kapteijn qui est utilisable uniquement pour la gazéification non catalysée.

Le Tableau G-3 donne les constantes cinétiques trouvées dans [BAR2000-2] pour la gazéification au dioxyde de carbone.

Tableau G-3 : Constantes de cinétique pour la gazéification de résidu carboné au CO₂

Biomasse	A	Ea (kJ/mol)	k	r (s ⁻¹) pour P _{CO₂} =P _{CO} =0,1 atm
Bouleau	A ₂ =1,3 10 ⁵ s ⁻¹ .bar ⁻¹	Ea ₂ =165	k ₂ =2,21.10 ⁻² s ⁻¹ .bar ⁻¹	1,06.10 ⁻³
	A ₋₂ =3,6 10 ⁻¹ s ⁻¹ .bar ⁻¹	Ea ₋₂ =20,8	k ₋₂ =5,05.10 ⁻² s ⁻¹ .bar ⁻¹	
	A ₃ =3,23 10 ⁷ s ⁻¹	Ea ₃ =236	k ₃ =6,71.10 ⁻³ s ⁻¹	

La valeur de la vitesse de réaction de gazéification du résidu carboné au dioxyde de carbone est de 1,06.10⁻³ s⁻¹ avec des pressions partielles en CO et CO₂ égale à 0,1 atm. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour la gazéification à la vapeur d'eau

G.2. Modèles intégrant les transferts internes et/ou externes du gaz vers le solide

Dans les paragraphes suivants, les étapes de transferts des produits, correspondant à la macro-cinétique ou la cinétique physique, sont étudiées. Les modèles de macro-cinétique se déclinent du modèle à cœur rétrécissant représentant une particule non poreuse au modèle homogène où le gaz diffuse dans le lit et la réaction se produit dans tout le solide de façon homogène. Le tableau suivant récapitule les différents types de modèles trouvés dans la littérature et qui seront décrits succinctement dans les paragraphes suivants.

Tableau G-4 : Les modèles de réactions solide/gaz

Modèle	Particularités	Références
Modèle à cœur rétrécissant	Particule non poreuse Formation d'un cœur réactif et d'une couche de cendres Front réactionnel : interface entre le solide vierge et la cendre	[VIL1993]
Modèle à cœur rétrécissant avec élimination de produit	Dérivé du modèle précédent Densité apparente du produit solide différente de celle du solide initial → les cendres se décollent peu à peu du cœur réactif	[VIL1993]
Modèle à volume réactif	Particule poreuse Réaction dans un volume réactionnel	[GUP2004] ; [MAN1976]

	Front diffus : volume entre solide vierge et la cendre	
Modèle des pores	Particule hautement poreuse Pores : cylindres parallèles et uniformes. Réaction située à la surface des pores puis au front entre solide réactif et cendres	[SZE1970]
Modèle du grain	Particule hautement poreuse Particule définie comme un ensemble de grains non poreux. Consommation des grains selon le modèle du cœur rétrécissant : réaction à l'interface solide réactif / cendres	[SZE1970] ; [FRO1979]
Modèle homogène	Taux de vide suffisamment grand → le gaz se déplace librement dans le solide → la réaction prend place de façon homogène dans le solide.	[VIL1993]

G.2.1. Modèle du grain à cœur rétrécissant et cendres adhérentes

- Principe

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le réactif solide est non poreux. Ainsi le gaz ne diffuse pas dans le solide et réagit seulement à sa surface. A mesure que la réaction a lieu, il se forme une couche de cendres adhérentes (produit solide de la réaction) et le réactif gaz doit diffuser à travers cette couche pour atteindre l'interface entre les cendres et le solide et y réagir. A mesure que la réaction se déroule, cette interface se déplace vers le centre du grain et le cœur solide rétrécit (cf. Figure G-1).

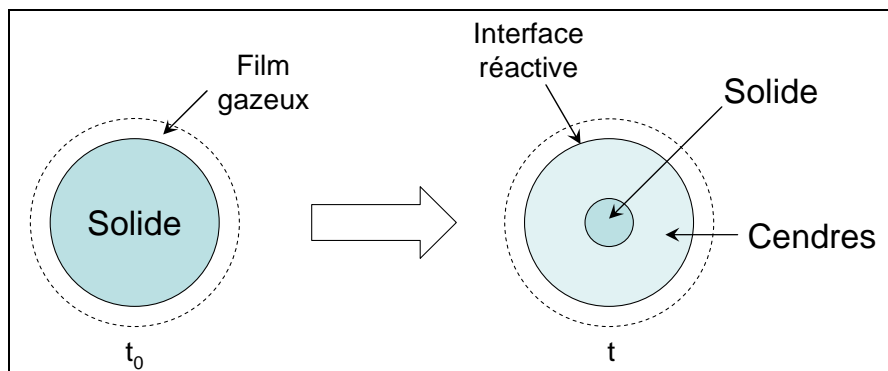


Figure G-1 : Schéma correspondant au modèle du grain à cœur rétrécissant

Les différentes résistances à la réaction sont :

- le transfert de matière dans le film gazeux ;
- la diffusion à travers les cendres qui constitue un milieu poreux ;
- la réaction à l'interface entre les cendres et le réactif solide.

Les principales hypothèses utilisées pour ce modèle sont répertoriées dans le Tableau G-5.

Tableau G-5 : Hypothèses du modèle du grain à cœur rétrécissant

Hypothèses
Densité apparente des cendres identique à celle du solide initial : rayon du grain constant tout le long du processus, les cendres remplaçant le solide
Système en état quasi stationnaire vis-à-vis du gaz dans le grain
Réaction isotherme et irréversible
Grains supposés sphériques et de structure uniforme
Grains non poreux mais le devenant sous l'effet de la réaction
Phase gazeuse supposée idéale

- Mise en équations

Il existe trois régimes de réaction selon l'étape limitante :

- Régime chimique :

Ce régime correspond à une vitesse de réaction faible et ainsi l'étape limitante est la réaction à l'interface.

La vitesse apparente de la réaction solide/gaz est alors donnée par l'expression suivante, k étant la constante de vitesse de la réaction :

$$r_C = \frac{4\pi \cdot R^2 \cdot k \cdot C_A^n}{\frac{4}{3}\pi \cdot R_0^3} = \frac{3}{R_0} \cdot k_I \cdot C_A^n \cdot (1 - X_B)^{2/3} \quad [G-6]$$

- Régime de transfert externe :

L'étape limitante est la diffusion des gaz dans le film gazeux, la concentration à la surface du solide est faible.

L'expression de la vitesse de la réaction est alors :

$$r_D = \frac{4\pi \cdot R_0^2 \cdot k_D \cdot C_A}{\frac{4}{3}\pi \cdot R_0^3} = \frac{3}{R_0} \cdot k_D \cdot C_A \quad [G-7]$$

- Régime de diffusion interne :

L'étape limitante pour ce régime est la diffusion du gaz dans la couche de cendres formée par la réaction.

D_e étant la diffusivité effective dans la couche de cendres, la vitesse est alors donnée par :

$$r_I = \frac{4\pi \cdot R^2 \cdot N_A}{\frac{4}{3}\pi \cdot R_0^3} = \frac{3 \cdot D_e \cdot C_A}{R_0^2} \frac{(1 - X_B)^{1/3}}{1 - (1 - X_B)^{1/3}} \quad [G-8]$$

G.2.2. Modèle du grain à cœur rétrécissant avec élimination de produit [VIL1993]

- Principe

Ce modèle est dérivé de celui du cœur rétrécissant à cendres adhérentes. Dans ce modèle les cendres n'existent pas autour du cœur réactif et ainsi le rayon de la particule ne reste pas constant mais diminue avec la réaction. Ce modèle est valable dans les cas où les produits sont exclusivement gazeux ou bien dans le cas où les cendres ont une densité apparente différente de celle du solide initial. Dans ce dernier cas, la couche de cendres se craquelle et finit par se désagréger laissant le cœur de solide réactif à découvert.

