

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	16
A. INTRODUCTION	17
B. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	19
I. Définition de la biomasse et des différentes filières de valorisation	19
II. Intérêt de la biomasse vis à vis de l'augmentation de l'effet de serre	21
III. Analyse quantitative de la ressource en biomasses	22
1. Part de la biomasse dans le bilan énergétique mondial et français	22
1.1. Bilan énergétique mondial.....	22
1.2. Bilan énergétique français.....	23
2. Potentiel et coût des biomasses	24
2.1. Potentiel des ressources mondiales en biomasses	24
2.2. Potentiel des ressources françaises en biomasse.....	24
2.3. Coût des différents types de biomasses	26
IV. Analyse des procédés de gazéification de la biomasse	27
1. Introduction sur les principaux mécanismes mis en jeu.....	27
2. Procédés de gazéification	28
2.1. Lits fixes	28
2.2. Lits fluidisés	29
2.2.1. Principaux types de lits fluidisés	29
2.2.2. Optimisation des conditions de pyrolyse/gazéification en lit fluidisé.....	31
2.3. Lit entraîné.....	32
2.4. Analyse comparative des procédés de gazéification	33
2.5. Composition moyenne des gaz.....	36
2.6. Procédés les plus intéressants pour la production d'hydrogène.....	37
3. Epuration et valorisation des gaz.....	37
3.1. Techniques d'épuration des gaz.....	37
3.2. Spécifications requises pour les différentes filières de valorisation des gaz.....	38
3.3. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production d'électricité	39
3.4. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production d'hydrogène	40
3.5. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production de gaz naturel de substitution	41
4. Etude des possibilités de couplage Gaz Naturel/Gazéification.....	42
5. Avantages et inconvénients de la gazéification en comparaison de la combustion directe.....	44
6. Conclusion et perspectives.....	45
V. Mécanismes de la conversion thermochimique du bois	47
1. Introduction.....	47
2. Composition du bois.....	47
2.1. Structure anatomique d'une fibre de bois.....	48
2.2. Structure moléculaire de la cellulose	48
2.3. Structure moléculaire des hémicelluloses.....	48
2.4. Structure moléculaire de la lignine.....	50
2.5. Teneurs en lignine, cellulose, hémicelluloses et autres composés.....	51
2.6. Analyses élémentaires	51
2.7. Composition des cendres	52
3. Pyrolyse du bois	52
3.1. Définition d'une pyrolyse « rapide » ou « lente »	53
3.2. Répartition des produits en fonction des conditions de pyrolyse.....	55
3.3. Dégradation thermique du bois par pyrolyse lente.....	56
3.3.1. Mécanismes réactionnels de la dégradation thermique du bois	56
3.3.2. Composition des gaz en fonction de la vitesse de pyrolyse et de la température en pyrolyse lente	59
3.4. Dégradation thermique du bois par pyrolyse « rapide ».....	60
3.4.1. Influence de la température sur la composition des produits de pyrolyse « rapide »	60
3.4.2. Influence de la teneur en eau du bois sur les produits de pyrolyse rapide.....	61
3.4.3. Influence de la granulométrie	62
3.5. Modification de la pyrolyse par imprégnation du bois.....	62
4. Conversion des gaz de pyrolyse	65
4.1. Conversion homogène des gaz de pyrolyse.....	65
4.1.1. Conversion des goudrons en phase homogène	65
4.1.2. Conversion du méthane en phase homogène à haute température.....	66
4.2. Conversion hétérogène des gaz de pyrolyse.....	68
4.2.1. Conversion catalytique des gaz de pyrolyse sur des catalyseurs à base de métaux	68
4.2.2. Conversion des produits de pyrolyse/gazéification sur un lit d'adsorbant.....	70
4.2.3. Conversion des gaz de pyrolyse sur un lit de charbon.....	71
5. Gazéification du charbon et du carbone pyrolytique	73

6. Approche thermodynamique des principales réactions mises en jeu.....	74
6.1. Influence de la température sur les principales réactions mises en jeu	74
6.2. Influence de la pression sur les produits de la pyrolyse/gazéification	76
7. Conclusion.....	77
C. PRINCIPALES ETAPES ET OBJECTIFS DE LA THESE	79
D. ETUDE DE LA PRODUCTION DU METHANE LORS DE LA PYROLYSE	81
I. Introduction	82
II. Matériel et méthode.....	82
1. Matériel	82
1.1. Présentation du banc d'essais.....	82
1.2. Produits et bois utilisés	84
2. Méthode	85
2.1. Procédure expérimentale	85
2.2. Analyse chromatographique des gaz permanents.....	86
2.3. Méthodes d'échantillonnages et d'analyses des goudrons	89
2.3.1. Echantillonnage par méthode SPA (Solid Phase Adsorption).....	89
2.3.2. Echantillonnage par barbotage	91
2.3.3. Méthodes analytiques GC et MS.....	92
2.3.4. Etalonnage	93
2.4. Définition des bilans massique et molaire.....	95
III. Résultats et discussion.....	96
1. Quantification des conditions de pyrolyse.....	96
1.1. Profil de température des gaz le long du réacteur	96
1.2. Caractérisation de la densité de flux de chaleur apportée au solide en fonction de la température du réacteur	97
1.3. Détermination du temps de séjour des gaz	99
2. Quantification des gaz permanents.....	100
2.1. Reproductibilité du système d'analyse des gaz permanents.....	100
2.2. Evolution de la composition des gaz permanents en fonction de la température du réacteur	100
3. Quantification des goudrons.....	102
3.1. Comparaison des méthodes d'analyses des goudrons.....	103
3.1.1. Identification qualitative des composés majoritaires à quantifier.....	103
3.1.2. Comparaison quantitative des méthodes d'échantillonnage par SPA et par barboteurs.....	105
3.1.3. Conclusion	106
3.2. Evolution de la composition des goudrons en fonction de la température du réacteur.....	106
4. Méthane et éthylène : indicateurs possibles de la teneur en goudrons d'un gaz de pyrolyse.....	110
5. Evolution de la composition du charbon de pyrolyse.....	114
6. Bilan matière et énergie	114
6.1. Bilan matière	114
6.2. Distribution du Contenu Calorifique Supérieur des produits de pyrolyse.....	115
6.3. Bilans carbone, oxygène et hydrogène.....	117
7. Modélisation de l'évolution en phase homogène des gaz de pyrolyse.....	121
IV. Conclusion et perspectives	124
E. CONVERSION DU METHANE EN PHASE HOMOGENE A HAUTE TEMPERATURE.....	125
I. Introduction	126
II. Matériel et méthode.....	126
1. Description de l'installation.....	126
1.1. Alimentation et analyses des constituants	126
1.2. Description du réacteur.....	128
2. Procédure expérimentale	131
3. Traitements des données	131
4. Bilan des essais réalisés et des paramètres étudiés.....	133
III. Résultats et discussion.....	134
1. Caractérisation de l'écoulement au sein du réacteur	134
2. Bilans matière.....	134
3. Evolution de la composition des gaz et de leur taux de variation	136
4. Composition des gaz à l'équilibre thermodynamique.....	139
5. Evolution du taux de conversion du CH ₄	140
5.1. Effet de la température et de la pression partielle du CH ₄ sur la conversion du CH ₄	140
5.2. Effet du temps de séjour des gaz sur la conversion du CH ₄	141
5.3. Effet de la pression partielle de H ₂ et H ₂ O sur la conversion du CH ₄	142
6. Modélisation phénoménologique globale de la vitesse de conversion du CH ₄	142
7. Modélisation radicalaire de la conversion du CH ₄	146

7.1. Introduction et présentation des modèles utilisés	146
7.2. Comparaison modèles/expériences	147
7.2.1. Modélisations de la composition des gaz	147
7.2.2. Modélisations du taux de conversion du CH ₄	149
7.2.3. Modélisations de l'effet des pressions partielles de H ₂ et H ₂ O et du temps de séjour sur la conversion du CH ₄	151
7.3. Analyses de vitesses des 3 modèles	154
7.3.1. Analyse de vitesses du modèle DCPR	154
7.3.2. Analyse de vitesses du modèle Konnov	156
7.3.3. Analyse de vitesses du modèle GRI _{mech}	157
7.4. Comparaison des mécanismes possibles de conversion du CH ₄	158
7.4.1. Amorçage	158
7.4.2. Propagation	159
7.4.3. Oxydation	160
7.4.4. Terminaison	160
7.4.5. Effet des pressions partielles de H ₂ et H ₂ O	161
7.5. Analyse de sensibilité vis à vis de la conversion du CH ₄	167
7.6. Discussion sur les précurseurs de suies	168
7.7. Modélisation de l'effet de C ₂ H ₄ sur le taux de conversion du CH ₄	170
7.8. Conclusion sur les mécanismes radicalaires de conversion du CH ₄	172
8. Approche de faisabilité : bilan matière-énergie	173
IV. Conclusion et perspectives	176
F. CONVERSION DU METHANE SUR UN LIT DE CHARBON	177
I. Introduction	178
II. Matériel et méthode	178
1. Matériel	178
1.1. Dispositif expérimental de conversion des gaz sur un lit	178
1.1.1. Description de l'installation	178
1.1.2. Caractérisation du profil de température au sein du réacteur	181
1.2. Production et caractérisation des charbons utilisés	182
1.2.1. Production et lavage des charbons de pyrolyse	182
1.2.2. Caractérisation physico-chimique des charbons	182
2. Méthode	183
2.1. Procédure expérimentale	183
2.2. Détermination des débits molaires des gaz secs	184
2.3. Détermination des avancements généralisés des principales réactions mises en jeu	184
2.4. Détermination d'indicateurs adimensionnels	185
2.5. Détermination de la masse de carbone consommé	186
2.6. Détermination du bilan matière	187
2.7. Détermination des temps de passage et de contact des gaz	187
3. Essais réalisés et paramètres étudiés	189
III. Résultats et discussion	190
1. Conversion du CH ₄ en phase homogène et sur une surface « neutre »	190
2. Bilans de matière et reproductibilité des essais	190
3. Limitations diffusionnelles externe et interne	192
4. Evolution de la composition et des débits molaires des gaz	193
5. Effet des cendres sur l'activité du charbon pour la conversion du CH ₄	195
5.1. Effet de l'élimination des cendres sur les caractéristiques physico-chimiques du charbon	195
5.1.1. Analyses MEB du charbon initial et du charbon déminéralisé	195
5.1.2. Analyses ICP du charbon initial et du charbon déminéralisé	196
5.1.3. Analyses BET du charbon initial et du charbon déminéralisé	197
5.2. Influence du taux de cendres sur la conversion du CH ₄	198
6. Effet de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂	199
6.1. Evolution des réactions de gazéification en fonction de la composition de l'alimentation et du temps de balayage	199
6.2. Effet de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ sur l'évolution de la masse du lit de carbone	201
6.3. Effet de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ sur les caractéristiques physico-chimiques du charbon	203
6.3.1. Analyses MEB des charbons	203
6.3.2. Analyses BET	206
6.3.3. Analyses des fonctions de surface	207
6.4. Effet de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ sur la conversion du CH ₄	211
6.5. Effet de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ sur les réactions de formation et de consommation du carbone	219
7. Discussion sur la nature des sites actifs et sur le mécanisme possibles	220
8. Influence du carbone pyrolytique déposé sur la réactivité du charbon	221
9. Effets des pressions partielles de CH ₄ et H ₂ O sur la conversion du CH ₄	225
10. Effet du temps de contact et de la température	226
10.1. Effet du temps de contact sur les débits de consommation et de production des gaz et du carbone	226
10.2. Effet du temps de contact et de la température sur le taux de conversion du CH ₄ et sur la production d'H ₂	227
11. Approche cinétique de la conversion du CH ₄	228
11.1. Détermination de la vitesse globale de la conversion du CH ₄	228
11.2. Modélisation cinétique phénoménologique simplifiée de la conversion du CH ₄ en présence d'une activation par H ₂ O	233

12. Approche de faisabilité d'un procédé de pyrolyse couplé avec un lit de charbon.....	236
12.1. Etude de la consommation du charbon	236
12.2. Proposition d'un procédé et bilans matière-énergie associés	237
IV. Conclusion et perspectives	242
G. COMPARAISON DES DEUX VOIES DE CONVERSION DU METHANE.....	243
I. Comparaison de la composition et des taux de production/consommation des gaz	243
II. Comparaison des bilans énergétiques	244
H. CONCLUSION GENERALE	249
BIBLIOGRAPHIE.....	251
ANNEXES	265
Annexe 1. Inventaire des principales installations de gazéification	266
Annexe 2. Inventaire des procédés de gazéification de biomasses	269
Annexe 3. Fiches de suivi des essais	275
Annexe 4. Etalons utilisés pour la quantification des gaz permanents	278
Annexe 5. Compléments sur l'étalonnage interne	279
Annexe 6. Modèle simplifié pour le calcul du coefficient de transfert de chaleur de la paroi du réacteur au solide	282
Annexe 7. Panneau de commande du circuit gaz de la GTC de PEGASE	284
Annexe 8. Tableur de calcul des débits d'injection des gaz	285
Annexe 9. Tableur de calcul des bilans molaires_conversion homogène	286
Annexe 10. Bilan des essais réalisés_conversion homogène	288
Annexe 11. Injection d'un créneau d'hydrogène à l'entrée du réacteur PEGASE	289
Annexe 12. Clichés MEB des suies.....	291
Annexe 13. Procédure expérimentale détaillée pour l'installation du CIRAD	292
Annexe 14. Tableur de calcul des bilans molaires_conversion hétérogène	295
Annexe 15. Bilan des essais réalisés_conversion hétérogène	297
Annexe 16. Caractéristiques physiques de la silice Degussa Aerolyst 3039	303
Annexe 17. Hypothèses considérées pour le calcul des bilans matière/énergie	304

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figures

Figure 1. Principales filières de la gazéification de la biomasse	18
Figure 2. Valorisations possibles des biomasses végétales et leur ordre de priorité.....	19
Figure 3. Principales filières de valorisation de la biomasse (Gourdon, 2003).....	20
Figure 4. Cycle du carbone : de la biomasse au CO ₂	21
Figure 5. Répartition de la consommation d'énergies primaires renouvelables en 2005 dans les pays de l'Union Européenne (Eurobserv'ER, 2006).....	22
Figure 6. Potentiel mondial des ressources d'énergie renouvelable dont la biomasse (Devin, 1992)	24
Figure 7. Prix moyen de différents combustibles bois (ITEBE, 2003).....	26
Figure 8. Principaux mécanismes mis en jeu dans les procédés de conversion thermo-chimique de la biomasse.....	27
Figure 9. Lit fixe contre-courant.....	28
Figure 10. Lit fixe co-courant	28
Figure 11. Lit fluidisé circulant de type Foster Wheeler ou Lurgi.....	30
Figure 12. Lit fluidisé double de type TNEE ou Güssing.....	30
Figure 13. Lit entraîné Choren.....	32
Figure 14. Conditions de fonctionnement des principaux lits de pyrolyse/gazéification (Deglise, 1982)	33
Figure 15. Classification des procédés de gazéification par tranches de puissance (Van de Steene, 2001).....	34
Figure 16. Rendements électriques escomptables pour différents systèmes de production d'électricité.....	39
Figure 17. Schéma simplifié d'un procédé de production d'hydrogène pur (Larson, 1992).....	40
Figure 18. Possibilités de couplage entre les différents vecteurs énergétiques : biomasse, gaz (CH ₄ ou H ₂) et électricité.....	43
Figure 19. Structure anatomique d'une fibre de bois (trachéides).....	48
Figure 20. Structure moléculaire de la cellulose	48
Figure 21. Structure moléculaire des hémicelluloses.....	49
Figure 22. Monomères de la lignine : motif phénol-propane (C ₉).....	50
Figure 23. Exemple de structure d'une lignine (ici d'un bois tendre)	50
Figure 24. Vitesse de montée en température d'une particule de bois en fonction de sa taille et du flux de chaleur appliqué (Graham et al., 1984).....	54
Figure 25. Influence des temps de séjour, température et densité de flux de chaleur sur la teneur en gaz, goudrons et charbon de bois.....	55
Figure 26. Principales étapes de la pyrolyse de la biomasse selon Evans et Milne (1987a).....	56
Figure 27. Principaux produits de la dégradation « primaire » des constituants du bois (Deglise, 1982).....	57
Figure 28. Etude thermo-gravimétrique de la pyrolyse de pin (et ces composés) à 5 K/min jusqu'à 720°C (Williams et Besler, 1996).....	57
Figure 29. Formation des principaux gaz permanents (Deglise, 1982).....	58
Figure 30. Principaux composés primaires, secondaires et tertiaires de la pyrolyse du bois (hors gaz permanents) (Evans et Milne, 1987a).....	59
Figure 31. Bilan molaire de la pyrolyse « rapide » du bois (Deglise et al., 1980).....	60
Figure 32. Effet de la teneur en eau du bois (%mas. sur bois sec) sur la production des gaz de pyrolyse « rapide » (Deglise et al., 1980).....	61
Figure 33. Mécanisme possible de la pyrolyse catalytique d'un carbohydrate (Appell, 1976).....	64
Figure 34. Hydrogénation du toluène en phase homogène et conversion des produits d'hydrogénation (temps séjour~1s) (Jess, 1996).....	66
Figure 35. Schéma de principe du couplage AER/gazéification en lit fluidisé double.....	70
Figure 36. Composition des gaz (% sur sec) produits par le reformage du méthane suivant le procédé AER dans un lit fixe (T=630°C, S/C=3,5) (Marquard-Möllenstedt et al., 2004).....	70
Figure 37. Composition des gaz (% sur sec) produits par gazéification de bois suivant le procédé AER dans un lit FICFB (T=650°C/870°C, S/C~3) (Marquard-Möllenstedt et al., 2004).....	71
Figure 38. Conversion du CH ₄ pur en lit fixe sur différents types de charbons actifs (850°C, VH ₂ S _V =15l.g ⁻¹ .h ⁻¹) (Kim et al. 2004).....	72
Figure 39. Constantes d'équilibres thermodynamiques des principales réactions (Reed et al, 1979).....	75
Figure 40. Composition des gaz de pyrolyse en fonction de la température et de la pression à l'équilibre thermodynamique (Kubiak et Müblen, 1998).....	76

Figure 41. Principales étapes et objectifs de la thèse.....	80
Figure 42. Installation de conversion thermochimique de biomasses du LERMAB.....	83
Figure 43. Analyse chromatographique optimisée des gaz permanents (signal TCD, level 7).....	87
Figure 44. Système d'analyse chromatographique de gaz permanents et condensables : couplage GC/TCD_FID.....	88
Figure 45. Ligne de prélèvement des goudrons : couplage vanne multivoies et tubes SPA (E.Masson).....	90
Figure 46. Proposition d'un montage SPA sur pilote, montage utilisé pour la quantification des goudrons (sans filtre et sans vanne).....	91
Figure 47. Chromatogramme TIC des composés quantifiés avec les étalons internes et échantillonnés par la méthode SPA (Tracteur=700°C).....	94
Figure 48. Température des gaz le long du réacteur en fonction du débit d'azote (20°C, 1atm.) et de la température de consigne.....	96
Figure 49. Temps de chauffage nécessaire pour atteindre une température égale à la moitié de celle de la paroi du réacteur en fonction de l'épaisseur de la particule.....	98
Figure 50. Evolution de la composition des gaz permanents de pyrolyse en fonction de la température de paroi du réacteur.....	101
Figure 51. Evolution des volumes de gaz permanents produits en fonction de la température du réacteur.....	102
Figure 52. Comparaison quantitative des méthodes d'échantillonnage par SPA et barbotage.....	105
Figure 53. Evolution (valeur moyenne et écart-type pour un nombre, n, d'expériences) des composés aromatiques produits (g/ kg bois sec) en fonction de la température de paroi du réacteur.....	107
Figure 54. Evolution de la composition (%mol.) des composés aromatiques en fonction de la température de paroi du réacteur.....	108
Figure 55. Schéma simplifié de la conversion homogène des composés aromatiques majoritaires dans un gaz de pyrolyse (Vassilatos 1990, Cypres 1987 et cette étude).....	109
Figure 56. Logarithme des ratios molaires de certains gaz permanents en fonction du logarithme de la température de paroi du réacteur.....	110
Figure 57. Schéma simplifié de la formation des CH ₄ , C ₂ H ₄ et goudrons (adapté de Evans et Milne, 1987a).....	111
Figure 58. Logarithme des rapports molaires de CH ₄ et C ₂ H ₄ et des goudrons quantifiés en fonction du logarithme de la température de paroi du réacteur.....	112
Figure 59. Relation entre les productions de méthane et de benzène.....	113
Figure 60. Rapports massiques de l'eau, des gaz permanents, des composés aromatiques et du charbon produits en fonction de la température de paroi du réacteur.....	114
Figure 61. Distribution du PCS des produits de pyrolyse en fonction de la température de paroi du réacteur.....	116
Figure 62. Bilan carbone des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur.....	117
Figure 63. Bilan oxygène des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur.....	118
Figure 64. Bilan hydrogène des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur.....	119
Figure 65. Modélisation de l'évolution de la composition du gaz de pyrolyse analysé sur le réacteur d'Epinal.....	123
Figure 66. Schéma de principe de l'installation PEGASE.....	127
Figure 67. Schéma de principe du montage provisoire avec 4 porte filtres préchauffés à 200°C.....	128
Figure 68. Schéma de principe du réacteur PEGASE.....	130
Figure 69. Evolution de la composition des gaz en fonction de la température, t _s =2s.....	137
Figure 70. Evolution des taux de production et de consommation des gaz en fonction de la température, t _s =2s.....	138
Figure 71. Composition des gaz à l'équilibre thermodynamique et à la sortie du réacteur (pour t _s =2s) en fonction de la température du réacteur.....	139
Figure 72. Evolution du taux de conversion du CH ₄ en fonction de la température du réacteur et de sa pression partielle, t _s =2s.....	140
Figure 73. Effet du temps de séjour sur le taux de conversion du CH ₄ , 1187°C.....	141
Figure 74. Evolution du taux de conversion du CH ₄ en fonction de la pression partielle de H ₂ O et de H ₂ , 1187°C, t _s =2s.....	142
Figure 75. Droite d'Arrhénius de la constante de vitesse de conversion du CH ₄	144
Figure 76. Comparaison des logarithmes des vitesses moyennes calculées avec le modèle global aux logarithmes des vitesses moyennes expérimentales.....	145
Figure 77. Modélisation radicalaire de la composition des gaz en fonction de la température du réacteur, t _s =2s.....	148
Figure 78. Modélisation radicalaire du taux de conversion du CH ₄ en fonction de sa pression partielle et de la température du réacteur, t _s =2s.....	150
Figure 79. Modélisation de l'effet de la pression partielle de H ₂ O sur le taux de conversion de CH ₄ , t _s =2s, 1187°C.....	151
Figure 80. Modélisation de l'effet du temps de séjour des gaz sur le taux de conversion de CH ₄ , 1187°C.....	152
Figure 81. Modélisation de l'effet de la pression partielle de H ₂ sur le taux de conversion de CH ₄ , 1187°C, t _s =2s.....	153
Figure 82. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle DCPR, 1200°C, t _s =1,1s.....	154

Figure 83. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle DCPR, 1200°C, t _s =1,1s	155
Figure 84. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle Konnov, 1200°C, t _s =1,1s	156
Figure 85. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle Konnov, 1200°C, t _s =1,1s	157
Figure 86. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle GRImech, 1200°C, t _s =1,1s	158
Figure 87. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle GRImech, 1200°C, t _s =1,1s	159
Figure 88. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle DCPR, 1200°C, t _s =1,1s	163
Figure 89. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle DCPR, 1200°C, t _s =1,1s	164
Figure 90. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle Konnov, 1200°C, t _s =1,1s	164
Figure 91. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle Konnov, 1200°C, t _s =1,1s	165
Figure 92. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH ₄ , modèle GRImech, 1200°C, t _s =1,1s	166
Figure 93. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H ₂ O, H ₂ et CO, modèle GRImech, 1200°C, t _s =1,1s	167
Figure 94. Evolution de la concentration en C ₂ H ₂ des 3 modèles, t _s =2s,	168
Figure 95. Concentrations de C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ et benzène, modèle DCPR, t _s =2s,	169
Figure 96. Schéma cinétique simplifié de la production de suies et de CO à partir du CH ₄ présent au sein d'un gaz de pyrolyse	169
Figure 97. Modélisation radicalaire (modèle DCPR) de l'effet de C ₂ H ₄ sur le taux de conversion du CH ₄ , t _s =2s,	171
Figure 98. Bilan matière-énergie d'un lit fluidisé double couplé avec un réacteur de craquage en phase homogène	175
Figure 99. Illustrations des raccords quartz/inox	179
Figure 100. Installation de craquage sur un lit du CIRAD/Montpellier	180
Figure 101. Gradient de température au sein du réacteur	181
Figure 102. Composition des gaz à l'entrée et la sortie du réacteur (1000°C, t _{ci} =120ms)	193
Figure 103. Débit molaire des gaz à l'entrée et en sortie du réacteur (1000°C, t _{ci} =120ms)	194
Figure 104. Clichés MEB, en mode rétro-diffusé, des particules de charbons non déminéralisées	195
Figure 105. Clichés MEB, en mode rétro-diffusé, des cendres au sein de particules de charbons déminéralisées	196
Figure 106. Répartition des diamètres de pores des charbons déminéralisé et non déminéralisé	198
Figure 107. Effet des cendres sur le taux de conversion du CH ₄ (1000°C, t _{ci} =120ms)	198
Figure 108. Evolution de FoX1 et FoX2 en fonction du mélange introduit et du temps de balayage du lit (1000°C, t _{ci} =120ms)	200
Figure 109. Evolution de la masse du lit en fonction de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ et du temps de balayage (1000°C, t _{ci} =100ms)	202
Figure 110. Clichés MEB du charbon initial (a), du charbon coké (b), charbon activé par CO ₂ et H ₂ O (c) : structure « grumelleuse »	204
Figure 111. Clichés MEB du charbon initial (a) et du charbon coké (b) : blocs de carbone graphitique	205
Figure 112. Répartition des diamètres de pores du charbon initial et des charbons obtenus après balayage par les différents gaz (1000°C, t _{ci} =100ms, 40 min.)	206
Figure 113. Spectre IR du charbon initial et des charbons traités sous gaz oxydant (CO ₂ et H ₂ O) en présence de CH ₄ (1000°C, t _{ci} =100ms, 40 min.)	208
Figure 114. Analyse TPD du charbon initial et des charbons traités sous gaz oxydant (CO ₂ , H ₂ O) en présence de CH ₄ (1000°C, t _{ci} =100ms, 40min.)	210
Figure 115. X CH ₄ en fonction de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ et du temps de balayage (1000°C, t _{ci} =100ms)	212
Figure 116. Taux de conversion du CH ₄ en fonction des surfaces BET des charbons obtenus après 40 min de balayage par les différents mélanges de gaz (1000°C, t _{ci} =100ms)	213
Figure 117. Module de Thiele modifié en fonction de la diffusivité effective, de la surface BET et du taux de conversion expérimental du CH ₄	215
Figure 118. Evolution de X CH ₄ et du % vol. (sur gaz secs) de CO produit en fonction de l'apport puis de l'arrêt de H ₂ O (CH ₄ sans CO ₂ , 1000°C)	216
Figure 119. Evolution de X CH ₄ en fonction de l'arrêt de H ₂ O et du temps initial de contact (CH ₄ +CO ₂ /H ₂ /CO, 1000°C)	217
Figure 120. Evolution de X CH ₄ après l'apport de H ₂ O (t _{ci} =100ms, 1000°C)	218
Figure 121. Evolution de R _c en fonction de l'apport de H ₂ O et du mélange CO ₂ /CO/H ₂ et du temps de balayage (1000°C, t _{ci} =100ms)	219
Figure 122. Mécanisme possible, non élémentaire, de l'activation d'un charbon sous H ₂ O pour la conversion du CH ₄	221
Figure 123. Evolution de la masse du lit après l'apport de H ₂ O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5%mas.) ou non (t _{ci} =100ms, 1000°C)	222

Figure 124. Evolution de F_{oX1} après l'apport de H_2O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5% <i>omas.</i>) ou non ($t_{cr}=100ms$, $1000^\circ C$)	223
Figure 125. Evolution de R_c après l'apport de H_2O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5% <i>omas.</i>) ou non ($t_{cr}=100ms$, $1000^\circ C$) ...	223
Figure 126. Evolution du taux de conversion du CH_4 en fonction des %vol. de CH_4 et H_2O injectés ($1000^\circ C$, $t_{ci}=120ms$).....	225
Figure 127. Evolution des débits F_{oXi} en fonction du temps de contact initial ($1000^\circ C$)	226
Figure 128. Evolution du taux de conversion du CH_4 en fonction de la température et du temps de contact.....	227
Figure 129. Evolution du taux de production de H_2 et du rapport de production de H_2 en fonction du temps de contact initial à $1000^\circ C$	228
Figure 130. Représentation des taux de conversion du CH_4 expérimentaux et calculés par optimisation de l'ordre n et de la constante de vitesse k	230
Figure 131. Loi d'Arrhénius de la conversion du CH_4 , $n=1$	231
Figure 132. Loi d'Arrhénius de la conversion du CH_4 , $n=0,5$	231
Figure 133. Désactivation par cokage et régénération simultanée de sites actifs par H_2O	234
Figure 134. Modélisation phénoménologique simplifiée de l'évolution du taux de conversion du CH_4 et du temps de contact lors de l'alimentation en H_2O en fonction du temps de balayage.....	235
Figure 135. Modélisation phénoménologique simplifiée de l'évolution de la concentration de sites lors de l'alimentation en H_2O en fonction du temps de balayage.....	235
Figure 136. Diminution du taux de conversion du CH_4 en fonction du temps d'injection des gaz sur le lit et du temps de contact initial....	236
Figure 137. Principe d'un lit fluidisé double avec lit de craquage sur charbon activé.....	237
Figure 138. Principales données d'entrée pour le calcul de la puissance nécessaire au lit de charbon	238
Figure 139. Bilan matière-énergie d'un lit fluidisé double complé avec un lit de charbon.....	240
Figure 140. Composition des gaz de sortie pour les 2 voies de conversion des gaz, pour une même composition du gaz d'entrée	243
Figure 141. Taux de production/ consommation des gaz pour les 2 voies de conversion pour une même composition du gaz d'entrée	244
Figure 142. Diagrammes de Sankey pour le traitement des gaz en phase hétérogène ($1000^\circ C$) sur lit de charbon.....	245
Figure 143. Diagrammes de Sankey pour le traitement des gaz en phase homogène ($1250^\circ C$).....	246
Figure 144. Rendements énergétiques de production d'hydrogène et globaux pour les voies de traitement des gaz.....	247
Figure 145. Inventaire des principales installations en fonction de leur puissance, de leur pression et du type de lit.....	266
Figure 146. Exemple d'étalonnage interne	280
Figure 147. Injection d'un créneau d'hydrogène à l'entrée du réacteur.....	289
Figure 148. Clichés MEB des suies.....	291

Tableaux

Tableau 1. Bilan énergétique mondial 2001 (AIE, 2001)	22
Tableau 2. Objectifs bois énergie pour l'Europe en Mtep selon le Livre Blanc de la commission européenne (Euroserv'ER, 2006).....	23
Tableau 3. Consommation française d'énergie primaire	23
Tableau 4. Potentiel des ressources françaises en biomasse	25
Tableau 5. Caractéristiques des différents lits (Van de Steene, 2001).....	33
Tableau 6. Avantages et inconvénients des différents types de lits (Van de Steene, 2001).....	35
Tableau 7. Composition moyenne des gaz en fonction du type de lit.....	36
Tableau 8. Procédés de gazéification les plus intéressants pour la production d'hydrogène.....	37
Tableau 9. Techniques possibles d'épuration des gaz (Bicocchi, 1998).....	38
Tableau 10. Spécifications requises pour les principales voies de valorisation des gaz (Van de Steene, 2001).....	38
Tableau 11. Coûts escomptés pour la production de SNG par gazéification (Mozaffarian, 2003).....	42
Tableau 12. Teneur en cellulose, hémicelluloses, lignine et extractibles de biomasses lignocellulosiques	51
Tableau 13. Compositions élémentaires de biomasses lignocellulosiques.....	51
Tableau 14. Composition des cendres issues de diverses biomasses lignocellulosiques.....	52
Tableau 15. Cinétique de la réaction de pyrolyse en fonction de la température et du taux de conversion du bois	53
Tableau 16. Principales réactions possibles dans un réacteur de pyrolyse/gazéification.....	74
Tableau 17. Moyens analytiques de quantification des gaz disponibles sur le pilote du LERMAB, Epinal.....	84
Tableau 18. Composition élémentaire des plaquettes forestières (%mas. sur sec).....	84
Tableau 19. Masses majoritaires des spectres de masse des composés quantifiés et des étalons internes.....	93
Tableau 20. Coefficient de transfert convectif calculé à partir des mesures expérimentales de température des gaz à L=0,1m.....	97
Tableau 21. Estimation du coefficient de transfert de chaleur de la paroi du réacteur à la particule.....	99
Tableau 22. Vitesse moyenne de montée en température des plaquettes forestières en fonction de la température de paroi du réacteur.....	99
Tableau 23. Temps de séjour moyen des gaz en fonction de la température de paroi du réacteur.....	100
Tableau 24. Principaux composés identifiés par échantillonnage par SPA (T _{réacteur} =700°C).....	104
Tableau 25. Evolution de la composition élémentaire du charbon en fonction de la température de paroi du réacteur.....	114
Tableau 26. Evolution des rapports en C, H et O des produits de pyrolyse.....	120
Tableau 27. Composition initiale du gaz « réel » considéré pour la modélisation	122
Tableau 28. Débit maximal des débitmètres massiques sur l'installation PEGASE	127
Tableau 29. Principaux paramètres étudiés	133
Tableau 30. Bilans matière et C, H, O par quantification avec traceur N ₂ et avec débitmètre Coriolis.....	135
Tableau 31. Moyenne et écart-type des bilans matière	136
Tableau 32. Gamme de validité de la loi de vitesse	144
Tableau 33. Variations des temps de séjour et de contact initiaux en fonction de la hauteur initiale du lit et du diamètre du réacteur à 1000°C et Q _g	189
Tableau 34. Principaux paramètres étudiés.....	189
Tableau 35. Reproductibilité et bilans matière des essais.....	191
Tableau 36. Moyenne et écart-type du taux de conversion du CH ₄ pour 20 et 40 minutes de balayage du lit.....	191
Tableau 37. Limitation par la diffusion externe.....	192
Tableau 38. Limitation par la diffusion interne.....	193
Tableau 39. Analyses ICP des éléments minéraux des charbons.....	196
Tableau 40. Surface BET et volume des micro et mésopores des charbons déminéralisé et non déminéralisé	197
Tableau 41. Surface BET et volume des micro et mésopores du charbon initial et des charbons obtenus après balayage par les différents gaz (1000°C, t _{ci} =100ms, 40 min.).....	206
Tableau 42. Analyses élémentaires des charbons.....	208
Tableau 43. Diffusivités de Knudsen et effectives en fonction du diamètre moyen des pores et de ε/τ.....	215
Tableau 44. Energie d'activation de la décomposition du CH ₄ sur différents lits de carbone.....	232
Tableau 45. Inventaire des principales installations en fonction du type de lit.....	267
Tableau 46. Etalons utilisés au LERMAB pour les gaz permanents	278
Tableau 47. Coefficients de régression des droites d'étalonnage et justification du choix de l'étalon interne.....	281
Tableau 48. Calcul des débits d'injection des gaz (P.Castelli).....	285

NOMENCLATURE

- a , grandeur caractéristique d'une particule (m)
 B_i , module de Biot
 C_i , concentration molaire du composé i (mol.m^{-3})
 c_p , chaleur spécifique de la particule ($\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
 D_e , diffusivité effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 D_K , diffusivité de Knudsen ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 e , épaisseur (m)
 F_i , débit molaire d'un composé i (mol.s^{-1})
 F_o , module de Fourier
 h , coefficient de transfert de chaleur ($\text{W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$)
 k , constante de vitesse ($\text{mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-(m+n+p)}$)
 m_i , masse du composé i (kg)
 M_i , masse molaire du composé i (g.mol^{-1})
 \dot{m}_i , débit massique du composé i (kg.s^{-1})
 P_i , pression du composé i (atm.)
 Q_i , débit volumique d'un composé i ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
 r_i , vitesse par unité de volume de conversion du composé i ($\text{mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
 R , constante des gaz parfaits ($8,314\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
 S , surface (m^2)
 t , temps (s)
 t_s , temps de passage des gaz (ou temps de séjour) (s)
 t_c , temps de contact des gaz (s)
 T , température (°C)
 V , volume (m^3)
 X_i , taux de conversion du composé i (%mol.)
 Y_i , taux de variation du composé i (%mol)
- α , diffusivité thermique (m^2/s)
 ϵ , porosité
 φ , flux de chaleur (W.m^{-2})
 Φ , module de Thiele modifié
 λ , conductivité thermique de la particule ($\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)
 η_G , rendement énergétique global (%)
 η_{H_2} , rendement énergétique « facial » de production d'hydrogène (%)
 ρ , masse volumique (kg/m^3)
 τ , facteur de tortuosité de particule

A. INTRODUCTION

La maîtrise du feu est l'une des avancées majeures de l'histoire de l'homme.

En « maîtrisant » le feu, l'homme a réalisé l'une de ces premières transformations chimiques et sans doute l'une des plus complexes. Elle fait en effet intervenir des centaines, voire même des milliers, de produits et de réactions élémentaires.

Un feu de bois nous fascine toujours, peut-être parce qu'il nous « échappe ». Nous ne le maîtrisons qu'en partie. Toutes les réactions chimiques mises en jeu lors de cette transformation ne sont pas encore connues.

L'étude des réactions de conversions thermochimiques (combustion, pyrolyse, gazéification) du bois a pour autant fait l'objet de nombreuses recherches antérieures. Les recherches sur la valorisation énergétique du bois, et notamment sur sa gazéification, ont été importantes durant la seconde guerre mondiale puis dans les années 1975-80, notamment en France. Le bois a été délaissé au profit des énergies fossiles à plus haute densité énergétique plus faciles à valoriser, mais il retrouve un regain d'intérêts, de manière cyclique, à chaque crise énergétique.

La nomination au prix Nobel de la Paix le 12 Octobre 2007 de l'américain Al Gore et des experts du GIEG¹ nous fait espérer que l'on entre dans une ère de prise de conscience plus durable des questions environnementales et notamment du réchauffement climatique. Le réchauffement climatique est considéré comme un enjeu de paix mondiale. Espérons que la volonté politique de réduire les émissions de gaz à effet de serre ne soit pas vaine. La biomasse pourrait être une solution de réduction des gaz à effet de serre, mais elle ne répondra jamais à elle seule aux besoins énergétiques mondiaux.

La bibliographie sur les mécanismes de conversions thermochimiques de la biomasse est ancienne et très riche. Il est important que les travaux de recherche actuels s'appuient sur cette connaissance passée qui a malheureusement le plus souvent été « oubliée » à cause de l'intérêt cyclique porté à la valorisation énergétique du bois.

Le bois est un combustible solide à faible densité énergétique. C'est pourquoi les travaux actuels concernent surtout la transformation du bois en un autre vecteur énergétique : électricité, gaz ou liquide, via sa pyrolyse/gazéification.

Les principales filières de gazéification sont présentées sur la figure 1.

¹ *Groupe d'experts Intergouvernementaux sur l'Evolution du Climat*

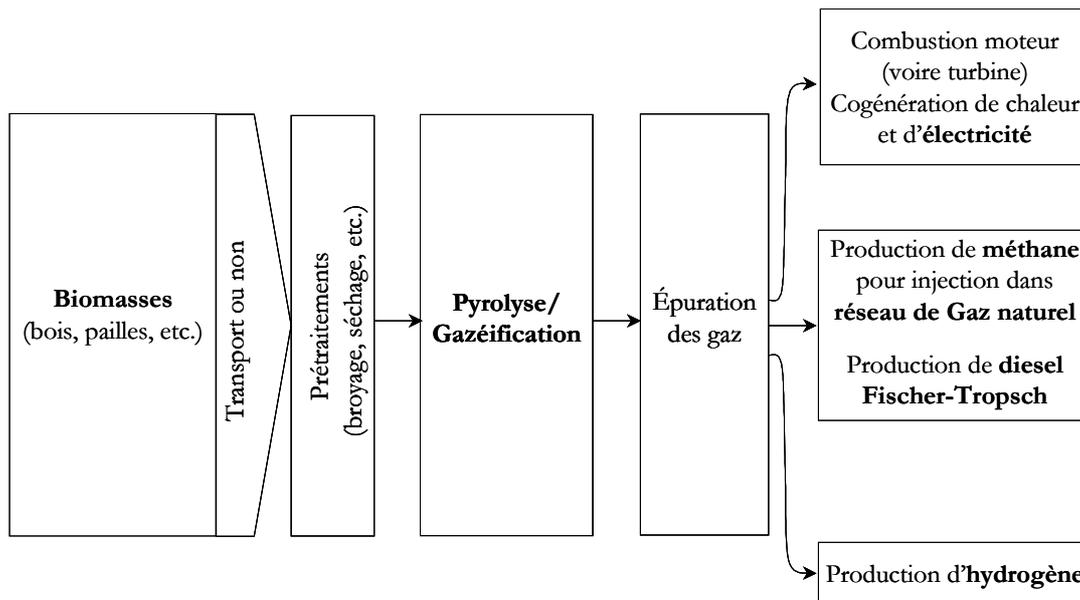


Figure 1. Principales filières de la gazéification de la biomasse

Les gaz produits par la pyrolyse/gazéification du bois sont principalement le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H₂), le méthane (CH₄), le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (H₂O).

L'un des principaux enjeux pour le développement de la production d'hydrogène (ou de diesel Fischer-Tropsch) est la conversion du méthane produit lors de la pyrolyse/gazéification du bois. Le rendement matière de ces filières sera fortement augmenté par la conversion du méthane en hydrogène notamment par vapo-reformage. Le bilan environnemental de la production d'hydrogène par gazéification sera aussi amélioré par la conversion du méthane (Papadopoulo, 2005). Cependant, la conversion du méthane représente un fort coût énergétique.

L'objectif de cette thèse est de quantifier le méthane produit et d'optimiser sa conversion en hydrogène.

Ce travail a suivi plusieurs étapes restituées² dans ce mémoire :

1. recherche bibliographique, travail principalement effectué à Gaz de France (St Denis),
2. étude de la production du méthane durant la pyrolyse du bois, travail effectué au Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB, Nancy/Epinal),
3. conversion en phase homogène du méthane à haute température, effectué au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA, Grenoble),
4. conversion du méthane en phase hétérogène sur un lit de charbon, effectué au Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD, Montpellier).

² suivant un ordre non chronologique

B. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Définition de la biomasse et des différentes filières de valorisation

La biomasse est un terme général qui représente l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale.

Compte-tenu de la forte hétérogénéité en terme de composition chimique de « la biomasse », nous pourrions parler « des biomasses » (animaux, herbes, pailles, bois, etc.).

Par ailleurs, il nous paraît important de préciser que la biomasse, notamment végétale, est une matière renouvelable mais elle est issue d'une autre ressource finie : « le sol ». Compte-tenu de l'augmentation de la population mondiale et de ses besoins, il existe des compétitions entre les usages des sols (agriculture, urbanisme, etc.) et les valorisations possibles des matières végétales produites. La figure 2 classe, d'un point de vue subjectif (A.Dufour), les valorisations prioritaires de la ressource végétale.

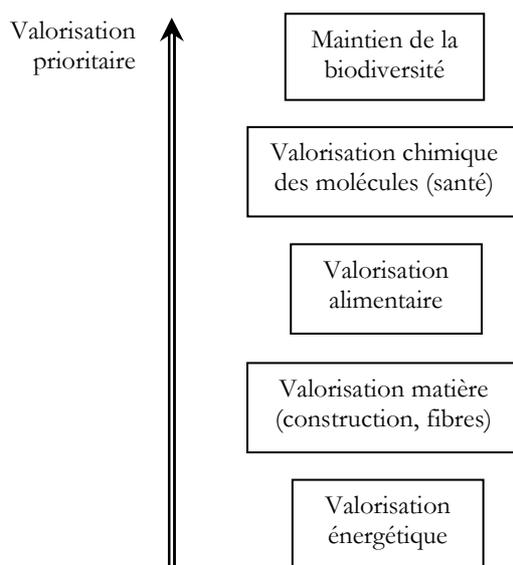


Figure 2. Valorisations possibles des biomasses végétales et leur ordre de priorité

De notre point de vue, la valorisation énergétique de la biomasse, bien qu'elle représente des enjeux économiques et environnementaux importants, doit être la dernière valorisation à envisager dans le cas d'une compétition avec les autres voies de valorisation présentées, à moins qu'elle se limite aux résidus et sous-produits des autres voies.