- Hypothèses

Les hypothèses sont identiques à celles énoncées pour le modèle à cœur rétrécissant avec cendres adhérentes (cf. Tableau G-5) excepté que la densité apparente des cendres est différente de celle du solide initial et de ce fait la taille de la particule n'est plus constante.

- Mise en équations

Dans ce modèle, seuls deux régimes limites existent car il n'y a plus de couche de cendres à traverser.

Pour ces deux régimes, le régime chimique et le régime de transfert externe, la différence avec le modèle de base est l'utilisation d'un rayon R différent du rayon initial R_0 :

$$\text{Régime chimique} \quad r_C = \frac{3}{R} \cdot k \cdot C_A^n (1 - X_B)^{2/3} \quad [\text{G-9}]$$

$$\text{Régime de transfert externe} \quad r_D = \frac{3}{R} \cdot k_D \cdot C_A \quad [\text{G-10}]$$

où k_D est fonction du rayon de la particule.

G.2.3. Modèle des pores [SZE1970]

Le solide est considéré comme semi infini. Il comporte des pores de taille uniforme (R_p), à égale distance L et de direction parallèle (voir Figure G-2). Ainsi, le gaz se déplace dans les pores avec une direction y.

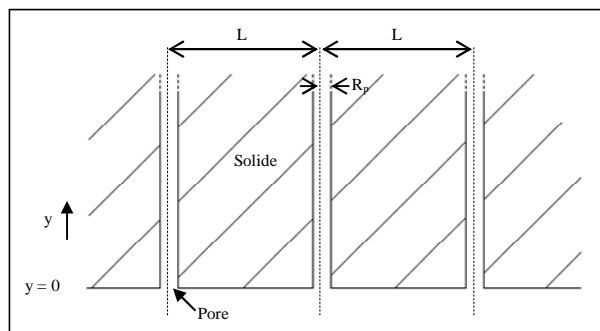


Figure G-2 : Schéma correspondant au modèle des pores avant réaction

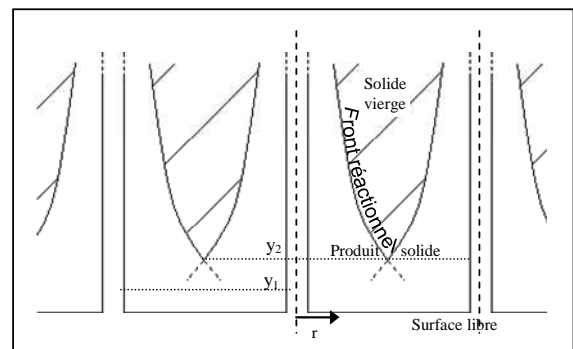


Figure G-3 : Front réactionnel dans le modèle des pores

Initialement la réaction se déroule sur les parois des pores, puis une couche de cendres se forme progressivement et le front de réaction se déplace à l'intérieur des parties solides entre deux pores dans la direction radiale. Ainsi, de même que pour le modèle à cœur rétrécissant, il faut prendre en compte la diffusion du gaz dans la couche de cendres. Le développement du front, après un certain temps de réaction, laisse un réactif solide avec une forme conique représenté sur la Figure G-3.

Les hypothèses du modèle des pores sont rassemblées dans le Tableau G-6.

Tableau G-6 : Hypothèses du modèle des pores

Hypothèses
La résistance due au transfert de matière dans la phase gaz est négligeable
La porosité du solide est considérée comme semi infinie avec un mouvement unidirectionnel à l'échelle macroscopique de la zone de réaction
La réaction chimique hétérogène envisagée est considérée comme du 1 ^{er} ordre et irréversible
Le système est isotherme
La structure initiale est maintenue et n'est pas affectée par la progression de la réaction
La diffusion dans les pores est unidirectionnelle, il n'y a donc pas de gradient de concentration radial à l'intérieur des pores
La diffusion dans la couche de cendres est purement radiale

- Mise en équations :

Avec les conditions aux limites [G-12] et [G-13] l'expression [G-11] décrit le profil de concentration le long des pores à un moment donné pour une fonction donnée $R(y)$

$$D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial y^2} - \frac{\beta \cdot 2D \cdot C_p(y)}{R_p^2 \left[\frac{D}{R(y) \cdot k} + \ln \frac{R(y)}{R_p} \right]} = 0 \quad [G-11]$$

$$\text{à } y = 0 : C_p = C_0 \quad [G-12]$$

$$\text{à } y \rightarrow \infty : C_p \rightarrow 0 \quad [G-13]$$

$R(y)$ en fonction du temps est donné par l'équation [G-14] avec les conditions initiales [G-15] et [G-16] :

$$\frac{dR(y)}{dt} = \frac{k \cdot C_p(y)}{\rho \left[1 + \frac{R(y) \cdot k}{D} \ln \left(\frac{R(y)}{R_p} \right) \right]} \quad [G-14]$$

$$\text{à } t = 0 : R(y) = R_p \quad [G-15]$$

$$C_p = C_0 \exp \left[- \sqrt{\frac{2k}{D_p \cdot R_p}} \cdot y \right] \quad [G-16]$$

G.2.4. Modèle des grains [SZE1970], [FRO1979]

Le solide est considéré comme poreux et il est représenté par un ensemble de particules denses non poreuses qui réagissent selon le modèle à cœur rétrécissant. Les particules sont de taille uniforme. Elles forment des rangées horizontales à égale distance.

Le gaz diffuse de façon homogène à travers les interstices pour réagir avec les particules. Il est supposé que les cavités sont parfaitement mélangées et qu'une même rangée de particules est en contact avec du gaz de même composition. Ainsi, un gradient de particule s'installe : les particules les plus proches de la surface du solide réagissent les premières et présentent donc une couche de cendres plus épaisse.

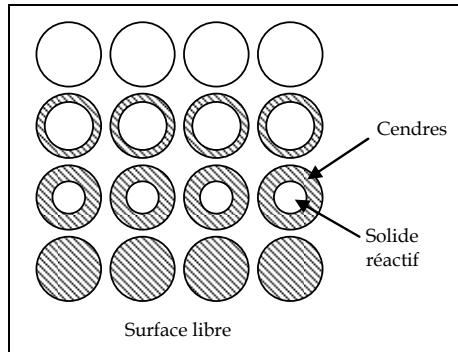


Figure G-4 : Développement de la zone de cendres

Les hypothèses selon Evans [EVA1974] sont données dans le Tableau G-7.

Tableau G-7 : Hypothèses du modèle des grains

Hypothèses
État quasi stationnaire pour le gaz dans la particule
Résistance due au transfert de matière externe négligeable
Diffusion du gaz équimolaire ou concentration des gaz faible
Système isotherme
Structure du solide uniforme et inchangé par la réaction
Diffusion des gaz réactifs dans la couche de cendres des grains non limitante

- Mise en équations

L'ensemble des équations suivantes avec les conditions aux limites et l'initialisation donne la résolution du problème.

Vitesse de disparition du produit solide de la ligne i qui voit un gaz de composition C'_i

$$-\frac{dR'_i}{dt} = \frac{C'_{pi}(y)}{\rho \left[\frac{R'_i}{D} - \frac{R'^2_i}{DR_s} + \frac{1}{k} \right]} \quad [G-17]$$

$$\text{Pour } 0 \leq R'_i \leq R_s \quad [G-18]$$

$$\text{à } t = 0 : R'_i = R_s \quad [G-19]$$

Bilan matière sur le réactif :

$$D' \frac{\partial^2 C'_p}{\partial y^2} = \frac{3R'(y)(1-S_g)DC'_p(y)}{R_s^3 \left[1 - \frac{R'(y)}{R_s} + \frac{D}{R'(y)k} \right]} \quad [G-20]$$

$$\text{à } y = 0 : C'_p = C_0 \quad [G-21]$$

$$\text{à } y \rightarrow \infty : C'_p \rightarrow 0 \quad [G-22]$$

G.2.5. Modèles à zone réactionnelle

Ces modèles sont nombreux et selon les auteurs, font intervenir 2 ou 3 étapes.