Les différentes voies de valorisation matière et énergétique de la biomasse en fonction de ses caractéristiques globales (origine et humidité) sont représentées sur la figure 3.

Seule la ressource en biomasses dites « sèches » (i.e. bois, pailles, etc.) est précisée à la suite de ce mémoire car c'est le gisement qui représente le plus fort intérêt en vue d'une valorisation en gazéification.

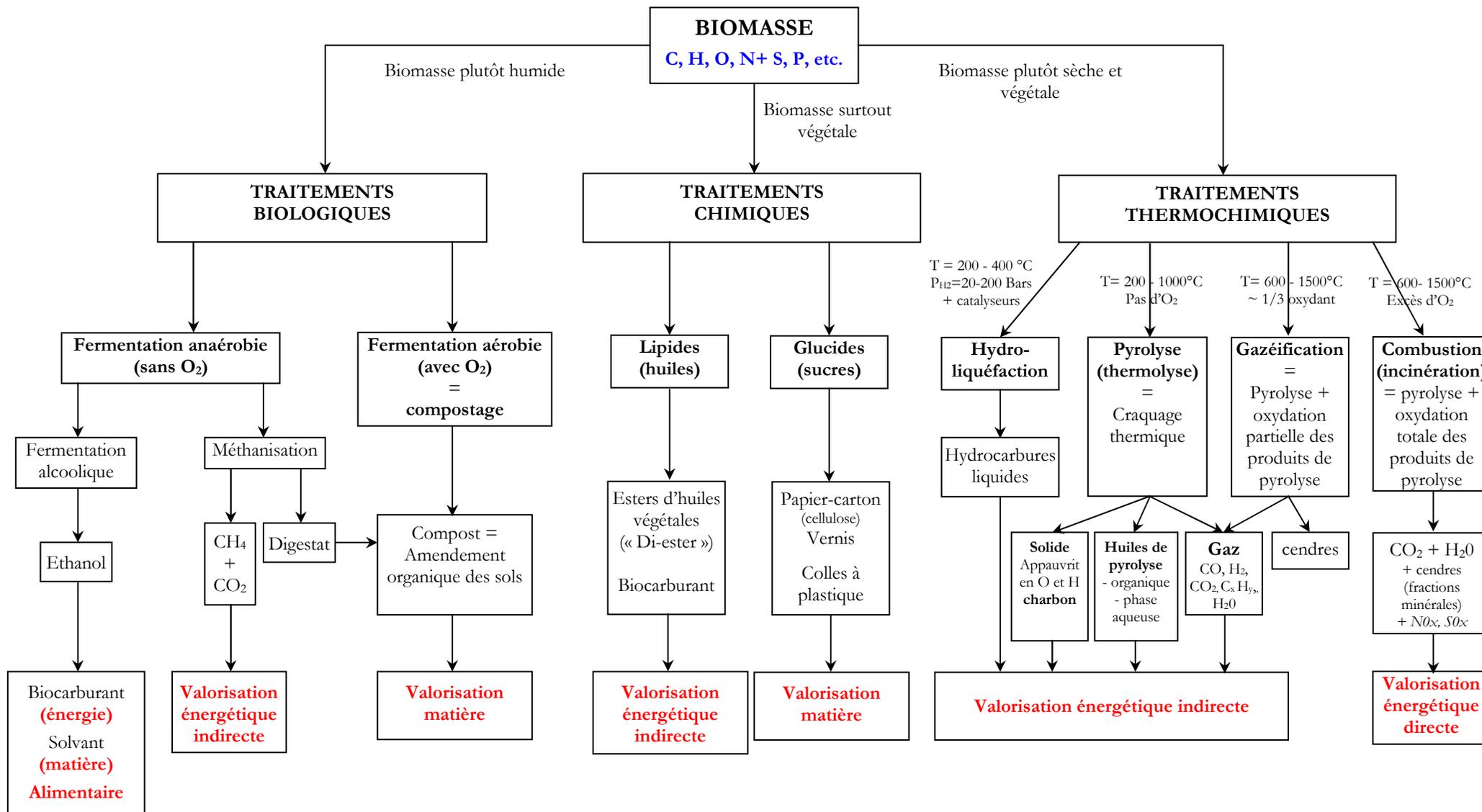


Figure 3. Principales filières de valorisation de la biomasse (Gourdon, 2003)

II. Intérêt de la biomasse vis à vis de l'augmentation de l'effet de serre

Il semble nécessaire, dans un premier temps, d'éclaircir l'intérêt de la ressource en biomasse vis à vis de l'augmentation de l'effet de serre. Pourquoi la valorisation énergétique de la biomasse ne participe pas à l'augmentation de l'effet de serre ?

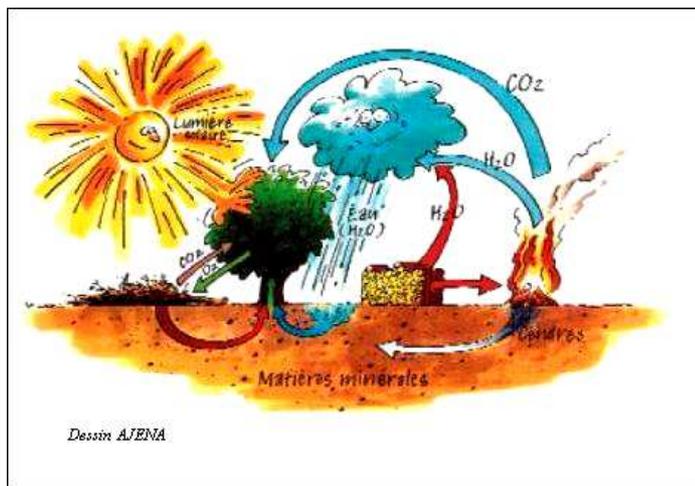


Figure 4. Cycle du carbone : de la biomasse au CO₂

Le CO₂ issu de la combustion du bois ou d'autres biomasses a pour origine le CO₂ déjà présent dans l'atmosphère : il a simplement été fixé par l'arbre durant quelques décennies (cf. figure 4). Un arbre qui se dégrade rejette du CO₂ et les forêts rejettent et fixent du CO₂ depuis des millions d'années : cela n'augmente pas l'effet de serre.

En revanche, le carbone contenu dans les ressources fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) a été isolé de l'atmosphère durant des millions d'années, sous la croûte terrestre. Lors de l'extraction des ressources fossiles, une forte quantité de carbone s'ajoute à l'atmosphère en seulement quelques années : le cycle naturel du carbone est alors modifié.

Il est intéressant de noter que dans le cas d'une valorisation énergétique du bois et si on séquestre le CO₂ lors de l'épuration des gaz, la forêt serait alors utilisée comme « une pompe » à CO₂ atmosphérique. Le terme de « puits » de carbone ne nous semble pas approprié aux forêts. Si on plante des forêts (sans les valoriser en séquestrant le CO₂), on restera neutre vis à vis de l'effet de serre car le carbone fixé sera toujours dans l'atmosphère mais simplement sous une autre forme « éphémère », le bois.

III. Analyse quantitative de la ressource en biomasses

Ce paragraphe est un résumé d'un rapport interne Gaz de France (Dufour, 2005a).

1. Part de la biomasse dans le bilan énergétique mondial et français

1.1. Bilan énergétique mondial

Le tableau 1 résume la production en énergie primaire mondiale en 2001.

Tableau 1. Bilan énergétique mondial 2001 (AIE, 2001)

SOURCE PRIMAIRE	Gtep
PETROLE	3,5
CHARBON	2,3
GAZ NATUREL	2,1
NUCLEAIRE	0,7
HYDRAULIQUE	0,2
BIOMASSE (bois)	1,1
TOTAL	10,0

En Europe, la consommation en énergie primaire en 2005 était de 1756 Mtep (Eurobserv'ER, 2006) dont 112,1 Mtep d'énergie renouvelable, soit 6,38 %. Le Livre Blanc de la Commission européenne sur les énergies renouvelables (1997) fixe un objectif de 12 % en 2010. En mars 2007, l'Union européenne s'est engagée à porter la part des énergies renouvelables à 20% de la consommation totale d'énergie à l'horizon 2020.

Parmi les énergies renouvelables, c'est la biomasse qui est de loin la ressource la plus importante. La figure 5 montre la répartition des énergies renouvelables : la biomasse représente environ 66% des sources d'énergies renouvelables. Les objectifs du Livre Blanc projettent une part de l'ordre de 75 % de biomasse, soit environ 150 Mtep, par rapport aux autres énergies renouvelables d'ici 2010.

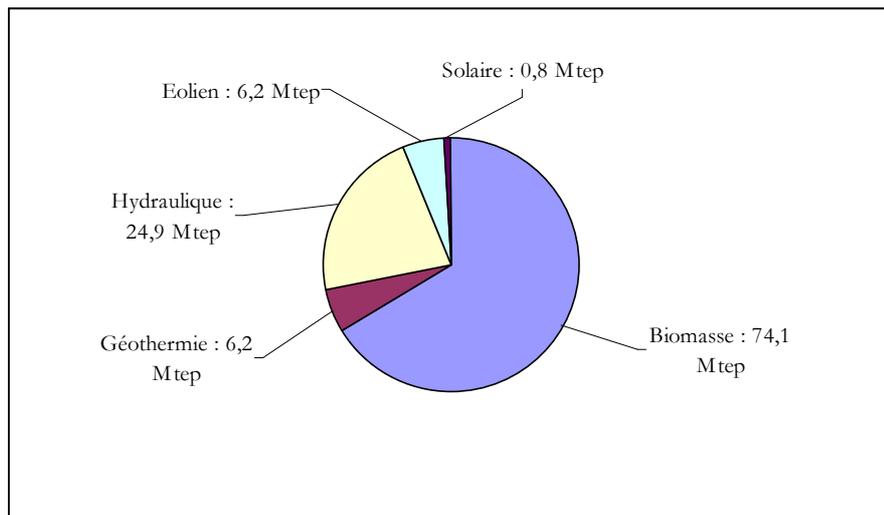


Figure 5. Répartition de la consommation d'énergies primaires renouvelables en 2005 dans les pays de l'Union Européenne (Eurobserv'ER, 2006)

En revanche, la part du bois-énergie dans le paysage électrique européen est beaucoup plus faible : de l'ordre de 7,1Mtep. Ce même Livre Blanc prévoit une augmentation considérable de la production d'électricité « verte » à partir du bois. Elle devrait passer d'ici 2010 à 38,7Mtep et arriver presque au niveau de l'électricité d'origine hydraulique.

Le tableau 2 résume les objectifs européens.

Tableau 2. Objectifs bois énergie pour l'Europe en Mtep selon le Livre Blanc de la commission européenne (Eurobserv'ER, 2006)

Nature de l'énergie	Chaleur	Electricité	Total
Production d'énergie primaire en 2003	35,9	7,1	43
Prévision en 2010	61,3	38,7	100
Effort à réaliser	25,4	31,6	57

En 2003, l'Europe des 15 a produit 43Mtep d'énergie primaire à partir de bois dont 83% (35,9Mtep) en chaleur. La France est le premier pays producteur d'énergie à partir du bois en Europe avec 9,3Mtep mais redescend au 6^{ème} rang si l'on considère le ratio tep/habitant.

1.2. Bilan énergétique français

Le tableau 3 présente la consommation énergétique en ressources primaires de la France (DGEMP, 2005).

Tableau 3. Consommation française d'énergie primaire

En Mtep	2005	%	Variation % 2004/2005
Charbon	13,5	4,9	+4,3
Pétrole	92,1	33,3	-0,9
Gaz Naturel	40,9	14,8	+1,9
Electricité « primaire » (nucléaire + hydraulique + éolien)	117,5	42,5	+0,2
Energies renouvelables thermiques	12,5	4,5	+0,7
Dont bois et déchets de bois	9,3	3,4	+9,2
Total	276,5	100.0	+0.1

La consommation du bois énergie en France représente environ 42 Mm³ par an dont 22 Mm³ d'origine forestière, 10 Mm³ de sous-produits de l'industrie du bois et 10 Mm³ de prélèvements hors forêt (bocages, etc.). En 2005, la production d'énergie primaire à partir du bois est estimée à 9,3 Mtep, soit 3,4 % de la consommation totale d'énergie primaire. Mais ces chiffres sont à considérer avec prudence car il est difficile de quantifier la collecte de bois de feu, bien souvent consommé au niveau local. La part des autres biomasses (pailles, autres déchets agricoles, etc.) reste négligeable dans le bilan énergétique français.

L'objectif est désormais de quantifier le potentiel de développement du bois-énergie et des filières de gazéification dans un futur contexte énergétique.

2. Potentiel et coût des biomasses

2.1. Potentiel des ressources mondiales en biomasses

La biomasse a un fort intérêt environnemental et c'est de plus une ressource très abondante. C'est la ressource d'énergie renouvelable la plus abondante au niveau mondial (d'après l'étude et les hypothèses de B.Devin, 1992), ce qui est illustré par la figure 6.

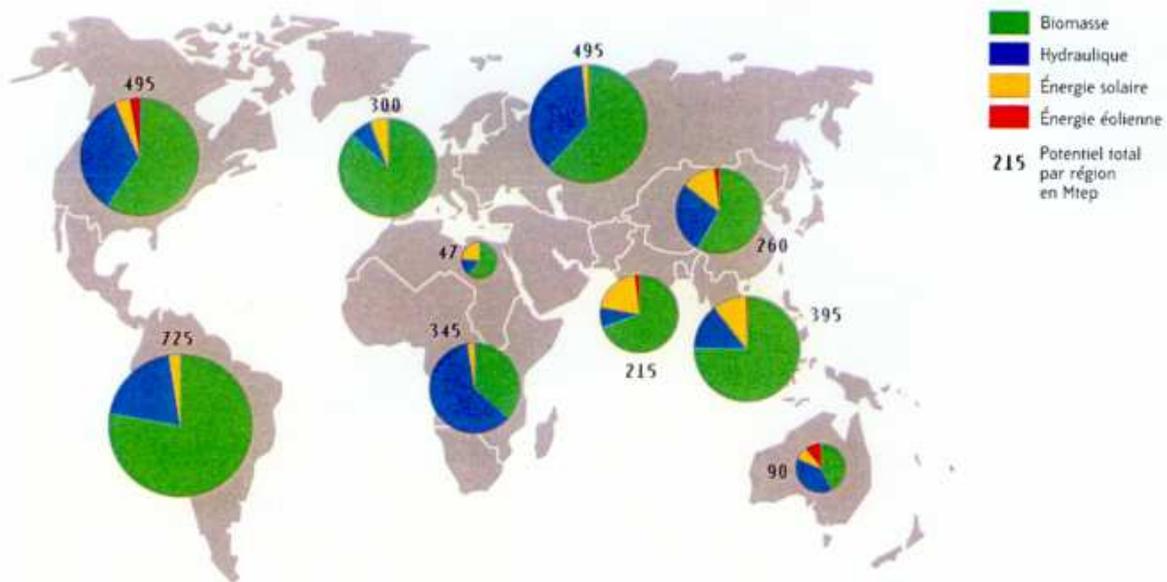


Figure 6. Potentiel mondial des ressources d'énergie renouvelable dont la biomasse (Devin, 1992)

La figure 6 décrit un potentiel mobilisable en biomasses de 2230Mtep/an (sans risque de déforestation) soit plus de 65% des 3365Mtep d'énergies renouvelables potentielles. La biomasse pourrait donc répondre à 22% de nos besoins énergétiques mondiaux actuels (d'après les hypothèses de B.Devin, 1992).

2.2. Potentiel des ressources françaises en biomasse

Le potentiel mobilisable en France est résumé dans le tableau 4.

Tableau 4. Potentiel des ressources françaises en biomasse

Ressources	Potentiel mobilisable En Mtep	Hypothèses	Sources
Accroissement des forêts	12,2	Etude IFN/Solagro	Lousteau, 2004
Taillis sur pied	4,5	330 Mm ³ de taillis exploitables et mobilisés à 60 %	Lanier, 1994
Taillis à Courte Rotation	1,3	20 % de 1,5 Mha de jachère à 10 t M.S./ha/an PCI=0,43 tep/t M.S	Whitwham, 1999
Déchets verts	0,4	30 % des 7 Mt à 50 % d'humidité, PCI=0,19tep/t	Arnaud, 2003
Ecorces, sciures, etc.	0,1	0,7 Mt à 50 % d'humidité	Deglise, 2004
Déchets 2 nd e transformation	0,1	0,4 Mt à H=30 %, souvent adjuvantés, PCI=0,29 tep/t	Deglise, 2004
Bois de rebut	0,6	1,6 Mt de bois de chantier (souillés à 80%) et 0,5 Mt d'emballages, PCI=0,29 tep/t	Planair, 2001
Pailles	1,9	9,7 Mt, mobilisés en fonction de la sensibilité du sol	Whitwham, 1999
TOTAL (gisement non mobilisé)	16,6	Hors taillis sur pied	
TOTAL (déjà mobilisé)	9,3	Principalement sous forme de bûches issues de l'exploitation des taillis et de déchets (écorces, déchets verts, etc.)	DGEMP, 2005
TOTAL mobilisable	25,9		

Ce potentiel ne tient pas compte des fluctuations du marché des bois de trituration car le bois-énergie ne doit être en aucun cas en concurrence avec ce marché. On ne comptabilise pas non plus la part « biomasse » des Ordures Ménagères car leur traitement serait préférable par voie biologique.

Globalement, le potentiel « Bois-énergie » de la forêt française (hors bocage) serait de 12Mtep/an (IFN/Solagro, 2005).

Sur ces 12Mtep, on peut considérer que le recouvrement par rapport au bois déjà valorisé actuellement pour l'énergie (~9,3Mtep) est négligeable (Belouard, 2005).

La consommation de bois-énergie pourrait donc doubler dans les prochaines décennies car plus de la moitié du gisement potentiel de bois-énergie n'est pas valorisée. Il en est de même à l'échelle européenne.

De plus, cette ressource énergétique est « assez facilement » transformable en gaz et c'est de loin la principale ressource d'énergie renouvelable économiquement viable. D'où l'intérêt pour Gaz de France d'étudier sa gazéification.

Le potentiel que nous avons estimé à 25,9Mtep est supérieur à l'estimation de l'Ademe (2001) : à l'horizon 2020, 18Mtep de biomasses pourraient être utilisés à des fins énergétiques selon l'Ademe. Le potentiel du gisement forestier mobilisable est le gisement « maximal » qu'il faudra pondérer en fonction de « l'intensité des marchés locaux de bois de trituration » (forte exploitation ou non des rémanents) et des besoins régionaux concurrents (notamment pour le papier).

De plus, il faut tenir compte de certains critères environnementaux qui limitent la récolte des biomasses. Cette récolte doit être raisonnée notamment pour ne pas « appauvrir » les sols par exportation des minéraux.

2.3. Coût des différents types de biomasses

La ressource en biomasses est abondante mais elle est diffuse. Il faut donc veiller à optimiser sa mobilisation et son coût car le coût du combustible représente environ 50 % des coûts d'exploitation d'une unité de gazéification de biomasses (Aichernig C., 2005).

Le combustible-bois est le plus souvent utilisé sous forme de « broyats de bois » appelés « plaquettes ». Il faut le récolter en forêts, le broyer et le transporter. L'optimisation de ces opérations (notamment en fonction de leur degré de mécanisation) sera décisif pour les coûts d'exploitation de la chaufferie.

La figure 7 est tirée d'un sondage effectué auprès des producteurs français de combustibles bois par l'TTEBE (Institut Technique Européen du Bois Energie, 2003). Les prix sont donnés départ producteur, avec une TVA de 5,5%.

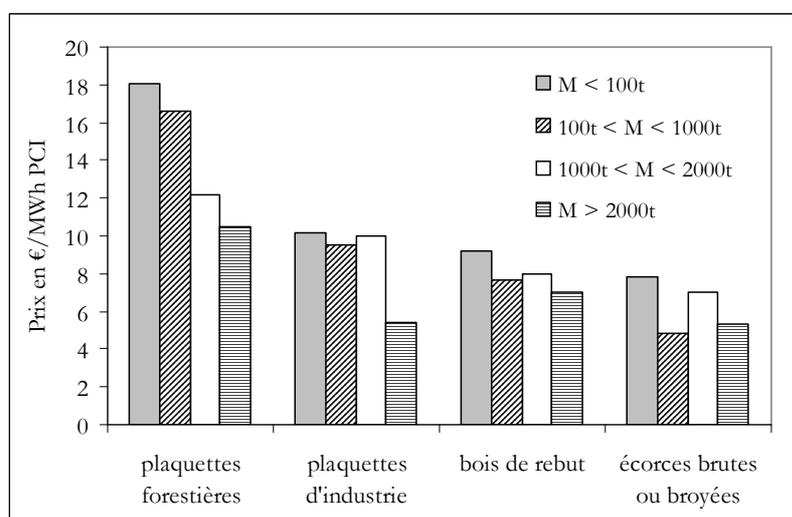


Figure 7. Prix moyen de différents combustibles bois (TTEBE, 2003)

Ces chiffres montrent l'influence du facteur d'échelle de l'installation de gazéification sur le prix du combustible. De ce point de vue, on aura intérêt à avoir des unités de taille importante. En revanche, les distances de transport vont augmenter. Il faut donc trouver un compromis entre le volume de combustible nécessaire et la distance de transport.

Pour estimer les distances de transport nécessaire et le coût « entrée chaufferie » des plaquettes forestières, un outil de calcul sous tableur Excel a été développé durant cette thèse. Il permet de calculer le coût de l'approvisionnement en combustible d'une unité de gazéification (ou de combustion) en tenant compte de la taille de l'installation (MWh PCI entrant/an), des spécificités (taux d'accroissement, densité du bois, etc.) de la région forestière la plus proche et des distances de transport nécessaires afin d'être en adéquation avec la ressource bois-énergie locale, disponible et commercialisable. Cet outil et les résultats de calculs ne sont pas présentés dans ce rapport de thèse.