- Principe

Dans ce modèle, contrairement à celui du modèle à cœur rétrécissant, le gaz peut diffuser à l'intérieur du solide réactif pour créer un gradient de concentration de gaz. Ainsi, la réaction se passe dans un volume, de taille régulière ou de taille variable selon le modèle. De même que pour le modèle à cœur rétrécissant, la réaction laisse place à une couche de cendres entourant le cœur de solide réactif.

On citera ici deux modèles :

- Le modèle de Gupta [GUP2004] :

Ce modèle considère 2 étapes :

1. la particule ne présente qu'une seule zone, la zone réactionnelle où se déroule la réaction
2. une seconde zone apparaît correspondant à la couche de cendres dans laquelle il y a diffusion des gaz.

Les hypothèses utilisées par Gupta [GUP2004] sont énumérées dans le Tableau G-7.

Tableau G-8 : Hypothèses du modèle à zone réactionnelle

Hypothèses
le modèle s'applique à une seule réaction irréversible dont la cinétique suit une loi puissance
la particule est isotherme et de taille constante
la diffusion est équimolaire : le nombre de moles de gaz produit est identique au nombre de moles de gaz ayant réagi
les propriétés thermophysiques sont constantes
l'état est quasi stationnaire

- Le modèle de Mantri [MAN1976] qui utilise 3 étapes :

Ce modèle fait intervenir 3 étapes schématisées sur la Figure G-5 :

1. la réaction se passe à la surface du solide et la zone réactionnelle s'agrandit pour atteindre une taille maximale déterminée par les caractéristiques du solide et du gaz.
2. la zone réactionnelle garde la même épaisseur et se déplace vers l'intérieur jusqu'à atteindre le centre du solide en laissant derrière elle une couche de cendres.
3. la zone réactionnelle se rétracte jusqu'à la fin de la réaction, le solide ne laissant que des cendres.

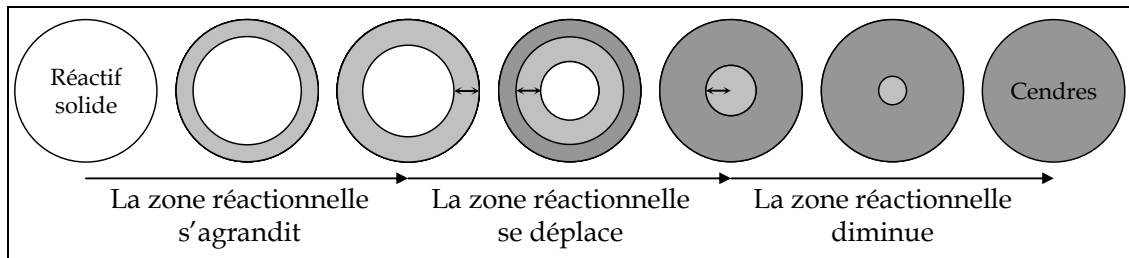


Figure G-5 : Schéma correspondant au modèle à zone réactionnelle

Le modèle à cœur rétrécissant peut être une limite à ces modèles, c'est-à-dire lorsque la diffusion est beaucoup plus lente que la réaction.

G.2.6. Modèle homogène, à conversion uniforme [VIL1993]

- Principe

Dans ce modèle, le front de réaction est diffus ou n'existe pas. Le réactif gazeux diffuse librement dans la particule solide. Dans ce cas, la conversion se fait en totalité et à chaque instant t et la composition du gaz est uniforme dans la particule.

- Mise en équations

La vitesse de conversion est alors donnée par l'expression suivante avec k le coefficient cinétique rapporté au volume du solide :

$$r_v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot k \cdot C_A^n \quad [G-23]$$

G.2.7. Modèle de la catalyse modifié [MAR2003]

- Principe

Ce modèle s'applique à des produits ayant une aire spécifique élevée. Le modèle de base est celui de la catalyse hétérogène qui est étendu à une réaction solide/gaz et ainsi à la consommation du solide au cours de la réaction.

Les hypothèses de ce modèle sont citées dans le Tableau G-9.

Tableau G-9 : Hypothèses du modèle de la catalyse modifiée

Hypothèses
Le grain est supposé sphérique et poreux
La phase gazeuse est supposée idéale
Les grains sont considérés comme isothermes

Dans ce modèle, il existe deux régimes possibles schématisés sur la Figure G-6 :

- Le régime chimique pour une réaction lente
- Le régime diffusionnel pour lequel se crée un front de diffusion

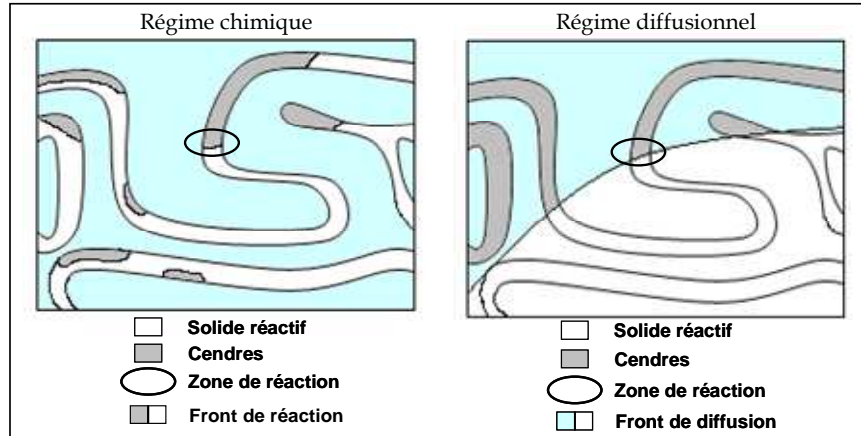


Figure G-6 : Schéma du modèle de la catalyse modifié

- Mise en équations

- Le régime chimique :

La vitesse apparente de réaction est calculée par l'expression [G-24] dans laquelle X est le taux de conversion du solide B et le facteur (1-X) représente la probabilité pour le réactif de rencontrer le solide.

$$r = k \cdot C_B^n \cdot (1 - X) \quad [G-24]$$

- Le régime diffusionnel :

La vitesse de la réaction apparente prend en compte les deux phénomènes et s'écrit selon l'expression [G-25] en posant l'hypothèse que la concentration en réactif gaz est nulle au centre du grain.

$$r_{app} = \sqrt{\frac{2}{n+1} \frac{k \cdot D_e}{L^2} \cdot C_B^{\frac{n+1}{2}}} \quad [G-25]$$

G.2.8. « Random Pore Model » : RPM

Ce dernier modèle a été développé par Bhatia et al. [BHA1980] et est utilisé dans l'étude de Paviet [PAV2007] sur la gazéification de résidu carboné de différents matériaux (bois plastic...).

- Principe

Ce modèle est basé sur le principe selon lequel la réactivité du résidu change au cours du temps. En effet, comme Mermoud explique dans [MER2006-1], dans un premier temps, la surface réactive augmente avec la conversion du résidu carboné par accroissement des pores puis les pores se rejoignent et se chevauchent (cf. Figure G-7) et ainsi des parois disparaissent et la surface réactive diminue.

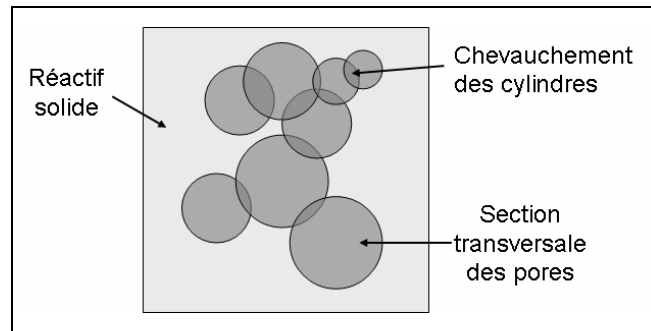


Figure G-7 : Schématisation du chevauchement des pores

- Hypothèses

Les hypothèses de ce modèle sont résumées dans le Tableau G-10.