De plus, les gisements de combustibles bois (forêts ou scieries) sont rarement situés dans des régions à fort besoin énergétique. Il sera donc difficile de placer une unité de gazéification de forte taille dans ces régions, à moins d'utiliser la gazéification comme un moyen pour transformer la biomasse au plus près du gisement en un autre vecteur énergétique (H_2 , CH_4 , électricité ou biocarburant). Ce vecteur permettrait ensuite d'acheminer l'énergie « biomasse » à moindre coût vers des sites à plus forts besoins énergétiques ou

chimiques. Nous montrerons à la suite de ce rapport les possibilités d'injecter au sein du réseau de gaz naturel un gaz naturel de substitution issu de la gazéification de la biomasse. Si la région forestière « est traversée » par un réseau de gaz, cela permettrait d'optimiser la taille des unités et le transport de l'énergie (pourrait être validé a posteriori par Gaz de France).

Par ailleurs, les prix et les caractéristiques des combustibles « biomasses » peuvent beaucoup varier en fonction du contexte et des gisements locaux.

Il faudra donc pour chaque projet de gazéification veiller à caractériser les combustibles disponibles en optimisant leur transport.

IV. Analyse des procédés de gazéification de la biomasse

Ce paragraphe est un résumé du rapport interne Gaz de France (Dufour, 2005b).

Son objectif est de présenter les différents procédés de gazéification de la biomasse, de les comparer puis d'identifier les procédés les plus intéressants pour la production d'hydrogène. Les éléments auxiliaires qui permettent le prétraitement et l'alimentation du combustible, la régulation du procédé (etc.) ne sont pas présentés. Le combustible sera le plus souvent envisagé sous forme de plaquettes forestières voire de sciures.

Dans ce paragraphe, les principaux mécanismes mis en jeu dans les procédés sont présentés brièvement afin de comprendre le fonctionnement des procédés. Ils seront décrits plus précisément dans le paragraphe V (Mécanismes de la conversion thermochimique du bois).

1. Introduction sur les principaux mécanismes mis en jeu

La figure 8 décrit les principales réactions qui peuvent avoir lieu dans les procédés de conversion thermochimique (combustion, pyrolyse, gazéification) de la biomasse.

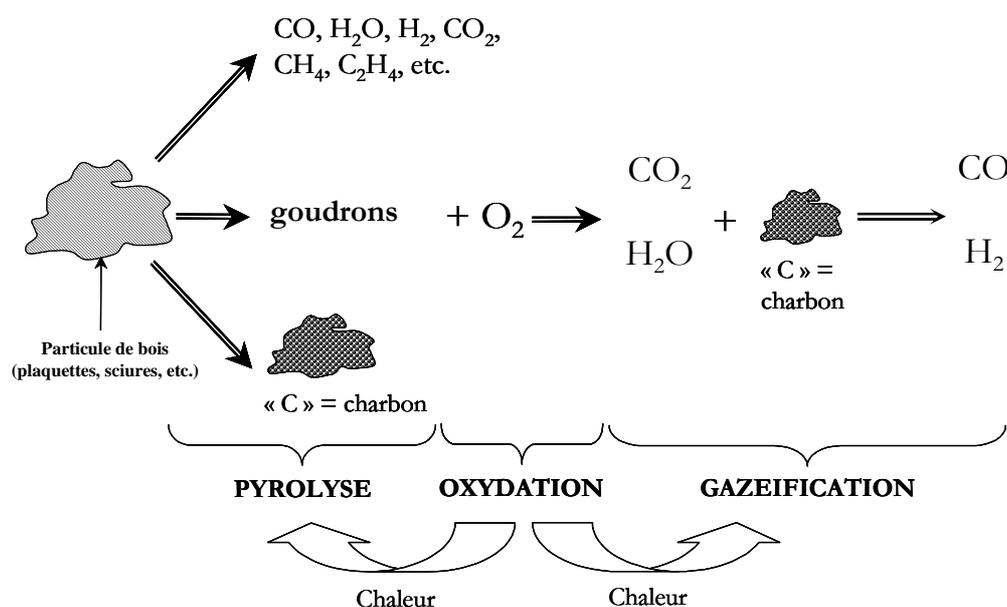


Figure 8. Principaux mécanismes mis en jeu dans les procédés de conversion thermochimique de la biomasse

Les deux premières étapes de tout procédé thermochimique de la biomasse sont le séchage et la pyrolyse. Nous ne décrivons pas ici les mécanismes de séchage du bois par soucis de simplification.

La pyrolyse est l'étape clef pour tous ces procédés car c'est elle qui produit notamment les « goudrons » (composés le plus souvent aromatiques) qui posent des problèmes techniques et environnementaux. La pyrolyse produit aussi des gaz (environ 70-80%mas. sur bois sec, fonction des conditions de pyrolyse) et du charbon (15-30%mas.). Les produits de pyrolyse (gaz, goudrons et charbon) peuvent être ensuite oxydés en fonction de l'apport ou non d'oxygène dans le procédé.

Le charbon de bois peut aussi être « gazéifié » (oxydation partielle) par l'action de la vapeur d'eau, produite par la pyrolyse et le séchage du bois et/ou apportée dans le procédé, et du CO₂.

L'oxydation des produits de pyrolyse apporte l'énergie nécessaire au séchage du bois, à la montée en température des particules (et des gaz) et aux réactions de pyrolyse et de gazéification.

2. Procédés de gazéification

2.1. Lits fixes

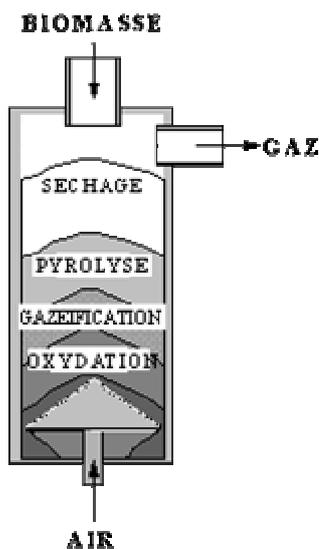


Figure 9. Lit fixe contre-courant

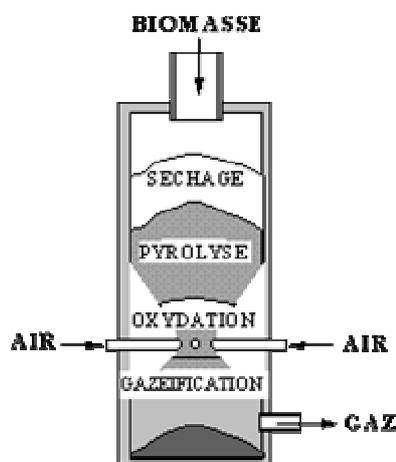


Figure 10. Lit fixe co-courant

Les lits fixes sont représentés figures 9 et 10.

Ils sont principalement utilisés pour des « faibles puissances » (cf. figure 15) pour des combustions sous chaudière (lit contre-courant) ou dans un moteur voire une micro-turbine (surtout pour les lits co-courants). Ils paraissent donc mal adaptés pour une production d'hydrogène à grande échelle.

Ces procédés sont technologiquement « assez simples » : le lit de bois/charbon de bois est soutenu par une grille qui permet le passage des gaz et la récupération des cendres.

La différence entre ces deux lits réside dans l'étagement des phases d'oxydation et de gazéification.

Pour le lit co-courant, l'air est injecté environ au centre du gazéifieur : la zone d'oxydation est alors « au dessus » de la zone de gazéification. Les gaz oxydés et chauds vont dans le même sens que le lit de bois « pyrolysé » (et partiellement oxydé) qui sera alors gazéifié. Les gaz de pyrolyse (chargés en goudrons) traversent la zone chaude d'oxydation et ils sont alors convertis sous l'effet de cette haute température et du contact avec le charbon de bois. C'est le principal intérêt du lit co-courant : le taux de goudrons à sa sortie est plus faible que pour un lit contre-courant.

Par contre, les goudrons ont un fort pouvoir calorifique, le gaz est alors plus pauvre.

Dans le lit contre-courant, l'air arrive par le bas du réacteur : la zone d'oxydation est alors « en dessous » de celle de gazéification. L'oxydation apporte de la chaleur nécessaire à la gazéification, à la pyrolyse puis enfin au séchage du bois. Les gaz quittent le réacteur à une faible température et ils sont saturés en eau. Compte-tenu qu'ils ne traversent pas de zone chaude après la pyrolyse, ils sont fortement chargés en goudrons. Le pouvoir calorifique des gaz produits est plus élevé que pour un lit contre-courant, à condition que le combustible ne soit pas très humide et que les gaz ne soient alors pas trop « chargés » en eau.

Un lit à contre courant sera réservé pour des applications en combustion sous chaudière à moins de fortement condenser les goudrons et de suffisamment épurer le gaz pour une application en combustion interne.

2.2. Lits fluidisés

2.2.1. Principaux types de lits fluidisés

Dans un lit fluidisé, l'ensemble des étapes : pyrolyse, oxydation, gazéification, sont réalisés dans un lit « de sable », le plus souvent d'alumine voire de dolomie ou d'olivine. Le principal intérêt du lit de sable est de favoriser les transferts de chaleur lit/bois qui favorise la production d'huile ou de gaz (cf. paragraphe V.3.2.). Dans un lit fluidisé, compte-tenu du temps de séjour des particules (de 20s à quelques minutes) de la température (~800°C pour la production de gaz), les principales réactions sont : la pyrolyse et l'oxydation des produits de pyrolyse (Graham et al., 1984). La réaction de gazéification ($C+H_2O$ ou $C+CO_2$) n'a pratiquement pas lieu compte-tenu de l'apport d'oxygène. En effet, la vitesse de gazéification est de l'ordre de 50 fois plus lente que celle d'oxydation pour une même température et une même pression partielle des gaz oxydants (Deglise, 1982).

Les lits fluidisés denses (ou « bouillonnant ») se caractérisent par une vitesse relativement « faible » de fluidisation de l'ordre de 0,5m/s (fonction de la classe granulométrique des particules). Ils sont peu flexibles en terme de variation de charge (peu de marge de variation de débit de fluidisation) et en terme de qualité du combustible (teneur en eau) (Van de Steene, 2001).

Afin de pallier ces inconvénients, la plupart des installations de grandes tailles se sont dirigées vers un lit fluidisé circulant (figure 11).

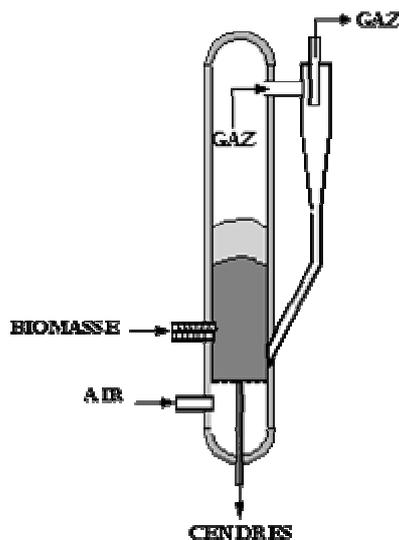


Figure 11. Lit fluidisé circulant de type Foster Wheeler ou Lurgi



Figure 12. Lit fluidisé double de type TNEE ou Güssing

Les lits fluidisés circulants ont une vitesse de fluidisation plus rapide que les lits fluidisés denses : elle est de l'ordre de 4 à 6 m/s (Van de Steene, 2001). Les gaz entraînent le lit. Ils sont ensuite séparés par un cyclone. Le lit est donc continuellement en recirculation. Celle-ci assure de ce fait un retour des imbrûlés (solides) mélangés au lit. Ce brassage et cette recirculation des particules assurent une meilleure flexibilité du lit en terme de variation de puissance et de qualité du combustible (Van de Steene, 2001).

Les lits fluidisés circulants peuvent être sous pression (jusqu'à environ 20 bar, le plus souvent sous pression de vapeur d'eau et d'air/oxygène) (procédé Bioflow/Foster Wheeler).

La figure 12 présente un lit fluidisé particulier. Un tel lit fluidisé « double » a été notamment développé à l'échelle pilote par une filiale de St Gobain (TNEE) et l'université de Nancy dans les années 1985 (Deglise, 2004). Il est devenu l'un des plus « populaires » suite au pilote développé par l'université de Vienne à « Güssing » dans les années 1995-2005. Corella et al. (2007) ont réalisé une revue très complète sur ces procédés.

L'idée de ce procédé est de séparer les étapes de pyrolyse et de combustion.

On introduit les plaquettes de bois dans une première zone de pyrolyse. La chaleur nécessaire à la pyrolyse et au séchage du bois est apportée par le lit de sable. Cette chaleur provient de la combustion des charbons de pyrolyse (ou d'un gaz) dans une autre partie du réacteur, séparée de la première par des siphons assurant l'écoulement du lit et l'étanchéité de ces 2 zones vis à vis des gaz. Un lit fluidisé double est un procédé difficile à mettre en œuvre notamment du fait du maintien de l'étanchéité entre ces 2 zones mais c'est un procédé qui possède un avantage important : les gaz de pyrolyse ne sont pas dilués dans l'azote de l'air ou dans le CO₂ d'oxydation des produits de pyrolyse, ce qui est le cas pour un lit fluidisé « simple ». Les gaz sont donc plus riches et ont une forte teneur volumique en hydrogène (cf. paragraphe IV.2.5. Composition moyenne des gaz).

2.2.2. Optimisation des conditions de pyrolyse/gazéification en lit fluidisé

De nombreuses études se sont intéressées à la pyrolyse/gazéification en lit fluidisé (non catalytique) sous vapeur d'eau avec apport d'énergie par des résistances électriques (Franco et al., 2002) ou avec apport d'oxygène (Turn et al., 1998, Gil et al., 1996).

Franco et al., 2002, ont déterminé un optimum, en terme de teneur en hydrogène, de rendement énergétique et de conversion du carbone, à 830°C et pour un rapport massique vapeur/biomasse de 0,6-0,7. Pour de telles conditions, les teneurs en hydrogène et méthane sont respectivement de 32 et 12%vol.

La teneur en méthane reste assez stable (à 10%vol.) jusqu'à 800°C. Elle diminue légèrement à partir de 850°C. Elle est d'ailleurs assez proche de celle obtenue en pyrolyse. Elle dépend assez peu du rapport vapeur/biomasse ce qui montre la faible importance de la réaction de reformage du CH₄ dans ces conditions et que la teneur en CH₄ dépendrait principalement des conditions de pyrolyse, dans un lit fluidisé.

Turn et al. (1998) et Gil et al. (1996) ont de plus étudié l'effet du rapport massique O₂/biomasse.

Turn et al. montrent que la teneur en hydrogène diminue en fonction du rapport O₂/biomasse (entre 0 et 0,37%mas.) du fait d'une plus importante oxydation des produits de pyrolyse. L'optimum en terme de plus fort potentiel de production d'hydrogène (en gH₂/kg biomasse) serait à 850°C avec un rapport massique vapeur/biomasse de 1,7 et oxygène/biomasse de 0 (apport de chaleur externe), d'où l'intérêt potentiel d'un lit double. L'apport de chaleur par caloporteur diminue l'oxydation du H₂ de pyrolyse et augmente le bilan matière (gH₂ produit/kg biomasse).

Gil et al. (1996) déterminent leur optimum surtout en fonction de la teneur en goudrons des gaz, pour les conditions suivantes :

- (H₂O+O₂)/biomasse entre 0,8 et 1,2 (kg/kg),
- H₂O/O₂ de 3 (mol./mol.),
- T_{gazéifieur} entre 800 et 860°C,
- un temps de séjour des gaz de 2s.

De plus, Gil et al. étudie l'influence de ces conditions sur la teneur des gaz en CH₄. Elle diminue fortement en fonction de la température du lit et lorsque les rapports H₂O/O₂ (de 2 à 3) et (H₂O+O₂)/biomasse (de 0,6 à 1,6) augmentent, sans doute du fait de l'oxydation du méthane. Pour les conditions optimales citées, on obtient un gaz avec environ 6 %vol. de méthane.

2.3. Lit entraîné

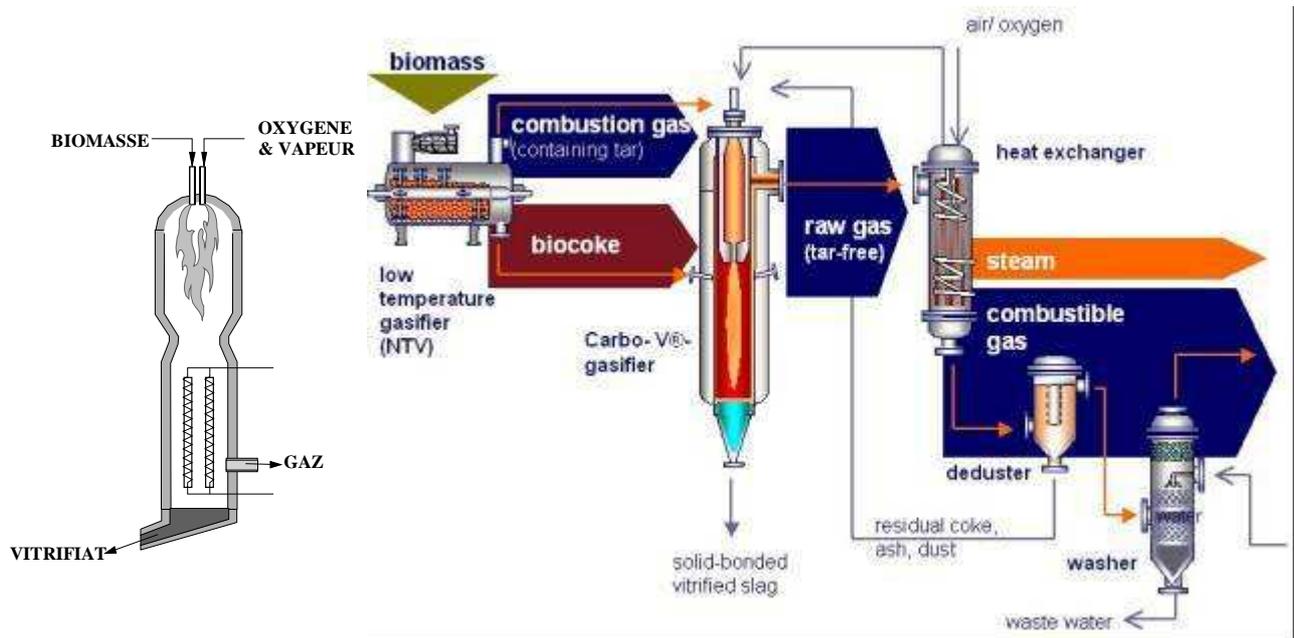


Figure 13. Lit entraîné Choren

Les lits entraînés (figure 13) se caractérisent par une importante vitesse des particules (supérieure à 6 m/s) dans le réacteur. La biomasse est injectée le plus souvent par le haut du réacteur sous forme de « poudre de charbon » ou de « liqueur noire » (= « slurry », mélange de condensats et de poudres de charbon issus d'une pyrolyse plutôt rapide) (Van de Steene, 2001).

Cette forme d'injection entraîne une forte densité de flux chaleur.

Les particules ont un temps de séjour faible de quelques secondes.

La conversion des goudrons et composés hydrocarbonés est assurée grâce à des températures très élevées : de l'ordre de 1500°C. A ces températures, les cendres fusionnent et sont recueillies sous forme de vitrifiats (« slag »).

La figure 13 décrit une configuration de lit particulière (technologie Carbo V de Choren). La biomasse subit un prétraitement du type pyrolyse puis les gaz et goudrons de pyrolyse sont injectés par le haut du gazéifieur et le charbon broyé est injecté au centre du réacteur. Le faible temps de séjour des particules impose de travailler avec des particules de très faibles granulométries (~100µm, fonction de la température) afin d'obtenir un bon taux de conversion du solide, limité par sa vitesse de conversion par H₂O et/ou O₂.

Les lits entraînés sont le plus souvent sous pression jusqu'à 20-30 bar (Future Energy).

2.4. Analyse comparative des procédés de gazéification

La figure 14 compare les principales conditions de fonctionnement des lits (Deglise, 1982).

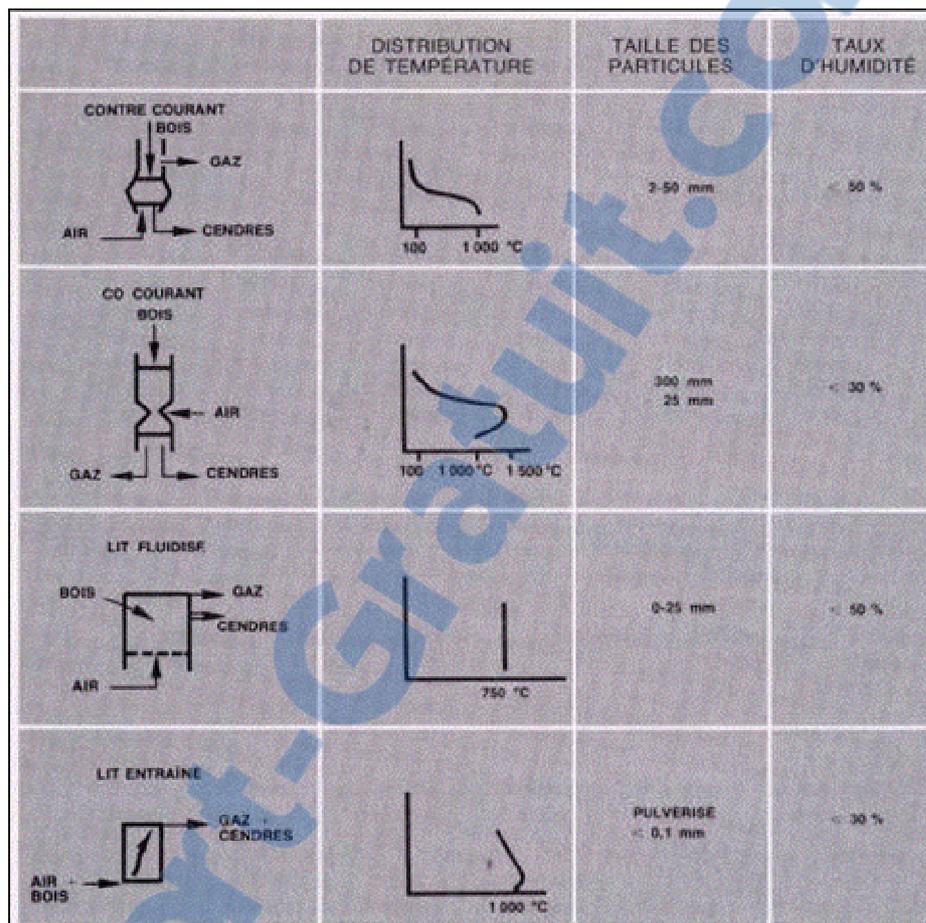


Figure 14. Conditions de fonctionnement des principaux lits de pyrolyse/gazéification (Deglise, 1982)³

Le temps de séjour des gaz est pour tous les lits de l'ordre de quelques secondes. Le temps de séjour des particules solides et certaines caractéristiques des lits sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5. Caractéristiques des différents lits (Van de Steene, 2001)

	Lit fixe	Lit fluidisé	Lit entraîné
Temps de séjour des particules solides	1 à 3 h	Quelques dizaine de secondes à quelques minutes	~1 s
Conversion des goudrons	Mauvaise	Mauvaise	Bonne
Aptitude à gazéifier les biomasses à fort taux de cendres	Relativement mauvaise	Modérée	Bonne
Acceptation de fines	Relativement mauvaise	Modérée	Bonne

Dans un lit fixe, le temps de séjour des particules relativement important et la haute température (supérieure à 800°C) permettent de réaliser les réactions de « gazéification » ($C+H_2O$ et $C+CO_2$) du charbon de pyrolyse, réactions avec un temps caractéristique de l'ordre de 30min (Van de Steene, 2001).

³ La température des lits entraînés est plutôt supérieure à 1200°C. Les particules dans un lit co-courant nécessitent une plus faible gamme de granulométrie : ~10-30mm.

Au contraire, dans un lit fluidisé le temps de séjour plus court des particules solides ne permet pas de réaliser les réactions de gazéification car l'apport d'oxygène va principalement oxyder les produits de pyrolyse.

La vitesse d'oxydation du charbon à l'oxygène est environ 50 fois plus rapide que celle de gazéification. Un lit fluidisé est un procédé presque exclusivement de « pyrolyse » puis d'oxydation à l'oxygène des produits de pyrolyse (Graham et al., 1984).

Les réactions dans un lit entraîné sont à notre connaissance encore mal connues mais compte-tenu des hautes températures mises en jeu ($> 1200^{\circ}\text{C}$) les réactions de gazéification pourraient être possibles.

Les principaux avantages et inconvénients des différents types de lits sont présentés dans le tableau 6. Compte tenu des contraintes technologiques liées à ces différents lits, ils ont été mis en œuvre pour des plages de puissances particulières. Les puissances sont le plus souvent données sur PCI combustible entrant (figure 15) ou sur PCI gaz produit.

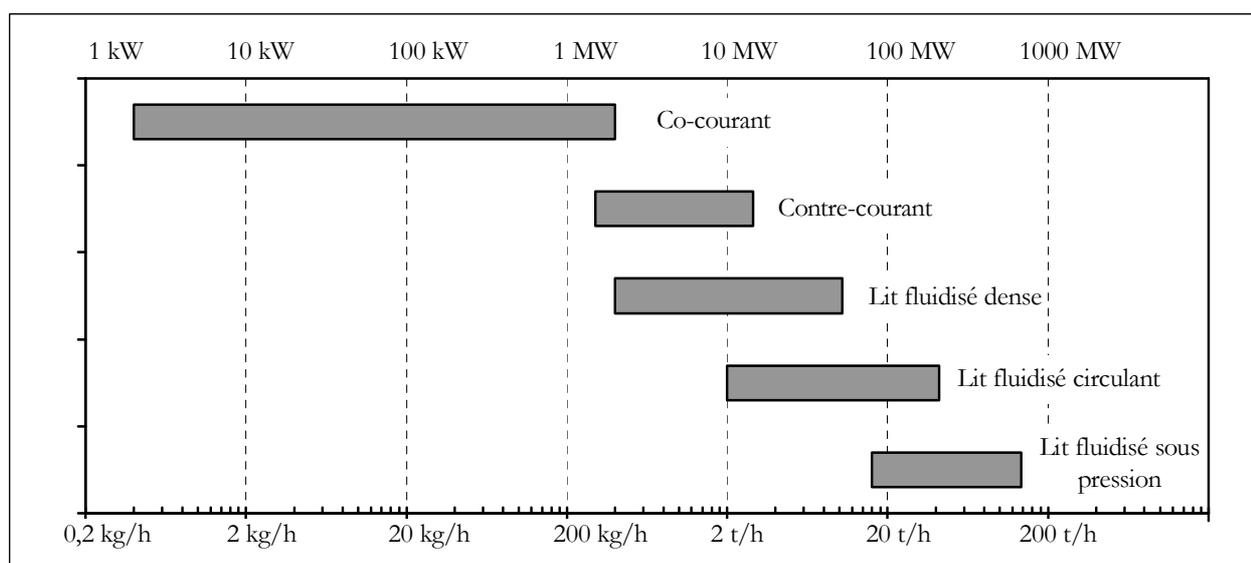


Figure 15. Classification des procédés de gazéification par tranches de puissance (Van de Steene, 2001)

Le rendement énergétique de la gazéification (PCI gaz produits/PCI bois sec) est rarement donné par les constructeurs. Les pertes sont dues principalement au séchage du bois, aux imbrûlés dans les cendres, aux pertes par transferts thermiques (surtout par rayonnement) et à l'épuration des gaz (diminution du PCI du gaz épuré lors de la séparation des goudrons, composés à fort PCI). De plus, il dépend de la bonne « régulation/conduite » du gazéifieur. Globalement, le rendement « gazéification et épuration des gaz » (PCI gaz « propre »/PCI bois sec entrant) est de l'ordre de 60-75 % en fonction des gazéifieurs et des chaînes d'épurations envisagées (Dufour, 2005b).

Un inventaire des principales installations de pyrolyse/gazéification est présenté en annexe 1 et des procédés en annexe 2.

Tableau 6. Avantages et inconvénients des différents types de lits (Van de Steene, 2001)

AVANTAGES	INCONVENIENTS
Co-courant	
<ul style="list-style-type: none"> - Simple de conception et éprouvé pour certains combustibles - Bon rendement de conversion du carbone - Gaz à relativement faible teneur en goudrons si combustible approprié 	<ul style="list-style-type: none"> - Peu flexible vis à vis des combustibles en terme de taille et de teneur en eau (faible teneur nécessaire) - Taille des installations très limitée (350 kW_e) - Possibilité de fusion des cendres dans la grille du réacteur avec blocage
Contre courant	
<ul style="list-style-type: none"> - Construction simple et robuste - Limite de taille plus élevée - Rendement élevé (PCI gaz/PCI bois sec) - Plus grande souplesse vis à vis de la teneur en eau du combustible (< 50%) 	<ul style="list-style-type: none"> - Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation - Gaz très chargé en goudrons - Inadapté à la production d'électricité sauf si forte condensation des goudrons
Lit fluidisé dense	
<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle des températures - Meilleurs transferts de matière et de chaleur que dans les lits fixes - Construction éprouvée - Pas de limite de taille - Traitement catalytique dans le lit possible - Teneur en goudrons modérée 	<ul style="list-style-type: none"> - Taille minimale pour être économique - Teneur en particules élevée dans les gaz - Pertes de C avec cendres par entraînement limitant les rendements - Préfère les particules de faible taille - Teneur en eau du combustible faible (<20%) - Sensible à la répartition granulométrique du combustible
Lit fluidisé circulant	
<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle des température et vitesse de réaction - Meilleure régulation en variations de charge que le lit dense, possibilité de faire varier les vitesses de fluidisation - Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille) - Teneur en goudrons modérée - Construction éprouvée - Taux de conversion élevé - Pas de limite de taille 	<ul style="list-style-type: none"> - Teneur en particules élevée dans les gaz - Taille minimale pour être économique
Lit entraîné	
<ul style="list-style-type: none"> - Très grande vitesse des réactions (très haute température) - Bonne capacité à gazéifier les combustibles à fort taux de cendres - Pas de limite de taille - Taux de conversion élevé - Gaz à faible teneur en goudrons 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût de préparation de la biomasse élevé (poudre ou liqueur, 70% < 70µm) - Haute température donne des gaz propres mais à faible PCI - Très forte taille minimale - Retour au sol des minéraux impossible car fusion des cendres

2.5. Composition moyenne des gaz

Il est difficile de ressortir une composition moyenne des gaz produits par type de lit car elle dépend des conditions de gazéification (température, pression, etc.), du combustible traité et de la mise en œuvre technologique du lit.

Cependant, des ordres de grandeur des compositions des gaz à la sortie des gazéificateurs, avant leur traitement, sont données dans le tableau 7. Mais il faut rester très prudent par rapport à ces valeurs.

Pour une valorisation des gaz en hydrogène, l'objectif sera d'obtenir le mélange le plus pur possible de CO et de H₂ en sortie du gazéificateur, avec la plus forte teneur en H₂. En revanche, pour une valorisation en combustion, on tentera de privilégier la production de composés hydrocarbonés, afin d'obtenir un gaz à plus fort PCI.

Lorsque la pression et l'agent de gazéification ne sont pas indiqués : les lits sont à la pression atmosphérique à l'air.

Tableau 7. Composition moyenne des gaz en fonction du type de lit

	Unité	Lit fixe co-courant	Lit fixe contre-courant	Lit fluidisé circulant	Lit fluidisé « indirect » de type FICFB (vapeur d'eau)	Lit fluidisé sous pression (20 Bar à l'air, type Bioflow)	Lit entraîné (oxygène/vapeur d'eau, 25 Bar, type Future Energy)
Teneur en eau du combustible	% sur masse sèche	6-25	10-50	13-20	n.d. (~ 20)	5-30	Produits de pyrolyse
Particules	g/Nm ³	0,1-8	0,1-3	8-100	5-10	n.d.	~ 0 (vitrification)
Goudrons	g/Nm ³	0,01-6	10-150	2-30	1,5-4,5	2,5-3,7 (goudrons légers)	n.d. (~ 0)
PCI	kWh/Nm ³	1,1-1,6	1-1,9	1-1,6	3,6	1,4-1,8	2,6
H ₂	% vol.	15-21	10-18	15-22	35-45	9,5-12	27
CO	% vol.	10-22	15-25	13-15	20-30	16-19	50
CO ₂	% vol.	11-13	8-10	13-15	15-25	14-18	14
CH ₄	% vol.	1-5	2-5,5	2-4	8-12	5,5-7,5	< 0,1
C _n H _m	% vol.	0,5-2	n.d.	0,1-1,2	n.d.	n.d.	n.d. (~ 0)
N ₂	% vol.	différence ~ 50	différence ~ 50	différence ~ 50	3-5	différence ~ 50	6
Source		A.Dufour, 2005b.			Communication de Repotec, constructeur	Communication de Foster Wheeler, constructeur	Communication de Future Energy, constructeur

n.d. = donnée non disponible

Remarque : Le tableau ci-dessus ne fournit que la composition des gaz pour un lit fluidisé sous pression à l'air car nous n'avons pas trouvé de référence suffisamment fiable et « mûre » pour un lit fluidisé sous pression « oxygène/vapeur d'eau ». Cette technologie reste néanmoins intéressante pour la production d'hydrogène.

Par rapport aux compositions moyennes des gaz présentées ci-dessus, les lits les plus intéressants pour la production d'un gaz riche en hydrogène sont les lits fluidisés « indirects » (ou « doubles »), les lits entraînés et les lits fluidisés sous pression (oxygène/vapeur d'eau).

L'énergie nécessaire à la gazéification est apportée soit par un lit caloporteur, soit par une combustion à l'oxygène pour éviter toute dilution des gaz dans l'azote de l'air, pénalisante pour l'épuration des gaz et la production d'hydrogène pur (cf. paragraphe IV.3.4.).

2.6. Procédés les plus intéressants pour la production d'hydrogène

Les procédés les plus intéressants pour la production d'hydrogène sont présentés dans le tableau 8 (Dufour, 2005b).

Tableau 8. Procédés de gazéification les plus intéressants pour la production d'hydrogène

Procédé	Type de procédé	Projet	Statut	Résultats
ex-Babcock Borsig/ FICFB/ Repotec	Lit fluidisé indirect vapeur	Clean Energy from Biomass	Terminé. Essais sur pilote de 100 kW.	Augmentation du taux de H ₂ de 12 % (de 44% à 56 %), diminution du CH ₄ de 10% à 6,5%teneur en goudrons : 0,3-0,5 g/Nm ³ .
		AER	Essais sur pilote. Premiers résultats publiés.	60 % d' H ₂ sur 12h. Gaz très riche en H ₂ et très pauvre en CO ₂ .
MTCI	Lit fluidisé indirect vapeur	-	Commercial	70% d' H ₂ produit avec des liqueurs noires de papeterie. Couplage avec SOFC en pilote.
Silvagas/ Ferco / ex-Batelle	Lit fluidisé indirect vapeur	Burlington, Winkleigh	Commercial (pour Winkleigh)	Produit peu d'hydrogène (20%) pour une technologie indirecte/vapeur et beaucoup de méthane (15%).
Bioflow/Foster Wheeler	Lit fluidisé circulant oxygène/ vapeur	<i>Chrisgas</i>	Démonstration	Modifications prévues pour 2008. Bons résultats en cycle combiné.
Renugas/GTI	Lit fluidisé dense sous pression oxygène/ vapeur	Carbona Skive	Commercial	Pilote et instal de Hawaï sous 20 bar arrêtée car problème d'alimentation en biomasse. Dans l'attente d'une opération de longue durée.
Carbo V/ Choren	Lit entraîné	Freiberg, Choren	Installation de démonstration de 45 MWth en phase d'essais	Production de méthanol et de diesel Fischer Tropsch (FT) Produit un gaz riche en H ₂ mais plutôt application FT.
Future Energy	Lit entraîné	Schwarze Pumpe (méthanol)	Commercial	Synthèse de méthanol depuis 20 ans, de FT prévue sur pilote de Freiberg.

Les critères de sélection ont été :

- la fiabilité des données (réponses ou non des constructeurs, publications, etc.),
- le statut du procédé (démonstration ou pilote),
- la concentration volumique en hydrogène dans les gaz produits.

Très peu d'installations produisant un gaz riche en hydrogène sont en fonctionnement ou ont fonctionné. C'est pourquoi ces critères sont suffisants pour réaliser une « pré-sélection » sommaire des procédés. Aucun procédé (*à notre connaissance*) n'a fonctionné, même à l'échelle pilote, couplé à une chaîne d'épuration des gaz pour produire de l'hydrogène « pur », contrairement aux filières « SNG », « Fischer-Tropsch » et « méthanol ».

3. Épuration et valorisation des gaz

3.1. Techniques d'épuration des gaz

Le gaz en sortie de ces réacteurs est « pollué ». Il contient des goudrons, des particules, etc. Il faut donc l'épurer.

L'épuration des gaz issus de la gazéification de biomasses est le principal enjeu technologique pour les procédés. Les goudrons, produits de pyrolyse, sont les composés qui posent le plus de difficultés.

Nous donnons dans le tableau 9 un bilan sommaire des techniques disponibles pour épurer les gaz à haute ou à basse température, d'après Bicochi (1998). Les techniques de conversion du CH₄ seront revues plus en détails (paragraphe V.).

Tableau 9. Techniques possibles d'épuration des gaz (Bicocchi, 1998)

Composés à traiter	Techniques possibles	
	Basse température (< 200°C)	Haute température (> 400°C)
Particules	Filtre à manches, lavage humide, électrofiltre (ESP en anglais)	Cyclone, filtre céramique ou métallique
Goudrons	Lavage humide à l'eau ou avec des solvants, ESP humide, adsorption, filtre à manche	Craquage thermique et/ou catalytique, à la vapeur avec des catalyseur de type Ni/Olivine par ex.
Composés alcalins	Séparés en tant que particules solides ou par dissolution	Séparés en tant que particules solides < 600°C
NH ₃	Lavage humide	Transformation catalytique en N ₂
H ₂ S, COS, R-SH	Lavage, adsorption sur ZnO	En développement
HCl	Lavage	En développement

L'épuration haute température entraîne un meilleur rendement énergétique si les gaz épurés alimentent des piles à combustibles (SOFC ou MCFC), une turbine à gaz ou un lit catalytique (synthèse Fischer-Tropsch, production d'hydrogène ou de gaz naturel de substitution), car ces procédés nécessitent une température d'entrée des gaz élevée. Cependant, l'épuration haute température est beaucoup moins mature que la basse température et présente de nombreuses incertitudes techniques.

3.2. Spécifications requises pour les différentes filières de valorisation des gaz

Les systèmes d'épuration doivent être dimensionnés en fonction de la valorisation des gaz envisagée. Le tableau 10 résume les spécifications des différentes filières de valorisation des gaz.

Tableau 10. Spécifications requises pour les principales voies de valorisation des gaz (Van de Steene, 2001)

Applications	Goudrons (mg/Nm ³)	Particules (mg/Nm ³)	Composés alcalins (mg/Nm ³)	Ammoniac (mg/Nm ³)	Composés chlorés (mg/Nm ³)	Composés soufrés (mg/Nm ³)
Moteur gaz	< 50	< 50	< 1	< 50	< 10	< 100
Turbine gaz	< 5	< 30	~ ppmv			
Synthèse Fischer-Tropsch, production d'hydrogène ou de gaz naturel de substitution	~ ppmv					

Les spécifications pour les filières de conversion catalytique des gaz de synthèse (synthèse Fischer-Tropsch, production d'hydrogène ou de gaz naturel de substitution) sont à notre connaissance encore mal définies.

3.3. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production d'électricité

La valorisation des gaz pour des applications électriques est présentée sur la figure 16, avec les rendements électriques (théoriques) escomptables (Babu, 2004).

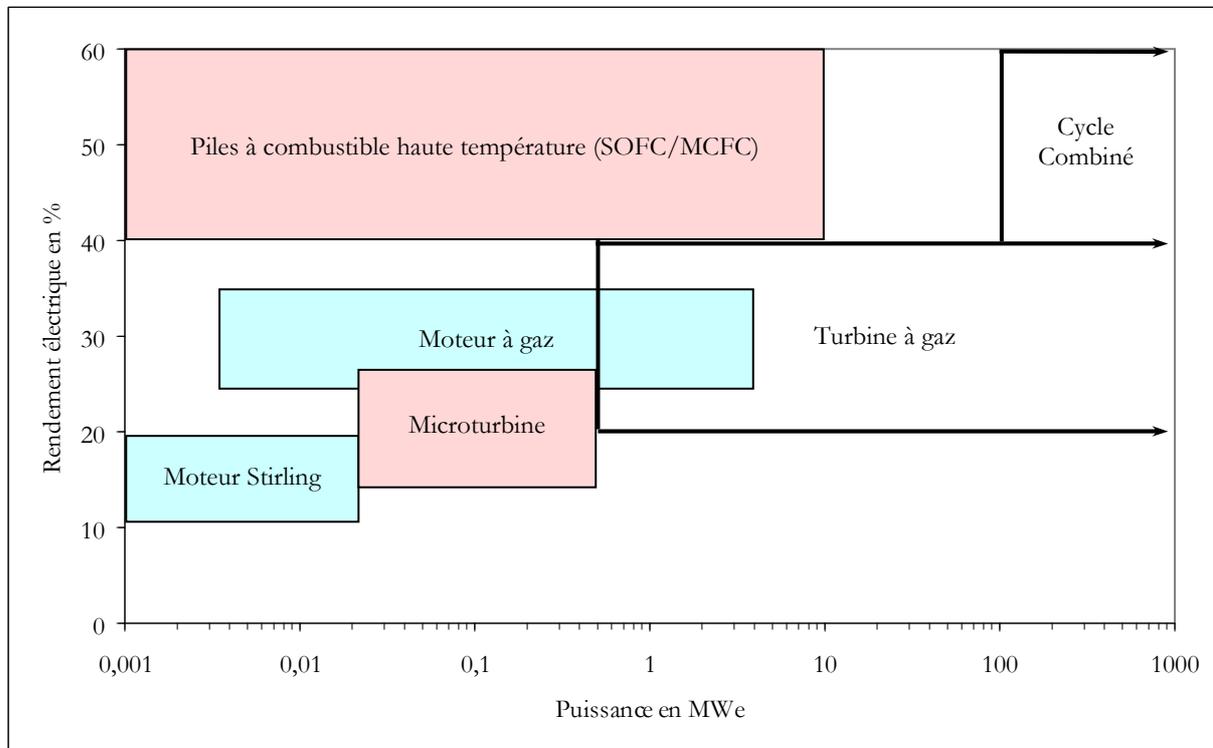


Figure 16. Rendements électriques escomptables pour différents systèmes de production d'électricité

La figure 16 montre que l'utilisation des Piles à Combustible (PACo) serait l'une des clefs pour la production d'électricité à des puissances de l'ordre de 1-10 MWe et à haut rendement (*les moteurs sont le plus souvent limités à des puissances de l'ordre de 3MWe pour un rendement de l'ordre de 35-40% kWhélec/PCIgaz, Gaz de France*). Le retour d'expérience et la maturité de ces piles ne sont pas encore suffisants. Des essais de couplage « gazéification/PACo » (sans reformage) sont en cours à l'échelle pilote, avec des premiers résultats prometteurs (rendement électrique supérieur à 40%, *Energy Center of Netherlands*).

En ce qui concerne les turbines à gaz, le modèle Typhoon d'Alstom a été modifié pour gaz pauvres et testé sur l'installation de Värnamo (*Foster Wheeler*). Les turbines (voire les cycles combinés) pourraient atteindre un statut commercial vers 2015. Les microturbines sont en cours de développement. Elles nécessitent des tests de plus longues durées (*Biomass Engineering*). Les expérimentations effectuées sur les meilleurs produits alimentés au gaz naturel tendent à montrer qu'elles ont du mal à se placer commercialement à cause d'un coût d'investissement élevé et d'un rendement faible par rapport aux moteurs de même gamme de puissance (retour d'expériences Gaz de France).

Les moteurs à gaz ont atteint un début de maturité commerciale (Herdin, 2004) mais toujours avec des problèmes inhérents aux goudrons. Les goudrons se condensent à divers points du moteur : membrane de régulation de débit de gaz, pales du turbo, etc., (Herdin, 2004).

Il est difficile de donner un coût du kWh électrique car il dépend fortement :

- du contexte (disponibilité et coût des combustibles),
- de la taille de l'installation,
- du procédé de gazéification, etc.