Tableau G-10 : Hypothèses du modèle RPM

Hypothèses
La conversion est limitée par la vitesse des réactions : régime chimique
Il n'y a pas de distinction entre les macro et les micro pores
Le solide ne montre pas de pores fermés
La surface des pores évolue dans le temps
La phase gazeuse est supposée idéale
Les grains sont considérés comme isothermes

- Mise en équation :

L'évolution de la conversion est donnée par l'expression [G-26].

$$\frac{d(X)}{dt} = \frac{k \cdot S_0}{(1 - \varepsilon_0)} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad [G-26]$$

$$r = \frac{k \cdot S_0}{(1 - \varepsilon_0)} \cdot \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad [G-27]$$

Cette expression fait intervenir un facteur de structure qui se calcule à l'aide de la structure initiale donné par l'expression [G-28].

$$\psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot L_{E0}}{S_{E0}^2} \quad [G-28]$$

Tableau G-11 : Paramètres du modèle RPM donné par Paviet [PAV2007] pour le bois

S_0 (m/g)	ψ	ε_0	E_a (kJ/mol)	k_0 (m/s)
2	5	0,86	204	2

G.2.9. Autres modèles

Des états de l'art sur les modèles utilisés dans le cadre de la gazéification du résidu carboné ou du charbon ont été faits par différents auteurs : citons Molina et al. [MOL1998], Liliedahl [LIL1997] et Mermoud [MER2006-1].

Ainsi, en plus des modèles précédemment cités, on peut y trouver :

- Le modèle de Johnson qui est basé sur le modèle à cœur rétrécissant mais qui utilise un facteur relatif à la réactivité du résidu carboné qui dépend de la nature du résidu carboné et du régime de chauffe subi.
- Le modèle de Dutta et Wen qui utilise un facteur représentant l'évolution de la porosité lors de la conversion du résidu carboné en introduisant un facteur correspondant au ratio surface disponible à chaque temps sur surface initiale.

G.2.10. Nomenclature

a	Surface externe de particules par unité de volume du lit	$m^2.m^{-3}$
A	Facteur pré-exponentiel	variable
A	Section droite du réacteur	m
a_i	Ordre de la réaction par rapport au composé i	-
$Bi_M = \frac{k_D \cdot L}{D_e}$	Critère de Biot Matière	-
$Bi_T = \frac{h \cdot L}{\lambda_e}$	Critère de Biot Thermique	-
C	Concentration molaire	$mol.m^{-3}$
C^g	Concentration du réactif au sein du solide	$mol.m^{-3}$
c_p	Capacité calorifique massique du fluide	$J.K^{-1}.kg^{-1}$
C^s	Concentration du réactif au sein du solide	$mol.m^{-3}$
D_e	Diffusivité effective	$m^2.s^{-1}$
D_{RC}	Diamètre d'un grain de résidu carboné	mm
d_p	Diamètre de particule	m
d_t	Diamètre du tube	m
E_a	Énergie d'activation	$kJ.mol^{-1}$
f	Facteur de frottement	
f_e	Fraction de résistance externe	-
G_j	Flux gazeux sortant de la tranche j	$mol.s^{-1}$
$G_{i,j}$	Flux gazeux du composé i sortant de la tranche j	$mol.s^{-1}$
h	Coefficient d'échange thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
$h^G(T)$	Enthalpie molaire de la phase gazeuse à la température t	$J.mol^{-1}$
k	Constante de vitesse de réaction	
k_{app}	Constante de vitesse de réaction apparente	
k_D	Coefficient de transfert de matière externe	$m.s^{-1}$
K_{eq}	Constante d'équilibre	-
L	Dimension caractéristique	m
L_{RC}	Longueur d'un grain de résidu carboné	mm
$L_{seringue}$	Longueur de la seringue	mm
m_{cata}	Masse de catalyseur	kg
m_k	Masse du constituant k	g
m_C^j	Masse de carbone dans le courant j	g
Δm_k	Perte de masse du constituant k	g

M_i	Masse molaire du composé i	g.mol^{-1}
n_k^i	Nombre de constituant k dans le constituant i	-
$n_{k,i}$	Nombre de constituant k dans le composé i	-
\dot{n}_i^j	Débit molaire du composé i pour le courant j	mol/h
\dot{n}_{gaz}	Débit molaire de l'ensemble des gaz incondensables	mol/h
n_{produits}	Nombre de composés gazeux produits dans les réactions solide/gaz	-
n_{rc}	Nombre de réactions contrôlées par la cinétique	-
n_{re}	Nombre de réactions équilibrées	-
n_{reactifs}	Nombre de composés gazeux réactifs dans les réactions solide/gaz	-
n_{rc}	Nombre de réactions contrôlées par la cinétique	-
n_{rs}	Nombre de réactions solide/gaz	-
n_s	Nombre de solide	-
n_g	Nombre de composé gazeux	-
N_j^i	Flux de matière du composé gazeux i pour la tranche j	mol.s^{-1}
P	Pression	atm
P_i	Pression partielle du composé i	bar
P_V^{sat}	Pression de vapeur saturant	Pa
Q	Débit volumique de gaz en entrée	l/h
\bar{r}	Vitesse moyenne apparente rapportée à l'unité de volume du grain	$\text{mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
r	Vitesse de réaction	mol.s^{-1}
r_{seringue}	Rayon de la seringue	mm
R0	Rayon du grain initial	m
R	Rayon du grain	m
R_p	Rayon d'un pore	m
S_S	Surface de contact avec le solide	m^2
S_p	Surface de contact avec la paroi	m^2
t	Temps	s
T_{ext}	Température à l'extérieur du tube	K
T_{four}	Température du four	K
T^g	Température du gaz	K
T_{lit}	Température du lit	K
T_p	Température de la paroi	K
T^s	Température du solide	K
u	Vitesse en fut vide du fluide	m.s^{-1}
U	Coefficient de transfert de chaleur global	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
U^G	Rétention molaire de la phase gaz	mol
U^S	Rétention molaire de la phase solide	mol
U_i^G	Rétention molaire du composé i en phase gazeuse	mol
U_i^S	Rétention molaire du composé i en phase solide	mol
v_m^S	Volume molaire pour le solide	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
v_m^G	Volume molaire de la phase gaz	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
V_R	Volume du réacteur	m^3
V	Volume du réacteur	m^3
X_i	Taux de dégradation du composé i	
x_i^j	Fraction molaire du composé i pour le courant j	-

y_i	Fraction molaire du gaz	-
z	Côte du réacteur	-
Lettres grecques		
Δz	Pas de discrétisation selon la hauteur z du réacteur	m
ε	Degré de vide du lit	-
v_k^g	Coefficient stoechiométrique totale des gaz pour la réaction k	-
v_k^s	Coefficient stoechiométrique totale des gaz pour la réaction k	-
v_i^k	Coefficient stoechiométrique du composé i dans la réaction k	-
φ'_s	Module de Weisz	-
ρ_i	Masse volumique du solide i	g.m^{-3}
τ	Temps de séjour	s
τ_w	Temps de passage modifié	$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}$
ΔH	Enthalpie de réaction	J
Δt	Pas de temps	s
ξ	Avancement de la réaction	mol
$\xi_{e, re}$	Avancement pour la réaction équilibrée « re »	mol
$\xi_{c, rc}$	Avancement pour la réaction contrôlée par la cinétique « rc »	mol
$\xi_{s, rs}$	Avancement pour la réaction solide/gaz « rs »	mol
Indices		
0	État initial	
G	Goudrons	
gaz	Ensemble des Gaz incondensables	
i	Constituant ou composé	
j	Courant	
mesuré	Donnée mesurée expérimentalement	
calculé	Donnée calculée	
re	Indice associé aux réactions équilibrées	-
rc	Indice associé aux réactions contrôlées par la cinétique	-
rs	Indice associé aux réactions solide/gaz	-
Exposants		
entrée	Propriétés en entrée de réacteur	
sortie	Propriétés en sortie de réacteur	
G	Relatif à la phase gaz	
a	Ordre de réaction	
S	Relatif à la phase solide	

Annexe H. MICROGC

H.1. Principe

Le principe d'une chromatographie en phase gazeuse est le suivant : le mélange à analyser est entraîné par un gaz porteur (dans notre cas Argon et Hélium) dans une colonne à l'aide d'un module d'injection. Cette colonne comporte une phase stationnaire ayant plus ou moins tendance à retenir les espèces circulant au sein de la colonne ce qui permet de séparer les différents composés qui sont ensuite détectés par le module de détection.