Pour autant, certains constructeurs nous ont transmis des coûts d'exploitation. Par exemple, pour l'installation de démonstration de Güssing/Repotec (Autriche, lit fluidisé indirect), le coût d'investissement a été d'environ 10 M€ pour Güssing (pour 2MWe et 4,5MWth). Les coûts d'exploitation sont environ de 2 M€ sur la base de 7000 h de fonctionnement dont :

- 50 % est imputable à l'achat du combustible bois (soit entre 0,7 et 1,6 c€/kWh),
- 10 % aux consommables (catalyseur, eau/solvant, etc.),
- 15 % à l'électricité achetée,
- 10 % au personnel,
- 15% au coût de maintenance.

Le prix de rachat de la chaleur est de 2c€/kWh et celui de l'électricité en Autriche était en 2004 de 16c€/kWh contre environ 6 c€/kWh en France.

En France, le prix de rachat « réglementaire » de l'électricité est beaucoup trop bas. C'est pourquoi aucun projet de gazéification n'est viable mis à part lors de réponses aux appels d'offres de la Programmation Pluriannuelle des Investissements. 6 installations de gazéification ont été retenues lors du PPI de Janvier 2005 mais elles ne sont toujours pas en cours de construction au 10/2007. Le prix de rachat de l'électricité prévu pour le prochain PPI de 2008 est de l'ordre de 15c€/kWh et devrait donc permettre de lancer la filière.

Globalement, pour 1kWh, on consomme 4kWh PCI bois (rendement électrique de 25%). Il faudra donc rajouter environ 6 à 8c€/kWh (coût d'1kWh PCI bois compris entre 1,5 et 2c€) au coût du kWh hors combustible. On voit bien ici l'importance de l'augmentation des rendements électriques et de l'optimisation du coût du combustible.

3.4. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production d'hydrogène

La figure 17 décrit sommairement la chaîne d'épuration des gaz de synthèse afin d'obtenir de l'hydrogène « pur ».

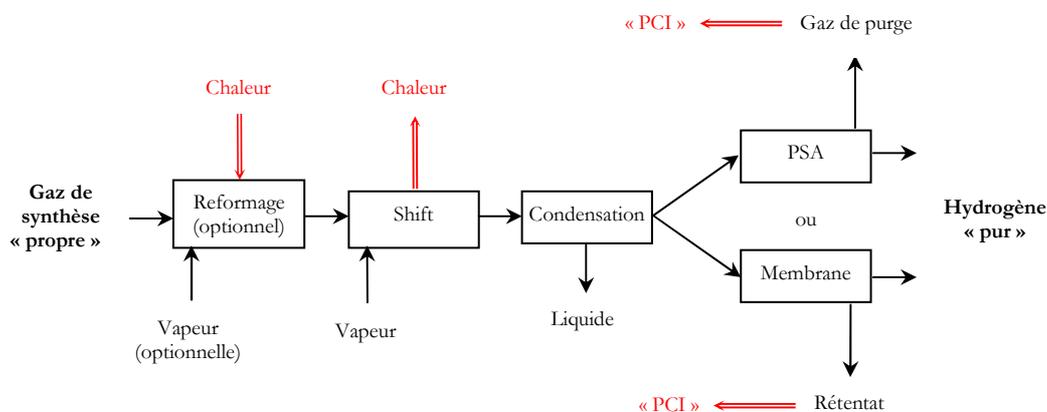


Figure 17. Schéma simplifié d'un procédé de production d'hydrogène pur (Larson, 1992)

Compte tenu qu'aucune installation de gazéification de biomasses n'a été couplée avec une production d'hydrogène pur, il est très difficile d'estimer le coût d'un tel procédé. Les estimations économiques disponibles sont le fruit de modélisations.

La gazéification de biomasses resterait plus coûteuse pour produire de l'hydrogène que la gazéification du charbon ou que le reformage du gaz naturel.

Le coût du combustible « biomasses » (environ 10 €/MWh PCI) représenterait 30% du coût de production de l'hydrogène. Dans le cas du reformage de gaz naturel, le combustible représente plus de 60% du coût de l'hydrogène. Par ailleurs, pour une taxe aux émissions de carbone fossile de 100 €/t, la production d'hydrogène par gazéification de biomasses deviendrait moins coûteuse que la gazéification du charbon ou le reformage du gaz naturel (Larson, 1992).

Une unité de gazéification indirecte ou par lit fluidisé sous pression (oxygène/vapeur) de 400 MWth pourrait produire de l'hydrogène à un coût de l'ordre de 8 \$US 2001/GJ, soit environ 38 €/MWh PCI (Hamelinck, 2002).

3.5. Etude technico-économique de la valorisation des gaz pour la production de gaz naturel de substitution

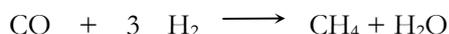
Contrairement à la production d'hydrogène pur, la production de méthane (Substitute Natural Gas, SNG) a déjà été expérimentée à l'échelle pilote. Les autrichiens « Repotec » devraient mettre en place une unité de démonstration à Oberwart produisant 200Nm³/h de « méthane », injecté sur le réseau de gaz naturel (début de construction de la première phase en 2005).

ECN (Energy Center of Netherlands) envisage même des opérations commerciales à partir de 2008 (Mozaffarian, 2003). Gasunie et Gastec sont très actifs dans ce domaine.

Dans ce sens, la production de SNG est plus « mature » que la production d'hydrogène pur. Elle pourrait être réalisée « tout de suite, sans modification » du schéma actuel de transport du gaz naturel.

La production de « GAZ VERT » (ou de « SNG ») pourrait être l'un des principaux enjeux pour Gaz de France pour le court terme (2010), dans le domaine de la gazéification.

Nous ne détaillons pas les différentes technologies de méthanation et les différentes réactions mises en jeu. Globalement, la réaction de méthanation est la suivante :



Cette réaction a lieu entre 300 et 750°C sur des catalyseurs à base de nickel ou de ruthenium, à 30Bar. Elle est exothermique. Des unités de méthanation ont été modélisées afin d'estimer leur coût (Mozaffarian, 2003).

L'hydrogazéification (gazéification sous atmosphère d'hydrogène) serait la voie la plus favorable en terme de coût (20 €/MWh PCI) et de rendement énergétique (80%) mais c'est une solution qui a beaucoup moins d'intérêt si l'hydrogène est d'origine fossile (gaz naturel). Elle a donc beaucoup moins de potentiel vis à vis de la réduction des émissions de CO₂.

Le tableau 11 résume les coûts escomptés pour la production du SNG par gazéification « indirecte/vapeur » et sous pression à l'oxygène.

Tableau 11. Coûts escomptés pour la production de SNG par gazéification (Mozaffarian, 2003)

Coût en €/MWh PCI du SNG	Minimum	Moyen	Maximum
Gazéification à l'oxygène sous pression	18,4	30,6	41,7
Gazéification indirecte vapeur	16,2	28,1	40,0

Le coût moyen de la gazéification indirecte serait plus faible que pour la gazéification à l'oxygène sous pression. Cela est notamment dû à la différence des coûts d'investissement des unités : la gazéification à l'oxygène est plus chère du fait du coût de la production d'oxygène. Des installations de 100 MWth PCI_{input} ont été considérées avec un coût de la biomasse de 8,3 €/MWh PCI (ce qui est très faible, on aurait plutôt du considérer 15-20 €/MWh PCI). Leur rendement énergétique est sensiblement égal : de l'ordre de 67 % sur PCI. Les coûts d'investissement moyen sont de 480 €/kWth pour la gazéification à l'oxygène et de 450 €/kWth pour la gazéification indirecte. En revanche, la gazéification indirecte (du type Batelle) serait plutôt réservée à des unités de production décentralisée inférieures à 100 MWth alors que la gazéification à l'oxygène laisse espérer une réduction des coûts du fait d'une augmentation de l'échelle (> 100 MWth) (Mozaffarian, 2003).

Une technologie intéressante à développer, d'après l'analyse effectuée dans ce rapport, serait une gazéification indirecte avec un gazéifieur sous pression, afin d'éviter les surcoûts engendrés par l'unité de production d'oxygène et de compression des gaz en amont de la méthanation, mais une telle technologie semble très difficile à mettre en œuvre.

Le coût du combustible est le paramètre qui a la plus grande influence sur le coût du SNG. D'où l'intérêt d'optimiser le coût de la biomasse. A ces niveaux de puissance (> 100 MWth), il sera très difficile de trouver un seul gisement en déchets de biomasses. Il faudra sans doute aussi envisager une alimentation du procédé en plaquettes forestières.

Les coûts de réduction des émissions de CO₂ seraient compris entre 83 €/t de CO₂ évité (gazéification indirecte) et 95 €/t (gazéification oxygène sous pression), par rapport au coût et aux émissions du Gaz Naturel, ce qui est inférieur à une taxe de 100 €/t. Si elle se met en place, les filières SNG pourraient rapidement devenir économiquement viables, à l'horizon 2010 (Mozaffarian, 2003).

4. Etude des possibilités de couplage Gaz Naturel/Gazéification

Nous proposons un schéma (figure 18) qui présente les différents couplages possibles entre la gazéification de la biomasse, le gaz naturel et l'électricité suivant une évolution temporelle « non quantifiée » et fonction de la maturité des technologies.

Nous en profitons pour mentionner sur ce schéma différents modes d'alimentation d'une unité centralisée car la production d'hydrogène ou de méthane serait envisagée avec des unités de grande taille (> 100MWth). Pour des raisons d'économie d'échelle et de transport, les plaquettes forestières seraient « prétraitées » par pyrolyse (rapide ou non, avec apport ou non de gaz naturel) au plus près du gisement forestier. Puis la biomasse serait transportée sous plus haute densité énergétique vers une unité de gazéification centralisée de production de gaz de synthèse (de méthane ou d'hydrogène) placée sur une canalisation d'un réseau de gaz naturel pour une éventuelle injection.

L'unité de gazéification centralisée pourrait être un lit fluidisé (sous pression ou non, double ou non) ou un lit entraîné. L'injection d'une biomasse « prétraitée » (sous forme de slurry) permettrait de diminuer les coûts de

compression dans le cas d'une gazéification sous pression. Encore faut-il que cette multiplication d'unités n'augmente pas trop fortement les coûts d'investissement et de fonctionnement de l'ensemble de la chaîne.

Un tel schéma aurait un intérêt d'un point de vue « socio-économique » : une production centralisée de gaz de synthèse serait couplée avec une valorisation « locale » des bois, grâce à ce prétraitement. Ces unités de « prétraitement » pourraient être la propriété d'autres structures (de type SARL voire Coopérative Forestière) en contrat d'approvisionnement avec le gestionnaire de l'unité « centralisée » (groupe gazier, pétrolier, etc.).

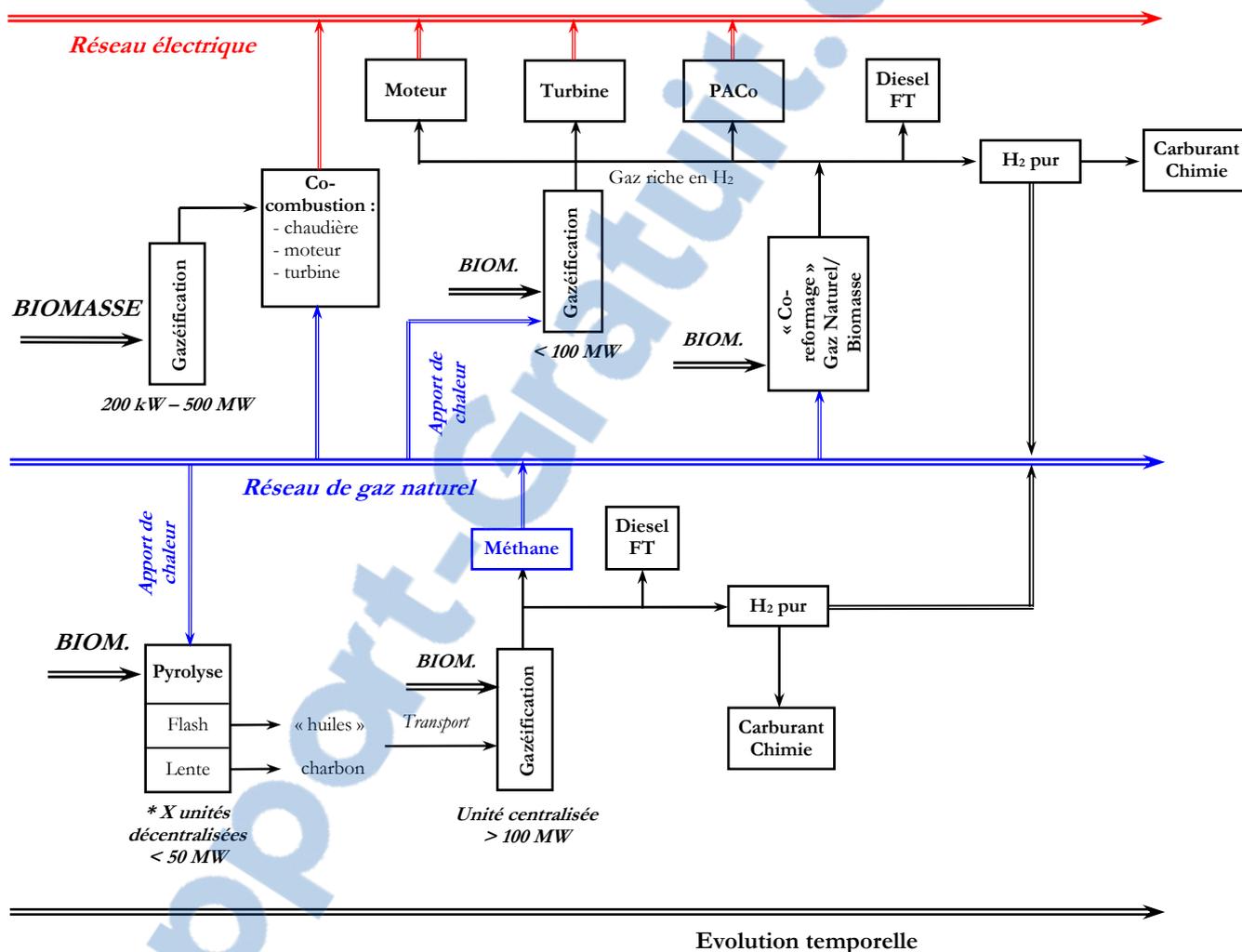


Figure 18. Possibilités de couplage entre les différents vecteurs énergétiques : biomasse, gaz (CH₄ ou H₂) et électricité

Le Gaz Naturel et le Bois sont des énergies très complémentaires. La gazéification augmente encore les possibilités de couplage entre « Biomasse » et « Gaz Naturel » par :

- les possibilités de co-combustion du gaz de synthèse et du gaz naturel dans les applications chaudières, moteurs, turbines ;
- la capacité de produire un méthane synthétique propre et à très faible bilan CO₂ qui pourrait être injecté dans un réseau de gaz naturel ;
- la possibilité à plus long terme de produire de l'hydrogène, dont l'injection sur le réseau serait également envisageable : la gazéification s'impose aujourd'hui dans les prédictions économiques (projet européen Hyways) comme la voie renouvelable la plus compétitive pour la production d'hydrogène.

5. Avantages et inconvénients de la gazéification en comparaison de la combustion directe

Les principaux avantages de la gazéification par rapport à la combustion sont :

- un meilleur contrôle des rejets gazeux pour des unités de gazéification centralisées,
- des meilleurs rendements de production d'électricité (plus de 40 % sur un cycle combiné),
- le gaz et l'électricité sont des vecteurs énergétiques « plus faciles » à transporter que le bois,
- la valorisation des gaz est plus souple que celle d'un solide : meilleure régulation de la combustion ou co-combustion des gaz⁴, valorisation possible de la biomasse toute l'année par injection dans un réseau, etc.

De plus, la combustion est le plus souvent limitée aux milieux ruraux (ou proches des gisements de biomasses) et aux particuliers voire au tertiaire. Elle est mal adaptée à l'industrie. La gazéification transforme la biomasse en un vecteur énergétique (gaz, électricité ou liquide) plus accessible (via un réseau de gaz ou d'électricité) à un plus grand nombre de clients potentiels : du particulier à l'industriel, proches ou non du gisement.

La combustion du bois a un bilan quasiment neutre vis à vis de l'effet de serre. La gazéification (en unité centralisée) permettrait d'avoir un bilan « négatif » par rapport à l'atmosphère si le CO₂ issu de la gazéification du bois est capturé lors de l'épuration des gaz de synthèse puis séquestré.

Dans une approche de gestion intégrée de la ressource bois, un énergéticien pourrait devenir propriétaire d'une forêt « jeune », à coût très faible, qui deviendrait une ressource croissante de gaz « vert » et un puits de carbone si le bois produit est valorisée par gazéification centralisée (la séquestration du CO₂ serait plus difficile pour une valorisation de cette forêt par combustion).

Pour autant, la gazéification est « plus complexe » à mettre en œuvre que la combustion notamment du fait de l'épuration des gaz et elle est plus coûteuse. Si des références existent en gazéification pour cogénération, les autres filières (production de SNG, de biocarburants et d'hydrogène) ne sont pas encore à un stade de maturité industrielle suffisant pour proposer une offre commerciale à court terme. Nous sommes donc sur des échelles de temps légèrement différentes (cf. figure 18).

Cependant, de nombreux efforts en R&D rendent les filières de gazéification de plus en plus matures et de plus en plus concurrentielles, avec un bilan économique qui serait encore amélioré par une éventuelle taxation du CO₂. De plus, la production de méthane ou d'hydrogène par gazéification de biomasses serait plus stable vis à vis d'éventuelles fluctuations du prix du gaz naturel et du cours du pétrole.

⁴ La valorisation par combustion des gaz de gazéification ne doit être envisagée que pour des applications spécifiques, le plus souvent industrielles, mais non pour répondre à un besoin de « chaleur » pour lequel la combustion « directe » sera toujours privilégiée.

6. Conclusion et perspectives

Un grand nombre de procédés de gazéification a été développé, surtout pour des applications électriques en petite cogénération. Pour autant, il y a peu de constructeurs qui proposent des solutions « éprouvées », avec un retour d'expériences suffisant (au moins supérieur à 1000 h).

La co-combustion sous chaudière (notamment avec du gaz naturel) et la combustion moteur sont les modes de valorisation des gaz les plus matures. L'installation de démonstration de Värnamo (Foster Wheeler) a permis de crédibiliser la filière pour des applications en cycle-combiné.

Toutefois, les filières « combustion/turbine » et « gaz de synthèse » (production d'hydrogène, de méthane ou de biocarburant) nécessitent encore certains développements notamment au niveau de l'épuration des gaz.

Le principal enjeu pour le changement d'échelle des applications « turbine à gaz » et piles à combustibles (SOFC) est le développement de l'épuration haute température. Par ailleurs, cette voie d'épuration augmenterait les rendements énergétiques pour la production d'hydrogène pur ou de gaz naturel de substitution (« SNG »).

La filière SNG paraît plus mature que la filière « bio-H₂ ». Elle pourrait être un moyen pour développer les bioénergies à grande échelle (unités supérieures à 100 MWth), à moyen terme (2015-2020).

L'injection de SNG dans un réseau de gaz pourrait servir de transition vers l'injection d'hydrogène.

La production d'hydrogène par gazéification est le fruit d'importants travaux de recherche car c'est la filière la plus intéressante par rapport à la réduction des émissions de CO₂. Couplée avec la séquestration du CO₂, elle permettrait même d'avoir un « bilan CO₂ négatif » et ainsi de « pomper » le carbone atmosphérique (« contenu » dans le bois) vers des puits de carbone.

Les procédés de gazéification pour la production d'hydrogène sont principalement les lits fluidisés (avec vapeur d'eau) double ou avec apport d'oxygène (pur) et les lits entraînés. Nous n'avons pas considéré dans cette étude les procédés qui feraient intervenir une autre source d'énergie que la biomasse (électricité, gaz naturel, etc.).

Une modélisation sous logiciel Hysys de la chaîne d'épuration des gaz (shift, PSA, etc.) pour la production d'hydrogène a été réalisée par Gaz de France (Papadoupoulo, 2004, Bertolis, 2002). Des procédés de production d'hydrogène par gazéification de biomasses ont été évalués d'un point de vue environnemental (approche Analyse du Cycle de Vie, ACV) sous logiciel Simapro (Papadoupoulo, 2004, 2005). Ces études ont pour principale conclusion que la conversion du méthane en hydrogène est l'un des principaux enjeux technique et environnementale pour cette filière. C'est pourquoi ce sujet a été défini comme l'objectif de cette thèse.

Des pilotes ont atteint des teneurs de plus de 60%vol. d'hydrogène (lit fluidisé double). Les lits fluidisés doubles produisent jusqu'à 15 %vol. de méthane. Les procédés avec oxydation des gaz de pyrolyse (lit fluidisé simple et entraîné) ont des gaz plus dilués dans le CO₂ et H₂O et des plus faibles teneurs en méthane (~ 5%) car une partie de celui-ci est oxydée. Ils ont un plus faible gain potentiel de conversion du méthane en hydrogène. C'est pourquoi nous allons le plus souvent considéré des lits fluidisés doubles à la suite de ce rapport.



Il serait intéressant pour Gaz de France de réaliser une analyse multicritère (socio-économique, environnementale et énergétique) suivant une approche ACV. Une telle étude permettrait de comparer la filière « biomasses-hydrogène » aux autres moyens de production d'hydrogène et aux autres modes de valorisation des différentes biomasses dont le bois.

Le Gaz Naturel et le Bois sont des énergies très complémentaires. La gazéification augmente encore les possibilités de couplage entre « Biomasses » et « Gaz Naturel ». D'où l'intérêt pour Gaz de France de développer la gazéification.

V. Mécanismes de la conversion thermochimique du bois

1. Introduction

L'objectif est désormais de mettre en évidence les principaux mécanismes thermiques et réactionnels mis en œuvre dans les procédés de pyrolyse/gazéification du bois. Nous avons retenu le bois comme type de biomasse car c'est cette ressource qui concentre le plus fort potentiel, d'après l'étude des ressources (tableau 4).

Cette recherche bibliographique sera plus particulièrement centrée sur l'étude de la formation et de la conversion du méthane dans les procédés, pour la production d'hydrogène.

Dans un premier temps, la formation du méthane lors de la pyrolyse du bois est étudiée. La conversion du méthane est ensuite revue en phase homogène à haute température (en phase gaz) et en phase hétérogène.

Pour chacune des ces étapes, les conditions envisagées sont le plus souvent celles d'un lit fluidisé à la vapeur (double ou à l'oxygène) ou d'un lit entraîné (oxygène/vapeur), procédés identifiés comme les plus prometteurs pour la production d'hydrogène (Larson et al., 1992, Hamelinck et al., 2002, Dufour, 2005b), compte-tenu de la forte teneur en hydrogène des gaz et de leur taille suffisamment importante (> 100-200MW) pour envisager une production d'hydrogène « pur ».

Dans une optique de conversion du méthane à Basse Température (inférieure à 1000°C), nous nous placerons exclusivement dans le cas d'une gazéification en lit fluidisé à la vapeur d'eau. La conversion en phase homogène du méthane à haute température (supérieure à 1000°C) peut être envisagée comme un post-traitement des gaz après un lit fluidisé ou comme « l'étage en phase gaz » d'un lit entraîné.

2. Composition du bois

(Perré, 2006, Gourdon, 2003)

Le bois est constitué de trois catégories de composés : les composés des parois des cellules, les extractibles et les cendres.

Les extractibles présents en quantité variable de 4 à 15 % sont principalement les : terpènes, résines, acides gras, tannins et pigments. Leur impact sur la pyrolyse du bois est mal connu mais il pourrait être significatif. Ces composés ne sont pas présentés plus en détails.

Les parois cellulaires sont principalement constituées de glucides (cellulose et hémicelluloses) et de lignine. Il est important de présenter sommairement leur répartition et leur structure moléculaire afin de mieux comprendre par la suite leur décomposition thermique.

2.1. Structure anatomique d'une fibre de bois

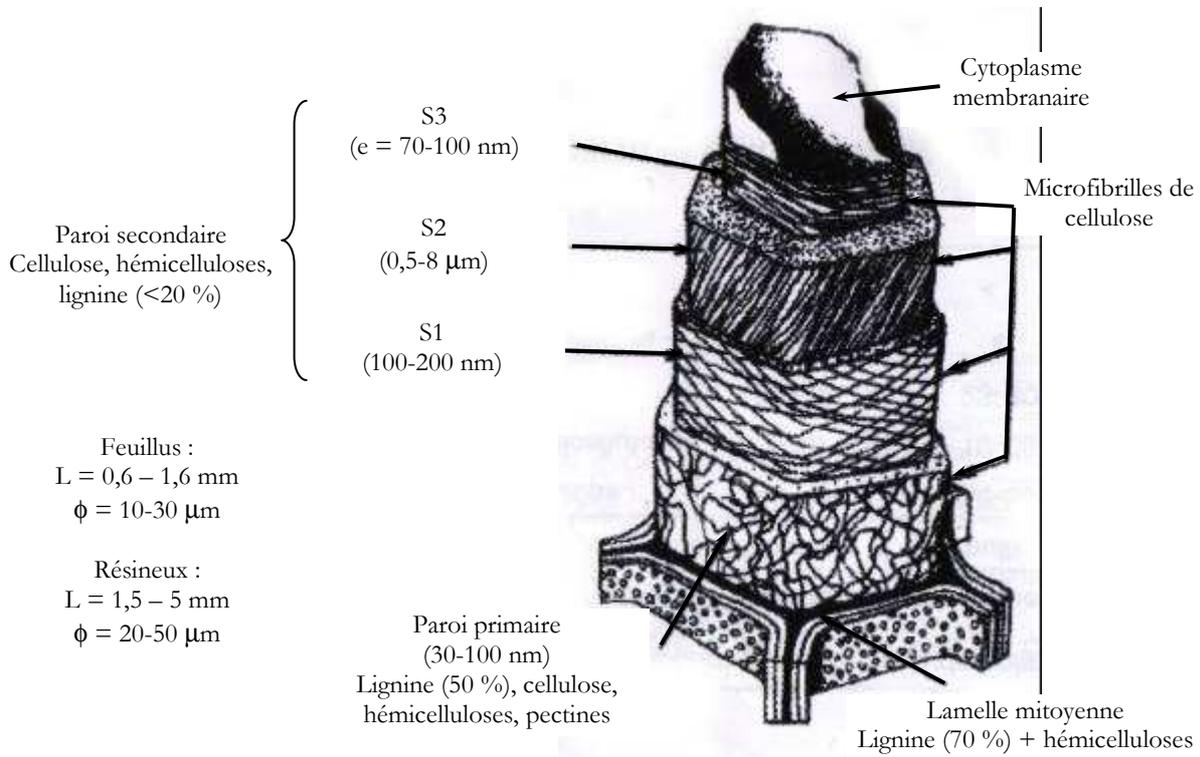


Figure 19. Structure anatomique d'une fibre de bois (trachéides)

La structure anatomique du bois est celle d'un matériau fibreux (figure 19). Les fibres sont constituées de cellules allongées de 1 à 3 mm et d'environ 2/100 de mm de large. Ces cellules sont disposées parallèlement à l'axe du tronc.

2.2. Structure moléculaire de la cellulose

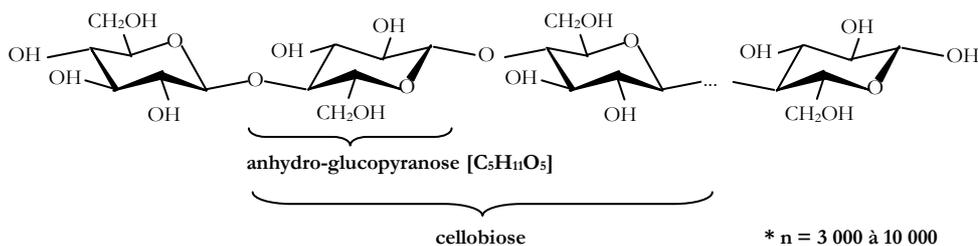


Figure 20. Structure moléculaire de la cellulose

La taille d'une molécule de cellobiose est de l'ordre du nanomètre. La longueur des chaînes de cellulose est exprimée par le Degré de Polymérisation. La cellulose naturelle a un DP d'environ 10.000 unités.

2.3. Structure moléculaire des hémicelluloses

Les hémicelluloses sont moins bien définies dans la littérature que la cellulose.

Il en existe un grand nombre. Leurs chaînes sont constituées majoritairement de pentoses (D-xylose, L-arabinose) qu'on trouve en grande quantité dans les feuillus ou d'hexoses (β-D-glucose, β-D-mannose, α-D-

galactose) particulièrement dans les résineux, ainsi que des acides uroniques (notamment l'acide 4-O-méthyl- α -D-glucuronique).

Elles sont irrégulières, assez amorphes et peu stables (facilement hydrolysables).

Les hexoses qui constituent « le squelette » des hémicelluloses possèdent une structure moins stable que le glucose en position chaise dans la cellulose. L'orientation des liens hydroxyles de la cellulose permet les liaisons hydrogène entre fibres de cellulose et ainsi des zones cristallines. La stabilité de la structure des hémicelluloses souffre de ce manque de cristallinité, ce qui explique en partie la plus faible stabilité chimique des hémicelluloses par rapport à la cellulose.

Leur Degré de Polymérisation est de l'ordre de 50 à 300. Ces chaînes peuvent être linéaires ou ramifiées selon les cas.

Les composants primaires des hémicelluloses sont les galactoglucomannanes (glucomannanes) et arabinoglucuronoxylanes (xylanes), représentés sur la figure 21. L'hémicellulose majoritaire du bois « tendre » est le galactoglucomannane.

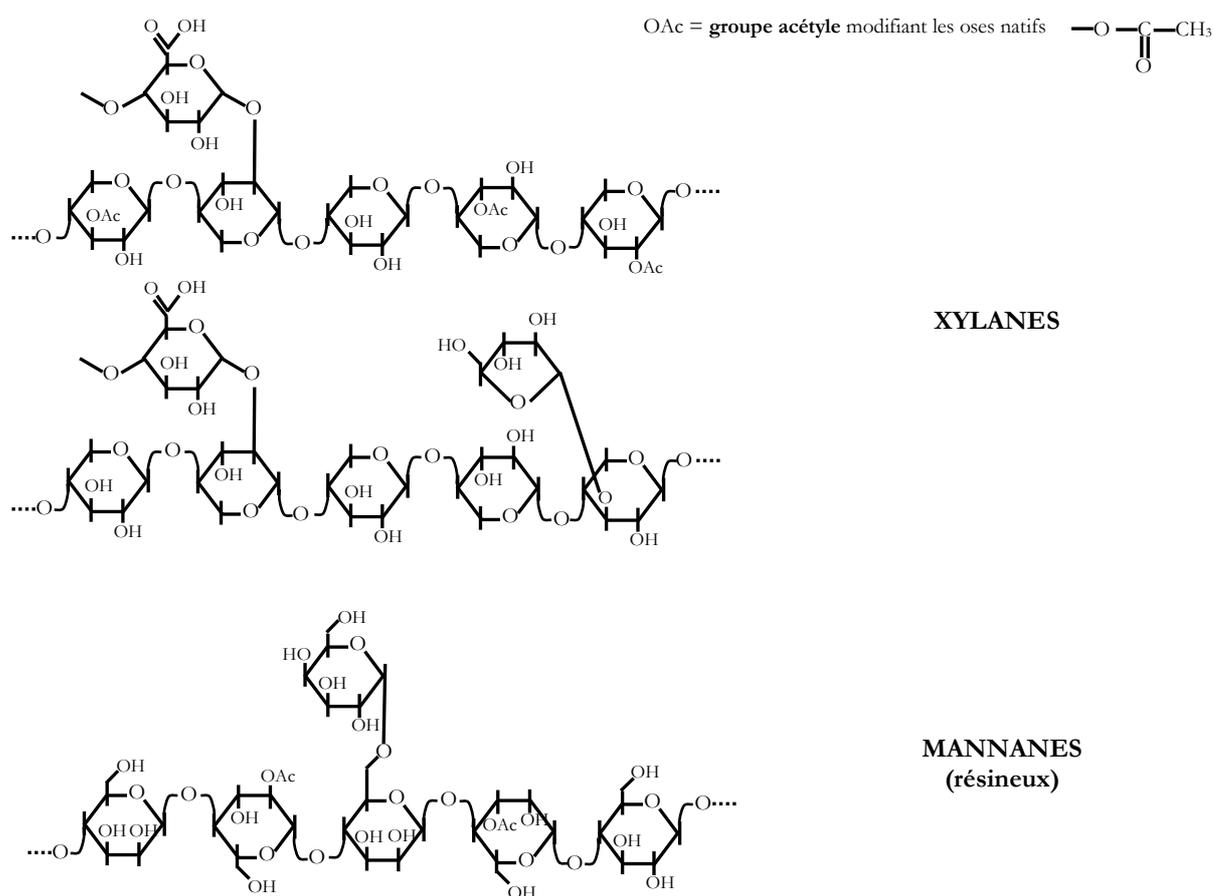


Figure 21. Structure moléculaire des hémicelluloses

2.4. Structure moléculaire de la lignine

Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine n'est pas un glucide. Elle est formée à partir d'un noyau benzénique. Nous présentons ci-dessous la structure de ses monomères.

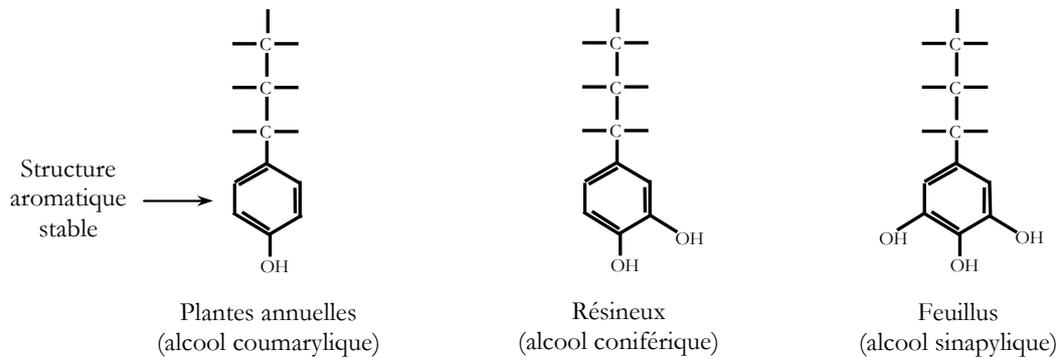


Figure 22. Monomères de la lignine : motif phénol-propane (C_9)

La polymérisation de la lignine est tridimensionnelle car ses monomères possèdent différents sites possibles de polymérisation. C'est un polymère réticulé, amorphe, très stable, assez hydrophobe et à haut poids moléculaire.

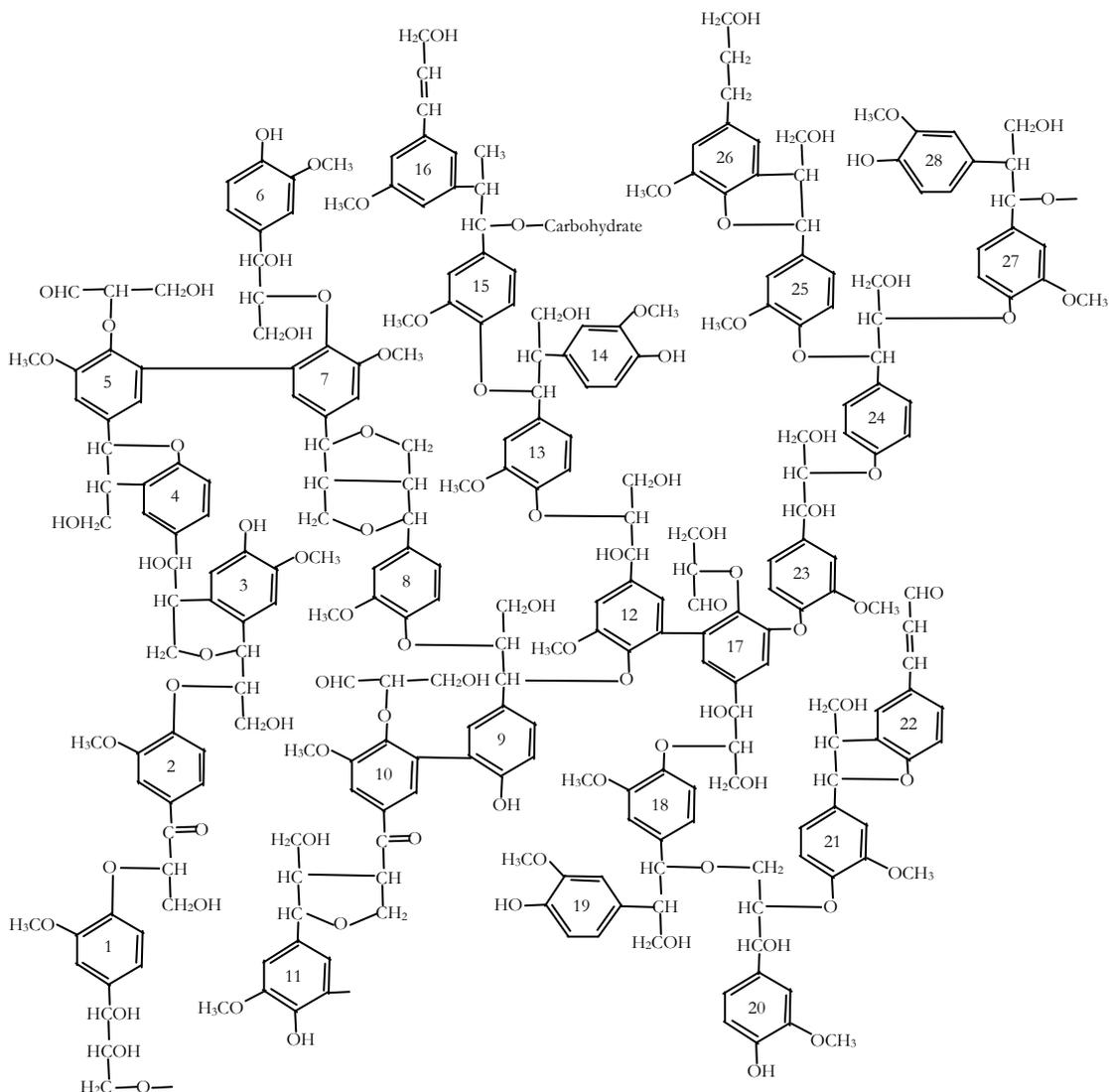


Figure 23. Exemple de structure d'une lignine (ici d'un bois tendre)

2.5. Teneurs en lignine, cellulose, hémicelluloses et autres composés

Les résultats donnés dans le tableau 12 représentent des valeurs moyennes car les teneurs varient en fonction des essences de bois, des conditions climatiques, de l'échantillonnage, de l'âge des bois, du taux d'écorce, etc.

Tableau 12. Teneur en cellulose, hémicelluloses, lignine et extractibles de biomasses lignocellulosiques

% mas. sur sec	Douglas (Gronli, 2002)	Epicéa (Gronli, 2002)	Hêtre (Gronli, 2002)	Eucalyptus (Franco, 2002)	Paille de blé (Ademe, 1998)
Cellulose	65	69	78	41	49 à 54
Hémicelluloses				27	26 à 32
Lignine	29	29	20	27	16 à 21
Extractibles	6	2	2	4 ¹	-

¹ estimation

La bibliographie ne fournit parfois que la teneur totale en holocelluloses (hémicelluloses+cellulose), la teneur en cellulose est globalement constante pour toutes les essences et est de l'ordre de 42 % +/- 2%. On pourra estimer la teneur en hémicelluloses par déduction (Gronli, 2002). La teneur en lignine est plus faible pour les bois durs (hêtre, chêne, etc.) que pour les bois tendres (résineux, etc.).

2.6. Analyses élémentaires

Les teneurs massiques des principaux éléments constituant les biomasses sont données sur le tableau 13.

Tableau 13. Compositions élémentaires de biomasses lignocellulosiques

% mas.daf *	Pin Sylvestre (Alén, 1995)	Eucalyptus (Franco, 2002)	Chêne (Franco, 2002)	Saule (van der Drift A., 2001)	Composition moyenne d'un bois	Paille de blé (Ademe, 1998)	Bois de démolition (van der Drift A., 2001)
C	51,1	52,8	51,1	48,7	51,0	49,5	51,0
H	6,0	6,4	5,3	5,9	6,0	5,6	5,55
O	42,8	40,4	42,7	44,5	42,5	43,3	42,9
N	0,1	0,4	0,9	0,9	0,5	1,1	0,46
S	-	-	-	0,045	-	0,1	0,043
Cl	-	-	-	0,016	-	0,35	0,073
Cendres (% sur sec)	0,4	0,8	2,7	2,1	1	7 à 16	2,1

* dry ash free (= sur sec, hors fractions minérales = « cendres »)

Une formule brute moyenne, valable pour la plupart des bois anhydres est donc CH_{1,44}O_{0,66} (Deglise, 1982).

2.7. Composition des cendres

(Ademe, 1998, Oremus, 2003)

Les fractions minérales d'un bois dépendent de son essence, de sa proportion en écorce ou en feuilles, etc. Les cendres peuvent de plus dépendre des paramètres de combustion (notamment teneur en imbrûlés).

Les minéraux sont donnés dans le tableau 14 sous forme oxydée car les analyses sont effectuées après fusion alcaline. Ils sont en réalité sous des formes différentes au sein de la biomasse (avant combustion) et dans les cendres.

Tableau 14. Composition des cendres issues de diverses biomasses lignocellulosiques

%mas.	Plaquettes forestières de feuillus	Plaquettes forestières de résineux	Ecorces	Broyats de palettes	Sciures et copeaux	Paille de blé
CaO	55,0	45,6	31,7	12,9	43,2	3,5
SiO ₂	14,5	12,35	36,1	36,6	8,2	53,0
K ₂ O	8,7	6,8	1,45	4,6	9,2	12,0
P ₂ O ₅	4,9	2,7	0,6	1	0,6	4,8
MgO	3,5	3,1	0,8	2,7	5,75	1,6
CO ₂	-	-	-	-	-	1,3
SO ₃	-	-	-	-	-	1,5
Cl	-	-	-	-	-	2,5

Les cendres peuvent fusionner (à partir de 700°C en fonction de leur teneur en composés alcalins) dans les procédés de combustion ou de gazéification de biomasses et causer des problèmes de fonctionnement.

3. Pyrolyse du bois

Nous ne décrivons pas dans cette revue le séchage du bois bien que cette étape soit importante dans les procédés de gazéification.

La pyrolyse est la première transformation chimique que subit le bois dans une atmosphère non oxydante à une température supérieure à 150°C. Elle produit des gaz condensables (appelés « goudrons »), non condensables (CO, H₂, CO₂, H₂O, C_xH_y) et une matrice solide résiduelle, appelée « charbon », riche en carbone. La répartition gaz/produits condensables/solide et les compositions chimiques des produits dépendent principalement de la vitesse de pyrolyse, de la température, de la densité de flux de chaleur apportée au solide, de la granulométrie des particules, du temps de séjour des gaz à haute température, de la nature du combustible (essence de bois, etc.), etc.

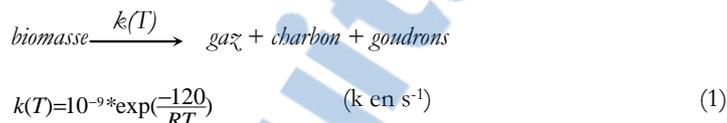
L'objet de ce paragraphe est de décrire certaines conditions de pyrolyse qui favorisent la production d'hydrogène au détriment du méthane et des goudrons.

3.1. Définition d'une pyrolyse « rapide » ou « lente »

La « vitesse de pyrolyse » est l'un des paramètres qui a le plus d'influence sur la répartition des produits de pyrolyse (gaz, goudrons ou huiles, charbon).

Il est nécessaire dans un premier temps de montrer les phénomènes limitants la vitesse de pyrolyse.

De nombreuses sources, revues par Graham et al. (1984), montrent que la vitesse de pyrolyse peut être formalisée globalement par une loi d'ordre 1⁵ (par rapport à la masse du solide) avec une constante de vitesse dépendante de la température selon une loi d'Arrhénius, soit :



Dans le tableau 15, nous présentons le temps nécessaire pour atteindre un certain taux de conversion du bois en fonction de la température, suivant l'équation (1) :

Tableau 15. Cinétique de la réaction de pyrolyse en fonction de la température et du taux de conversion du bois

Température (°C)	t en μs	
	Taux de conversion = 50%	Taux de conversion = 95%
400	1 400 000	6 200 000
500	89 000	390 000
800	480	2 100
1000	58	250

Globalement, une pyrolyse peut être définie comme « rapide » si la vitesse de montée en température des particules est de l'ordre de 1000°C/s, afin que la particule atteigne sa température de pyrolyse en un temps inférieur au temps de 1/2 réaction (environ 1,4s à 400°C) (Graham et al., 1984).