H.2. Caractéristiques

Pour l'appareil utilisé, le système chromatographique est constitué :

- de deux bouteilles de gaz vecteur (argon et hélium), équipées de mano-détendeurs. La pression des gaz vecteurs doit être de 500 ± 10 kPa et les gaz doivent être d'une pureté minimale de 99,995 %, secs et exempts de particules.
- du microGC
- d'un ordinateur équipé du logiciel de commande CP-Maître Elite

Le chromatographe est constitué :

- d'une commande électronique de contrôle de gaz qui permet de faire circuler le gaz sous une pression constante et programmée et assure ainsi un débit continu ;
- d'un injecteur avec une boucle d'injection de 10 μ l ;
- de colonnes qui sont installées directement à l'usine, ces colonnes peuvent être chauffées à 180°C. Dans notre cas, deux canaux sont utilisés :
- La voie 1 dont le gaz vecteur est l'argon, contient deux colonnes en série et peut fonctionner en backflush. La première colonne Molsieve 5 Å qui est une colonne capillaire à phase tamis moléculaire. Cette colonne permet une séparation entre le CO₂ avec les autres gaz contenus dans l'échantillon à analyser ; la seconde colonne est un tamis moléculaire dont la température maximale est 180°C qui permet de séparer les gaz permanents dans l'ordre de sortie suivant : H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.
- La voie 2 dont le gaz vecteur est l'hélium contient une colonne Hayesep A (polymères poreux : divinylbenzene) (température maximale 160°C qui permet de séparer dans l'ordre suivant : le pic

de composite correspond à un ensemble de composés tels que N_2 , H_2 puis le CH_4 , CO_2 puis les hydrocarbures tel que C_3H_8 .

- d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) qui est un détecteur qui utilise la différence de conductibilité de chaque composant.

Annexe I. ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP

Tableau I-1 : Résultats des analyses GC/MS des échantillons des essais G₁ à G₉

Date de l'essai	goudron		température	Nomenclature (IUPAC)	CAS	SPA	SPME	pot 1	pot 3				
08/03/2007	indène	14 211	1000	Cyclohexanone	108-94-1			2 995 274					
				1-Tetradecene	1120-36-1				13 753 612				
				Naphthalene	91-20-3				1 141 331 114				
15/03/2007	1-tétradécène	8 455	1000	Cyclohexanone	108-94-1			4 784 726					
15/03/2007	naphtalène		1000	Cyclohexanone	108-94-1			4 898 281					
				Butylated Hydroxytoluene	128-37-0			446 803					
20/03/2007	toluène	17 850	1000	Benzonitrile	100-47-0			378 016					
				Cyclohexanone	108-94-1			2 389 046					
				Phenol	108-95-2			1 573 065					
				Phosphoric acid, triphenyl ester	115-86-6				35 246 090				
				2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4				3 880 783				
				Benzofuran	271-89-6			1 929 650					
				Benzene, (1-methyldodecyl)-	4534-53-6				22 872 810				
				Cyclopentasiloxane, decamethyl-	541-02-6			2 098 811					
				3-Hydroxy-2-methylglutaric acid di	56652-39-2				4 539 046				
				Pentadecane	629-62-9			815 598					
				Naphthalene	91-20-3			2 995 101	680 048				
				Biphenyl	92-52-4			3 272 509	3 209 957				
23/03/2007	1-tétradécène	8 455	1000	2-Propanol, 1-methoxy-	107-98-2	244 809 860							
				Toluene	108-88-3	10 226 238							
				1-Tetradecene	1120-36-1	25 074 537							
				1-Dodecene	112-41-4	3 130 751							
				1-Tetradecanol	112-72-1	1 619 310							
				Eicosane	112-95-8	8 613 354							
				1-Pentadecene	13360-61-7	73 831 435							
				Undecane, 4,8-dimethyl-	17301-33-6	2 882 762							
				Nonane, 2,6-dimethyl-	17302-28-2	11 569 870							
				2,4-Dimethyl-1-heptene	19549-87-2	19 813 959							
				Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	12 987 087							
				Pentadecane	629-62-9	24 368 106							
				Docosane	629-97-0	6 807 482							
				Amylene Hydrate	75-85-4	22 145 677							
				3-Buten-1-ol, 3-methyl-	763-32-6	1 690 545							
				Dibutyl phthalate	84-74-2	39 588 732							
				Naphthalene	91-20-3	91 305 776							
				23/03/2007	n-pentadécane	7 822	1000	2-Propanol, 1-methoxy-	107-98-2	244 034 606			
								Toluene	108-88-3	33 871 104			
1-Tetradecene	1120-36-1	272 340 405											
1-Dodecene	112-41-4	3 064 611											
Nonane, 4-methyl-	17301-94-9	691 455											
Nonane, 2,6-dimethyl-	17302-28-2	19 317 736											
2,4-Dimethyl-1-heptene	19549-87-2	26 754 990											
Tridecane, 7-methylene-	19780-80-4	4 799 937											
2-Butyl-1-decene	21962	6 335 534											
Decane, 4-methylene-	24949-41-5	2 224 489											
Cyclotetradecane	295-17-0	106 028 984											
Cyclopropane, 1-methyl-2-octyl-	37617-26-8	2 194 084											
Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	3891-98-3	1 814 608											
Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	13 529 374											
Hexadecane	544-76-3	1 409 709											
Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	10 067 609											
Decane, 2,3,8-trimethyl-	62238-14-6	2 147 807											
Pentadecane	629-62-9	72 667 770											
1-Hexadecene	629-73-2	1 697 264											
Amylene Hydrate	75-85-4	13 994 086											
3-Buten-1-ol, 3-methyl-	763-32-6	3 325 697											
Dibutyl phthalate	84-74-2	32 551 497											
Naphthalene	91-20-3	386 603 281											
Benzo[b]thiophene	95-15-8	10 523 444											
28/03/2007	naphtalène		1000					Cyclopropanenonanoic acid, 2-[(2-b	10152-69-9	36 139 426			
								1-Tetradecene	1120-36-1	25 703 396			
								Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	80 192 498			
								Di-n-octyl phthalate	117-84-0	29 048 701			
								Pyrene	129-00-0		171 868 172		
								Phthalic acid, diisooctyl ester	1330-91-2	50 904 818			
				Fluoranthene	206-44-0		191 069 269						
				1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisoo	27554-26-3	83 795 102							
				Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	91 095 213							

ANNEXE I : ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP

Date de l'essai	goudron		température	Nomenclature (IUPAC)	CAS	SPA	SPME	pot 1	pot 3
13/04/2007	1-tétradécène	8 455	400	Benzol[a]pyrène	50-32-8	3 371 290			
				1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro	603-11-2	30 182 239			
				Naphthalene, 2-phenyl-	612-94-2		125 112 266		
				9,10-Anthracenedione	84-65-1		21 059 987		
				Naphthalene	91-20-3	8 193 594			
				Cyclohexanone	108-94-1			11 643 677	32 209 849
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			24 604 506	59 655 546
				1-Tetradecene	1120-36-1		6 402 579 676	332 840 864	63 094 940
				Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	112-34-5			6 468 013	
				1-Dodecene	112-41-4		100 918 683	105 549 826	
				1-Dodecanol	112-53-8				56 398 085
				1-Pentadecene	13360-61-7			306 113 926	
				Tridecane, 7-methylene-	19780-80-4		111 681 544		
18/04/2007	naphthalène	7 822	1000	Cyclopropanenonanoic acid, 2-[(2-b	10152-69-9	5 618 276	20 611 045	13 305 748	16 692 282
				Cyclohexanone	108-94-1			12 263 300	
				1-Tetradecene	1120-36-1	25 575 014	1 424 479 503		
				Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	45 309 970		38 684 338	15 140 301
				Di-n-octyl phthalate	117-84-0	17 580 092			
				Anthracene	120-12-7		25 571 238		
				Butylated Hydroxytoluene	128-37-0		33 427 472	7 871 594	
				Tridecane, 3-methylene-	19780-34-8		37 132 490		
				Tridecane, 7-methylene-	19780-80-4		12 713 115		
				2-Butyl-1-decene	21962		26 126 124		
				1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisoc	27554-26-3	9 108 120		6 580 632	
				Cyclododecane	294-62-2				
				7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6		49 951 768		
18/04/2007	n-pentadécane	7 822	1000	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	31 612 522			
				3-Tetradecene, (Z)-	41446-67-7		111 573 377		
				1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro	603-11-2	26 761 310	39 167 910		32 203 629
				Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	5 419 051			
				Pentadecane	629-62-9	26 864 739	14 296 906		
				Naphthalene	91-20-3	7 789 734			
				Cyclopropanenonanoic acid, 2-[(2-b	10152-69-9	38 702 949	31 741 407		
				Cyclohexanone	108-94-1			3 671 659	6 287 468
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			2 352 161	2 915 960
				1-Tetradecene	1120-36-1		5 303 498 186		
				1-Dodecene	112-41-4		43 198 072		
				Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	103 371 466	27 871 759		
				Di-n-octyl phthalate	117-84-0	34 625 549			
Phthalic acid, diisooctyl ester	1330-91-2	8 897 831	27 033 761						
Tridecane, 7-methylene-	19780-80-4		87 080 149						
1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisoc	27554-26-3	43 371 992							
3-Hexadecene, (Z)-	34303-81-6	26 084 695							
Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	80 510 154							
5-Tetradecene, (E)-	41446-66-6		415 009 502						
Benzene, (1-methyldodecyl)-	4534-53-6		31 998 717						
1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro	603-11-2	26 426 590							
Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	8 208 267							
1-Hexadecene	629-73-2		16 454 279						
3-Buten-1-ol, 3-methyl-	763-32-6	3 079 717							
Naphthalene	91-20-3	8 157 525							
20/04/2007	phénol	7 822	1000	Cyclohexanone	108-94-1			3 417 172	6 287 468
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0				2 915 960
				1-Tetradecene	1120-36-1	29 053 012	649 198 552		
				Undecane, 4,6-dimethyl-	17312-82-2	9 162 868			
				2-Methyl-N-1-tridecene	18094-01-4		11 077 557		
				2,4-Dimethyl-1-heptene	19549-87-2	16 570 139			
				Tridecane, 3-methylene-	19780-34-8		18 166 955		
				Tridecane, 7-methylene-	19780-80-4		4 996 664		
				Benzene, octyl-	2189-60-8		8 230 116		
				Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	9 836 744			
				5-Tetradecene, (E)-	41446-66-6		82 352 422		
				n-Tetradecane	629-59-4	7 487 086			
				Pentadecane	629-62-9	10 378 967	37 858 232		
Dibutyl phthalate	84-74-2	49 454 595							
Fluorene	86-73-7		3 912 061						
Naphthalene	91-20-3	8 129 178	24 907 747						
Biphenyl	92-52-4		6 721 840						
24/04/2007	solution mère	7 822	400	Cyclohexanone	108-94-1			-8 793 314	
				Octane	111-65-9		40 791 383		
				Nonane	111-84-2		132 913 032		
				Undecane	1120-21-4		361 599 148	34 639 877	
				1-Tetradecene	1120-36-1		1 409 971 053		
				Dodecane	112-40-3		318 635 048		
				1-Dodecanol	112-53-8		20 132 400		
				1-Octadecene	112-88-9		22 124 515		
				Decane	124-18-5		175 677 657	54 113 020	
				1-Pentadecene	13360-61-7		2 240 766 687		
				1,1'-Bicyclopentyl	1636-39-1		19 601 869		
				1,13-Tetradecadiene	21964-49-8		51 127 089		
				1-Tridecene	2437-56-1		782 327 432		
7-Hexadecene, (Z)-	35507-09-6		420 074 090						
5-Tetradecene, (E)-	41446-66-6		134 601 053						

ANNEXE I : ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP

Date de l'essai	goudron		température	Nomenclature (IUPAC)	CAS	SPA	SPME	pot 1	pot 3
	1hexadécène	6,54		Benzothiazole, 2-(methylthio)-	615-22-5		26 625 984		
	1 heptadécène	6,55		Tridecane	629-50-5		825 517 817		
				1-Hexadecene	629-73-2		2 018 249 998		
				1-Heptadecene	6765-39-5		2 754 808 856		
				5-Octadecene, (E)-	7206-21-5		184 928 736		
03/05/2007	benzène	benzène	1000	Amylene Hydrate	75-85-4	3 290 315			
				Cyclohexanone	108-94-1			10 124 870	10 666 681
				1-Tetradecene	1120-36-1		4 695 564		
				Butylated Hydroxytoluene	128-37-0		5 983 609		
				1-Pentadecene	13360-61-7		2 367 523		
				8-Heptadécène	2579-04-6		4 553 427		
				Benzene, (1-methylundecyl)-	2719-61-1		2 685 778		
				Benzenesulfonamide, N-butyl-	3622-84-2		3 886 350		
				Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-	4130-42-1	9 640 224			
				Benzene, (1-pentyldecyl)-	4534-49-0		2 934 935		
				Benzene, (1-propyldecyl)-	4534-51-4		2 903 730		
				Hexadecane	544-76-3		5 950 944		
				Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	12 002 651			
				Pentadecane	629-62-9		6 897 322		
				1-Hexadecene	629-73-2		6 145 086		
Heptadecane	629-78-7		22 372 326						
1-Heptadecene	6765-39-5		9 406 732						
Phenanthrene	85-01-8		3 772 636						
01/06/2007	1-tétradécène	8 455	800	Cyclohexanone	108-94-1				4 573 728
				Naphthalene, 1-ethyl-	1127-76-0		14 699 427		
				Acenaphthylene	208-96-8		29 464 385		
				Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	766-97-2		6 795 693		
				Acenaphthene	83-32-9		62 482 713		
				Phenanthrene	85-01-8		65 257 898		
				Fluorene	86-73-7		18 221 106		
				Naphthalene	91-20-3	7 591 238	209 951 235		
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6		38 123 866		
				Biphenyl	92-52-4		25 011 446		
				Styrene	100-42-5			2 077 545	
				Toluene	108-88-3	12 186 907	35 521 972		
Cyclohexanone	108-94-1			5 316 085	3 584 565				
Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0				345 903				
1-Tetradecene	1120-36-1		3 648 203						
Dodecane	112-40-3	3 377 081							
1,2-Benzenedicarboxylic acid	117-82-8			2 181 599					
2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	13475-82-6		6 203 496						
Acenaphthylene	208-96-8		3 338 485						
4-Phenylcosane	2400-03-5		5 660 592						
Benzene, (1-pentyldecyl)-	4534-49-0		7 480 939						
n-Tetradecane	629-59-4	3 874 872							
Pentadecane	629-62-9		4 185 990						
n-Hexatriacontane	630-06-8	2 924 308							
Naphthalene, 2-ethenyl-	827-54-3		5 905 548						
Phenanthrene	85-01-8		124 868 890						
Fluorene	86-73-7		6 169 594						
Naphthalene	91-20-3	9 436 797	60 610 337	5 394 333					
Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	35 655 756							
01/06/2007	1-tétradécène	8 455	1050	Toluene	108-88-3	30 057 282	9 275 577		
				Cyclohexanone	108-94-1			6 748 454	4 428 482
				Dodecane	112-40-3	2 211 701			
				2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	13475-82-6		2 082 838		
				n-Tetradecane	629-59-4	3 391 112			
				Heptadecane	629-78-7	3 476 293			
				Amylene Hydrate	75-85-4	2 708 644			
				Naphthalene, 1-methyl-	90-12-0	27 472 480			
				Naphthalene	91-20-3	8 154 388	732 605		
				Ethylbenzene	100-41-4	11 213 749			
05/06/2007	1-tétradécène	8 455	800	Styrene	100-42-5	13 994 084			
				6H-Purine-6-thione, 3,7-dihydro-3-	1006-12-8			141 406	
				Benzene, 1,3-dimethyl-	108-38-3	3 636 134			
				Toluene	108-88-3	25 515 049			
				Cyclohexanone	108-94-1			7 878 245	4 010 392
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			2 092 694	268 367
				Dodecane	112-40-3	1 870 604			
				Naphthalene, 1-ethyl-	1127-76-0		499 810		
				Eicosane	112-95-8	5 904 693			
				Anthracene	120-12-7		2 069 538		
				3-Penten-2-one, 4-methyl-	141-79-7	545 890			
				2,4-Dimethyl-1-heptene	19549-87-2	314 758			
				Acenaphthylene	208-96-8	4 204 393	1 356 054		
				Benzene, [1-(2,4-cyclopentadien-1-	2320-32-3		513 003		
				Benzene, (1-methylundecyl)-	2719-61-1		1 060 540		
				Bicyclo[4,1,0]heptane, 7-(1-methyl	53282-47-6			285 887	
				Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	611-14-3	922 419			
				Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediol)	61141-97-7	470 419			
				1,3,5,7-Cyclooctatetraene	629-20-9	6 543 424		684 844	
				n-Tetradecane	629-59-4	3 461 405			
				Heptadecane	629-78-7	4 015 386	681 073		
				Benzene, 1-propenyl-	637-50-3			277 334	
				Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)	65051-83-4	705 366			
				1-Heptadecene	6765-39-5	2 634 765			
				5-Octadecene, (E)-	7206-21-5	4 006 578			
				Amylene Hydrate	75-85-4	4 260 465			
				Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	766-97-2	4 574 347			
				Benzene, [2-(methylsulfinyl)ethenyl	7715-00-6			468 216	
				Acenaphthene	83-32-9		6 279 435		
				Phenanthrene	85-01-8		35 296 862		
				Fluorene	86-73-7		3 039 355		

ANNEXE I : ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP

Date de l'essai	goudron		température	Nomenclature (IUPAC)	CAS	SPA	SPME	pot 1	pot 3				
05/06/2007	1-tétradécène	8 455	900	Naphthalene, 1-methyl-	90-12-0	31 050 008	593 856						
				Naphthalene	91-20-3	42 903 606	1 593 925	1 616 542					
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	19 941 821	324 501						
				Indene	95-13-6	3 809 188		1 487 021					
				Styrene	100-42-5	398 632							
				Dicyclohexylamine	101-83-7		4 591 735						
				Toluene	108-88-3	14 356 865	66 453 530						
				Cyclohexanone	108-94-1			7 645 594					
				Dodecane	112-40-3	2 209 216							
				Naphthalene, 1-ethyl-	1127-76-0		1 643 985						
				Eicosane	112-95-8		10 114 021						
				Decane	124-18-5	173 504							
				2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	13475-82-6		3 199 823						
				Undecane, 4,6-dimethyl-	17312-82-2	6 564 124							
				Acenaphthylene	208-96-8	5 458 179	3 593 512						
				1-Decanol, 2-ethyl-	21078-65-9		1 052 012						
				4-Phenylcosane	2400-03-5		1 394 799						
				Tridecanol	26248-42-0	1 323 563							
				Benzene, (1,1-dimethylethyl)methyl	27138-21-2		141 282						
				Benzene, (1-methylundecyl)-	2719-61-1	51 358 066							
				Cyclododecane	294-62-2		1 130 718						
				1-Hexadecanol	36653-82-4	4 850 087							
				Cyclopropane, 1-methyl-2-octyl-	37617-26-8	1 176 834							
				3-Heptene, 4-methyl-	4485-16-9		582 417						
				Benzene, (1-pentyl-octyl)-	4534-49-0		13 549 411						
				1,3,5,7-Cyclooctatetraene	629-20-9			2 176 047					
				Tridecane	629-50-5		7 997 848						
				n-Tetradecane	629-59-4	3 720 322							
				Pentadecane	629-62-9	3 946 679	2 368 469						
				Heptadecane	629-78-7		1 705 181						
				n-Nonadecane	629-92-5	1 688 640							
				Docosane	629-97-0	2 735 036							
				Pentacosane	629-99-2	4 565 955							
				1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	644-08-6		875 775						
				Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	694-87-1	249 067							
				Benzene	71-43-2	411 677							
				5-Eicosene, (E)-	74685-30-6	1 491 706							
				Amylene Hydrate	75-85-4	3 531 541							
				Acenaphthene	83-32-9		14 818 268						
				Phenanthrene	85-01-8		112 051 227						
				Fluorene	86-73-7		4 961 953						
				Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-me	88-60-8		628 470						
				Naphthalene	91-20-3	29 853 159	222 206 555	2 047 397					
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	28 432 903	4 049 891						
				Biphenyl	92-52-4		28 003 822						
				2-Benzothiazolinone	934-34-9		10 814 427						
				Benzothiazole	95-16-9		952 212						
Acetophenone	98-86-2		566 809										
05/06/2007	1-tétradécène	8 455	1050	Styrene	100-42-5	164 060							
				2-Pentene, 2,3-dimethyl-	10574-37-5	156 330							
				Cyclooctanone, oxime	1074-51-7			101 302					
				Toluene	108-88-3	10 106 683	17 847 113						
				Cyclohexanone	108-94-1			5 875 459	3 123 785				
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			637 779					
				Dodecane	112-40-3	3 689 749							
				1-Chlorododecane	112-52-7		536 005						
				1-Dodecanol	112-53-8	2 434 012							
				Anthracene	120-12-7		4 506 247						
				Decane	124-18-5		1 199 675						
				2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	13475-82-6		1 183 222						
				2-Propanol, 1-ethoxy-	1569-02-4			-694 207					
				Undecane, 4,6-dimethyl-	17312-82-2	690 481							
				9H-Fluorene-9-carboxylic acid	1989-33-9		1 563 007						
				Acenaphthylene	208-96-8	2 446 991	212 972						
				Benzene, (1-pentyl-octyl)-	4534-49-0		11 172 295						
				Benzene, (1-propyl-octyl)-	4536-86-1		8 012 430						
				Hexadecane, 1,1-bis(dodecyloxy)-	56554-64-4			130 252					
				n-Octadecane	593-45-3		4 376 382						
				Dodecane, 4-methyl-	6117-97-1	494 032							
				n-Tetradecane	629-59-4	4 894 037							
				Heptadecane	629-78-7	5 530 356							
				Docosane	629-97-0	4 370 039							
				n-Hexatriacontane	630-06-8		5 191 539						
				1-Heptadecene	6765-39-5		4 280 925						
				Benzene	71-43-2	168 461							
				5-Octadecene, (E)-	7206-21-5		774 195						
				9-Octadecene, (E)-	7206-25-9		1 113 422						
				9-Eicosene, (E)-	74685-29-3	1 671 575							
				3-Buten-1-ol, 3-methyl-	763-32-6	247 516							
				Acenaphthene	83-32-9		1 321 596						
				Diethyl Phthalate	84-66-2		941 390						
				Phenanthrene	85-01-8		36 050 279						
				Naphthalene	91-20-3	3 343 219	1 631 618						
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	26 206 916							
				2-Benzothiazolinone	934-34-9		10 530 288						
				Benzothiazole	95-16-9		980 153						
				Acetophenone	98-86-2		607 890						
				20/06/2007	1-tétradécène	8 455	800	Styrene	100-42-5				7 993 599
								Cyclohexanone	108-94-1			4 019 175	3 538 626
								Dodecane	112-40-3	2 688 999			
								2-Propanol, 1-ethoxy-	1569-02-4				206 352
								Acenaphthylene	208-96-8		15 391 173		
				1H-Indene, 1-methylene-	2471-84-3			146 168	235 810				

ANNEXE I : ANALYSE GC/MS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS LORS DES ESSAIS DE STABILITÉ SUR LE MINI-RTGP

Date de l'essai	goudron		température	Nomenclature (IUPAC)	CAS	SPA	SPME	pot 1	pot 3
				Benzene, (1-methylundecyl)-	2719-61-1	29 296 553			
				Azulene	275-51-4			245 790	
				Cyclododecane	294-62-2		4 384 217		
				Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	611-14-3				393 223
				Pentadecane	629-62-9	2 686 865			
				Heptadecane	629-78-7	2 270 851			
				Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	766-97-2				392 881
				Acenaphthene	83-32-9		41 424 228		
				Phenanthrene	85-01-8		32 957 414		
				Fluorene	86-73-7		3 615 967		
				Naphthalene, 1-methyl-	90-12-0		15 655 265		
				Naphthalene	91-20-3	8 845 369	140 824 746	375 607	3 000 026
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	30 610 102	16 994 904		
				Biphenyl	92-52-4		18 116 928		
				Naphthalene, 2-ethyl-	939-27-5		7 084 427		
				Indene	95-13-6		7 036 631		
20/06/2007	1-tétradécène	8 455	900	Toluene	108-88-3	1 343 786			
				Cyclohexanone	108-94-1			5 834 290	
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			712 267	
				Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	112-34-5			379 326	
				Dodecane	112-40-3	2 464 718			
				Anthracene	120-12-7		50 929 480		
				2-Propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-	13429-07-7			249 708	
				2-Propanol, 1-(2-methoxy-1-methyl-	20324-32-7			173 679	
				Acenaphthylene	208-96-8	1 613 738			
				Benzene, (1-pentyl-octyl)-	4534-49-0		3 548 889		
				Dodecane, 4,6-dimethyl-	61141-72-8	1 168 753			
				Heptadecane	629-78-7	2 485 717			
				Heneicosane	629-94-7	1 693 374			
				9-Octadecene, (E)-	7206-25-9	2 468 893			
				Acenaphthene	83-32-9		1 872 140		
				Phenanthrene	85-01-8		2 655 694		
				Fluorene	86-73-7		1 638 345		
				Naphthalene, 1-methyl-	90-12-0	25 061 581			
				Naphthalene	91-20-3	14 379 445	29 971 032		
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	3 619 772			
				Biphenyl	92-52-4		2 589 786		
20/06/2007	1-tétradécène	8 455	1050	1-Hexanol, 2-ethyl-	104-76-7			492 470	
				Toluene	108-88-3	9 962 105			
				Cyclohexanone	108-94-1			9 385 807	
				Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	111-90-0			3 825 242	
				Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	112-34-5			4 223 138	
				Dodecane	112-40-3	1 066 570			
				1-Dodecene	112-41-4	1 139 043			
				Eicosane	112-95-8	2 007 374	893 500		
				Acenaphthylene	208-96-8	1 977 638			
				Cyclododecane	294-62-2		1 706 109		
				Tridecane	629-50-5	1 707 577			
				n-Tetradecane	629-59-4	3 258 628			
				Heptadecane	629-78-7	3 317 540	3 883 695		
				Benzene	71-43-2	720 365			
				5-Octadecene, (E)-	7206-21-5	622 444			
				Acenaphthene	83-32-9		1 059 725		
				Phenanthrene	85-01-8		30 529 483		
				Fluorene	86-73-7		1 923 707		
				Naphthalene	91-20-3	7 818 629	1 303 724	1 029 700	493 964
				Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	25 110 241		393 085	884 728

LISTE DES PUBLICATIONS

- Publications

F. Nozahic, M. Brothier, X.-M. Meyer, X. Joulia, C. Latge : Energy production from thermochemical treatment of biomass, Proceedings of World Bioenergy 2006, Conférence & exhibition on biomass for Energy, 30 mai au 1 juin, Jonkoping, Sweden, p 124-128

F. Nozahic, M. Brothier, X.-M. Meyer, X. Joulia, C. Latge : Characterization of the reactive system involved in the high temperature treatment of tar and gas coming from biomass pyrolysis, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 94 – 2007, ISBN 2-910239-68-3, Ed. SFGP, Paris, France (proceedings of 1st International Congress on Green Process Engineering, Toulouse, France, 2007).

- Rapport ADEME :

Analyse du traitement des gaz issus de la pyrolyse de biomasses : Modélisation de la phénoménologie générale en régime permanent et compréhension des mécanismes globaux de destruction des goudrons

- Planning de thèse

Rapport d'avancement des travaux n°1, juin 2005 : Caractérisation du système de traitement des gaz de pyrolyse

Rapport d'avancement des travaux n°2, décembre 2005 : Mises en place des dispositifs expérimentaux pour la compréhension du traitement des gaz issus de la pyrolyse de biomasses

Rapport d'avancement des travaux n°3, juin 2006 : Modèle du réacteur de traitement des gaz de pyrolyse

Rapport d'avancement des travaux n°4, décembre 2006 : Mise en place d'un dispositif expérimental : le tube haute température

Rapport d'avancement des travaux n°5, juin 2007 : Exploitation des résultats expérimentaux

- Notes techniques :

F. Nozahic: Modélisation de la pyrolyse de biomasse en four tournant

Note technique : DEN/DTN/STPA/LPC/2004/081

M. Brothier, P. Estubier, F. Rebollo, F. Nozahic : Étude de la conversion/purification de gaz de pyrolyse
Projet GASPAR – Volet 4 – Éléments d'interprétation et de synthèse des résultats

Note technique : DTN/STPA/LPC/2006/025

M. Brothier – P. Estubier – F. Rebollo – F. Nozahic : Étude de la conversion/purification de gaz issus de la pyrolyse de biomasse Projet GASPAR - Volet 4 - Résultats des campagnes d'essais

Note technique : DEN/DTN/STPA/LPC/2006/004

F. Nozahic, P. Estubier: Mode opératoire du chromatographe Varian CP4900,

Note technique : DEN/DTN/STPA/LPC/2007/xx

PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE PAR INTERACTIONS À HAUTE TEMPÉRATURE DU GAZ, DES GOUDRONS ET DU RÉSIDU CARBONÉ ISSU DE LA PYROLYSE DE BIOMASSES

Cette thèse vise à comprendre et modéliser les mécanismes mis en jeu dans un réacteur de traitement de gaz de pyrolyse (RTGP) de biomasses sur un lit fixe constitué du résidu carboné. L'objectif est de produire un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) ayant une teneur en goudrons inférieure à $0,1 \text{ mg/Nm}^3$. Au niveau conceptuel le système matériel a été caractérisé et un schéma réactionnel simplifié a été identifié à l'aide de composés modèles sélectionnés pour être représentatifs des goudrons en terme de réactivité, révélateurs des mécanismes réactionnels et traceurs en entrée et sortie du RTGP. Un dispositif expérimental à échelle réduite, mini-RTGP, a été développé et les méthodes et protocoles d'analyse mis au point. Des expériences ont été menées afin de comprendre les mécanismes de dégradation du méthane et des composés modèles et de gazéification du résidu carboné ainsi que d'apporter des informations préliminaires sur les cinétiques. Un modèle du RTGP a également été développé.

Mots-clés : Gazéification de résidu carboné ; Biomasse ; Élimination de goudrons ; Traitement haute température ; Gaz de synthèse

SYNGAS PRODUCTION BY INTERACTIONS AT HIGH TEMPERATURE OF GASES, TAR AND CHAR FROM PYROLYSIS OF BIOMASSES

This thesis aims to understand and model the mechanisms involved in a pyrolysis gas treatment reactor (PGTR) from biomasses on a fixed bed of char. The aim is to produce a synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) with a tar below 0.1 mg/Nm^3 . At the conceptual level, the material system has been characterized, and a simplified network of reactions has been identified with model compounds selected to be representative of tar in terms of reactivity, indicative of the reaction mechanisms and tracers of input and output of PGTR. An experimental small-scale pilot, mini-PGTR, with methods and analysis protocols were developed. Experiments were carried out to understand the mechanisms of degradation of methane and of the model compounds and of char gasification and to provide preliminary information on the kinetics. A model of PGTR has also been developed.

Key-words : Char gasification ; Biomass ; Tar elimination ; High temperature treatment ; Syngas