Certains auteurs différencient la pyrolyse « rapide », alors définie pour une vitesse de montée en température de 100 à 1000°C/min, de la pyrolyse « flash » (1000°C/s).

La figure 24 (Graham et al., 1984) précise le temps nécessaire au chauffage d'une particule de bois de taille donnée pour qu'elle atteigne la moitié de la température de son environnement thermique (température du four, etc.). Ce temps est une première approximation, plutôt optimiste, car il ne tient pas compte des réactions endothermiques de la pyrolyse et de la diffusion des produits de pyrolyse du cœur vers l'extérieur du charbon qui s'oppose à la conduction de la chaleur dans la particule (Graham et al., 1984).

Les courbes ci-dessous sont tirées de la table de Heisler. La taille des particules est déterminée en fonction de leur grandeur caractéristique, a, telle que :

- $a = V/S$, V, volume de la particule et S, sa surface,
- $a = e$, l'épaisseur de la plaquette pour un parallélépipède,
- $a = 1/3 \cdot R$, rayon d'une sphère.

⁵ La pyrolyse du bois fait intervenir de nombreuses réactions. Elle est en réalité beaucoup plus complexe à modéliser. Une loi de vitesse globale d'ordre 1 est néanmoins le plus souvent retenue par souci de simplification.

Cette table de Heisler est donnée en fonction des 2 nombres adimensionnels suivants :

- $Bi = \frac{ha}{\lambda}$, le module de Biot ;
- $Fo = \frac{\alpha t}{a^2}$, le module de Fourier, avec :

t , le temps de montée en température de la particule,

α , la diffusivité thermique du solide ($\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le bois).

Le module de Biot compare l'importance des transferts par convection par rapport à la conduction.

Le module de Fourier compare le « taux » de pénétration de la chaleur pour un temps donné à la surface caractéristique de la particule. La faible valeur de α pour le bois (bon isolant thermique) implique une faible « pénétration » de la chaleur pour des temps courts (Graham et al., 1984).

Pour une dimension caractéristique de plaquettes forestières d'épaisseur moyenne de 5 mm, la figure 24 montre que les particules nécessitent entre 5 et 10 secondes pour atteindre 500°C au sein d'un lit fluidisé à 1000°C, réacteur à fort coefficient de transfert thermique global de l'ordre de 500 W/(m²°C) (valeur du même ordre de grandeur que celle calculée par Van den Aarsen et al., 1985). La vitesse de montée en température serait donc de l'ordre de 50 à 100 K/s (maximum) pour des plaquettes forestières de 5mm d'épaisseur au sein d'un lit fluidisé.

Pour être dans les conditions d'une « pyrolyse rapide » dans un lit fluidisé (soit une montée en température de l'ordre de 500-1000°C/s), il faudrait travailler avec des particules comprises entre 1000 et 100µm.

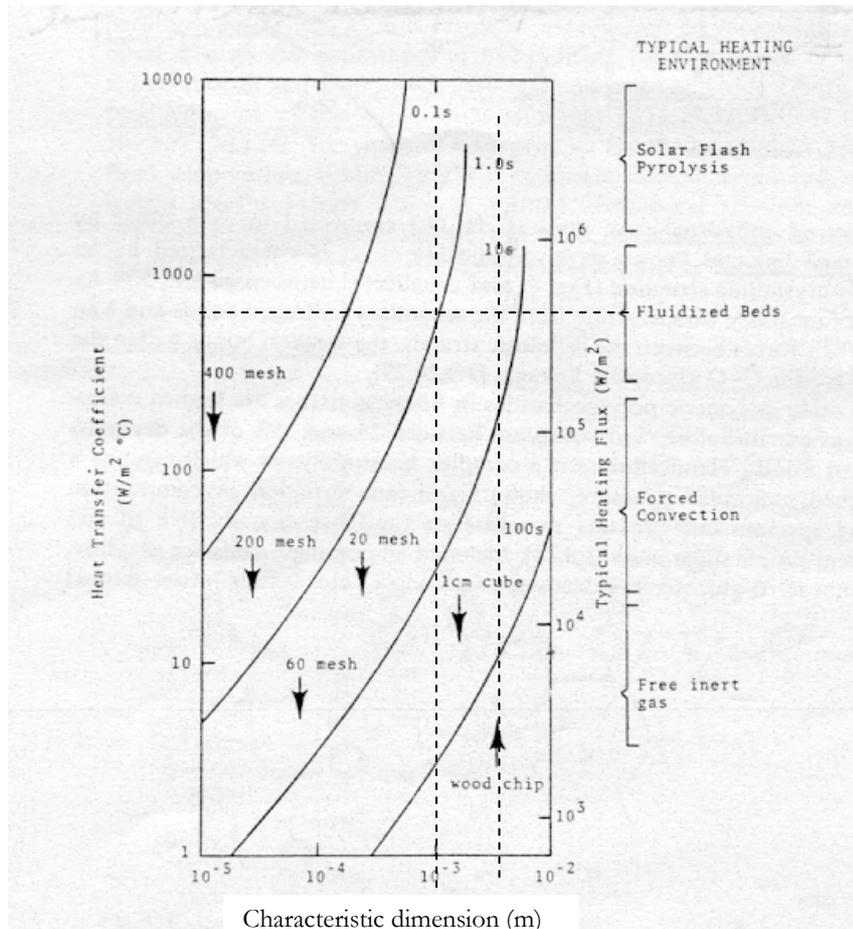


Figure 24. Vitesse de montée en température d'une particule de bois en fonction de sa taille et du flux de chaleur appliqué (Graham et al., 1984)

La vitesse de pyrolyse est le plus souvent limitée par les transferts thermiques du fait de la faible diffusivité thermique du bois.

Villermaux et al. (1980) ont illustré cette limitation de la conductivité thermique par le module de Thiele thermique (rapport entre le temps de la pénétration de la chaleur et celui de la réaction chimique). Il serait de l'ordre de 1000 pour la pyrolyse de particule de bois de quelques centimètres. Cela signifie que le front réactionnel de pyrolyse avance jusqu'au cœur de la particule avec une épaisseur presque nulle (Hemati, 1987).

Dans la plupart des cas, les auteurs parlent donc de pyrolyse « rapide » par « abus de langage », sans caractériser la vitesse effective de montée en température des particules.

Dans la suite de ce rapport, nous parlerons de « pyrolyse rapide » (*par abus de langage*), lorsque des particules (de dimension minimale inférieure à 5 mm) sont soumises à un flux thermique supérieur à $50\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$, correspondant à la pyrolyse de plaquettes forestières dans un tube rayonnant à 800°C , sans effet de lit, soit une vitesse de montée en température supérieure à 10 K/s et un temps de pyrolyse de l'ordre de quelques secondes (inférieur à 100s) (cf. partie D, paragraphe III.1.2.).

On devrait en réalité parler de « pyrolyse intermédiaire » pour un temps de pyrolyse compris entre 1 et 100 s.

3.2. Répartition des produits en fonction des conditions de pyrolyse

La figure 25 décrit l'influence du temps de séjour, de la température et de la densité de flux de chaleur sur la répartition des produits de pyrolyse (gaz incondensables/goudrons/charbon).

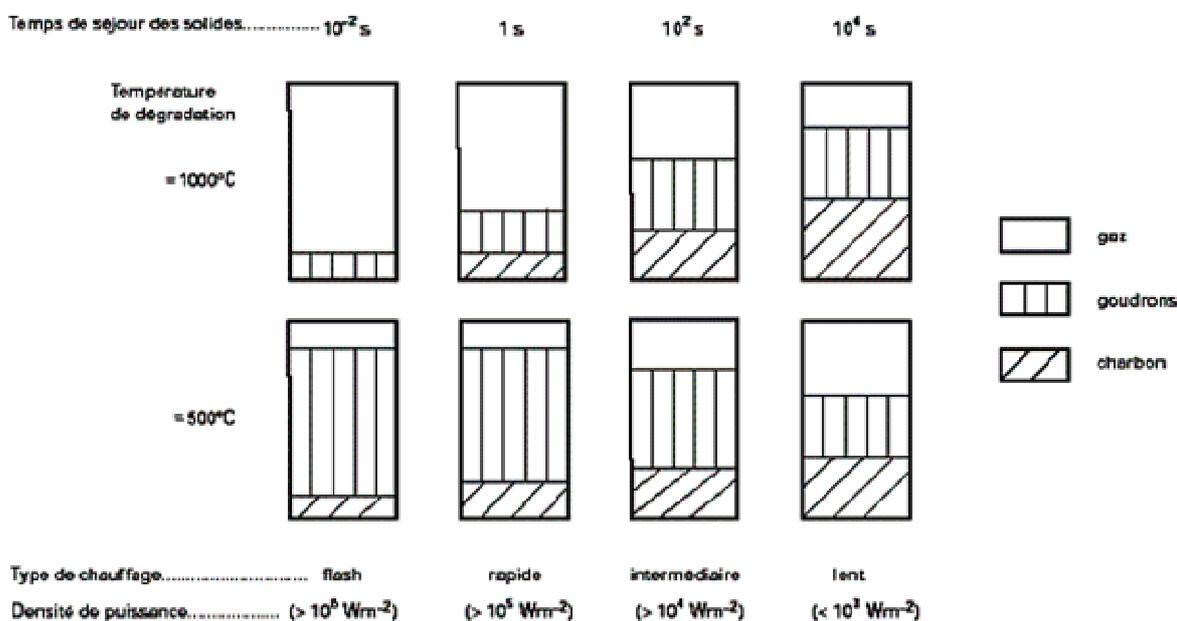


Figure 25. Influence des temps de séjour, température et densité de flux de chaleur sur la teneur en gaz, goudrons et charbon de bois produits par la pyrolyse de bois (Martin, 1984)

La vitesse de pyrolyse est l'un des paramètres les plus influents sur la composition des produits de pyrolyse.



Globalement, lorsqu'on augmente la vitesse de montée en température du bois :

- à basse température (autour de 500°C) : on augmente la teneur en goudrons au détriment du charbon et des gaz ;
- à haute température (autour de 1000°C) : on augmente la teneur en gaz au détriment des goudrons et du charbon.

La nature de la pyrolyse dépendra de la densité de flux de chaleur apportée par le réacteur aux particules et à la taille des particules, comme il été montré auparavant.

Pour toutes les applications de la gazéification et à fortiori pour la production d'hydrogène, l'objectif sera donc de maximiser la vitesse et la température de pyrolyse. C'est pourquoi les lits fluidisés ou les lits entraînés sont le plus souvent envisagés pour la production de gaz car ils répondent à cet objectif.

3.3. Dégradation thermique du bois par pyrolyse lente

3.3.1. Mécanismes réactionnels de la dégradation thermique du bois

Evans et Milne (1987a., b.) ont apporté une importante contribution à la compréhension des mécanismes de pyrolyse, en couplant un spectromètre de masse et un réacteur de pyrolyse (tubulaire, avec support de la biomasse au sein d'une nacelle). La figure 26 décrit les principales étapes définies par Evans et Milne : « primaire », « secondaire » et « tertiaire » de la dégradation de la biomasse, classées en fonction de la « sévérité » du traitement thermique, i.e. en fonction du temps de séjour à haute température (ou encore de la « maturation ») des produits de pyrolyse.

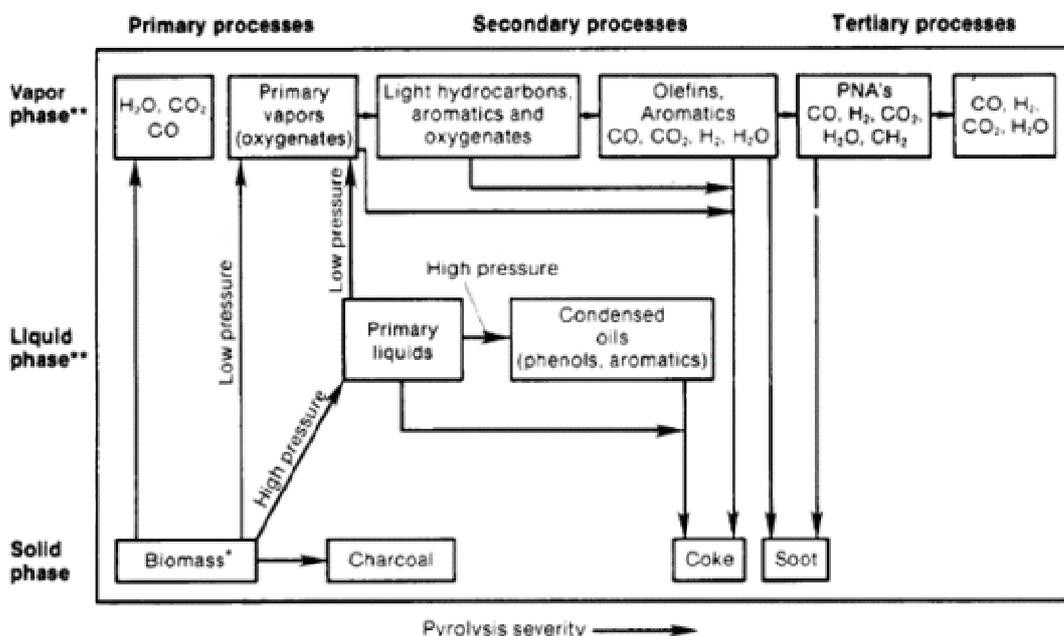


Figure 26. Principales étapes de la pyrolyse de la biomasse selon Evans et Milne (1987a)

Nous présentons sur la figure 27 quelques produits possibles formés par la dégradation « primaire » du bois, au sens donné par Evans et Milne (1987a, b), i.e. durant les « premières étapes » de sa dégradation.⁶ Or, la frontière entre ces étapes n'est pas « rigide » et est parfois difficile à déterminer. Il est en effet difficile d'analyser et de quantifier « les produits primaires » car leur durée de vie est très faible et fonction du niveau

⁶ Les mécanismes de décomposition sont présentés de manière plus précise par Evans et Milne (1987a).

de température. Ils pourraient même être convertis, alors en composés « secondaires », à l'intérieur même de la particule de charbon de bois (Borson, 1989a).

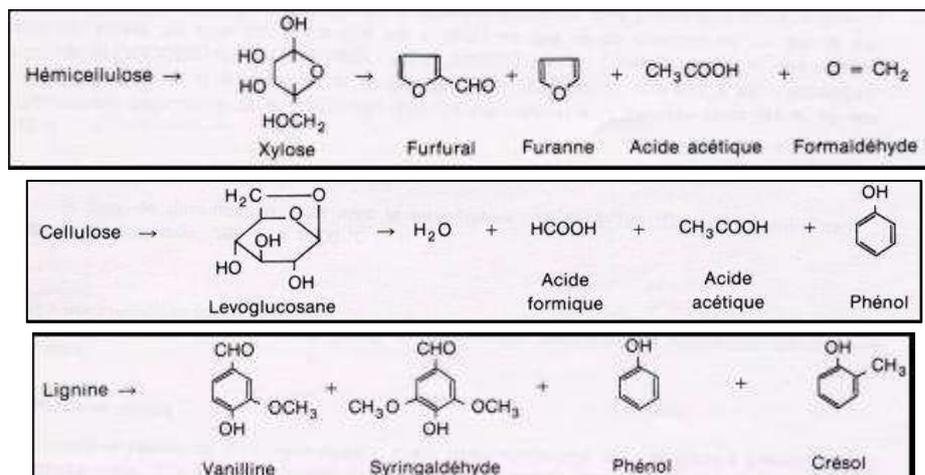


Figure 27. Principaux produits de la dégradation « primaire » des constituants du bois (Deglise, 1982)

Williams et Besler (1996) (et de nombreux autres auteurs) ont étudié la décomposition thermique des trois polymères en fonction de la température, en thermobalance (figure 28).

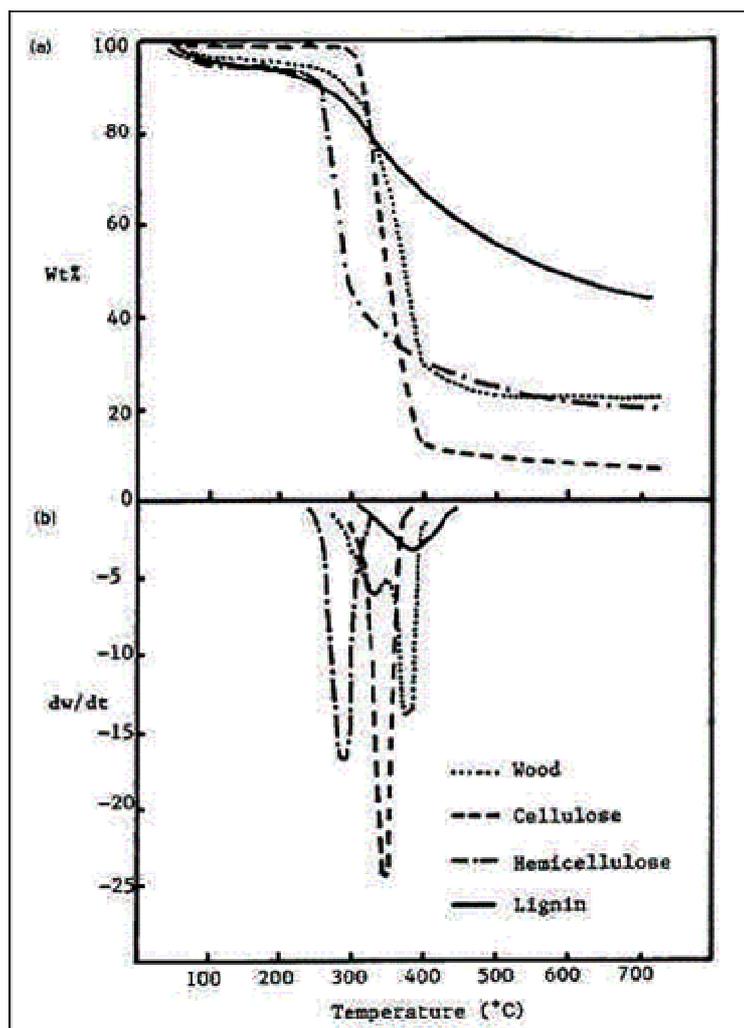


Figure 28. Etude thermo-gravimétrique de la pyrolyse de pin (et ces composés) à 5 K/min jusqu'à 720°C (Williams et Besler, 1996)

Les hémicelluloses se décomposeraient entre 240 et 300°C (figure 28) principalement en furfural, furanne, acide acétique et formaldéhyde (figure 27).

La cellulose serait converti par hydrolyse et déshydratation en levoglucosane. Le levoglucosane se décomposerait à partir de 270°C en eau, acides formique et acétique et en phénols (Shafizadeh, 1976).

Les lignines sont les composés les plus stables. Elles se décomposent à partir de 310°C par rupture des liaisons éther fragiles (C-O) en composés aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénol, crésol). Ces produits aromatiques produisent ensuite du méthanol qui provient des groupements méthoxy (-OCH₃). La lignine est en grande partie à l'origine du charbon de bois formé par agrégation de ses composés aromatiques.

Par ailleurs, il n'y a pas une corrélation exacte entre la décomposition thermique de chaque constituant du bois et celle du bois dans sa globalité. Il existe en effet de nombreuses interactions entre les constituants et leurs produits de pyrolyse au sein de la matrice complexe du bois puis du charbon. La cellulose et les hémicelluloses « pures » se décomposent à des températures plus basses que dans le bois (Shafizadeh, 1977). La composition du bois a donc une influence sur les phénomènes couplés de dégradation de chaque constituant. Néanmoins, l'influence de la teneur en lignine, en hémicelluloses et en cellulose sur la répartition des produits de pyrolyse est désormais assez bien connue (Alén et al., 1995a, 1995b).

A partir de 250°C, les plus petites molécules se décomposent (Deglise, 1982) pour donner des gaz permanents (figure 29).

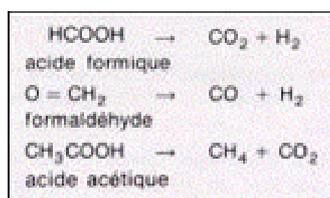


Figure 29. Formation des principaux gaz permanents (Deglise, 1982)

Le méthane (CH₄) serait donc principalement formé d'après Deglise (1982) par craquage de l'acide acétique, produit par la dégradation des holocelluloses. Néanmoins, la décomposition des fonctions méthoxyl et méthyl de la lignine entraîne aussi la production de CH₄ (Hawley, 1922). Aucune étude à notre connaissance ne décrit d'un point de vue quantitatif les mécanismes de formation du méthane. Il semble difficile de les mettre en évidence compte-tenu du grand nombre de produits obtenus et de réactions unitaires possibles.

La figure 30 donne un exemple (non exhaustif) des produits primaires, secondaires et tertiaires détectés par Evans et Milne (1987a.), hors gaz permanents.

Primary tar compounds	Acids	Acetic acid	
		Propionic acid	
		Butyric acid	
	Ketones	Acetol (1-hydroxy-2-propanone)	
	Phenols	Phenol	
		2,3-Dimethylphenol	
		2,4/2,5-Dimethylphenol ^a	
		2,6-Dimethylphenol	
		3,4-Dimethylphenol	
	Guaiacols	3,5-Dimethylphenol	
		Guaiacol	
	Furans	4-Methylguaiacol	
		Furfural	
Furfural alcohol			
Secondary tar compounds	Phenols	5-Methylfurfural	
		Phenol	
		<i>o</i> -Cresol	
		<i>p</i> -Cresol	
	Monoaromatic hydrocarbons	<i>m</i> -Cresol	
		<i>p/m</i> -Xylene ^a	
		<i>o</i> -Xylene	
	Secondary/tertiary tar ^b	Monoaromatic hydrocarbons	Benzene
			Ethylbenzene
			<i>a</i> -Methylstyrene
			3&2-Methylstyrene
4-Methylstyrene			
3-Ethyltoluene			
4-Ethyltoluene			
2-Ethyltoluene			
Miscellaneous hydrocarbons			2,3-Benzofuran
			Dibenzofuran
		Biphenyl	
Methyl derivatives of aromatics		Indene	
		2-Methylnaphthalene	
		1-Methylnaphthalene	
Tertiary tar compounds		PAH: 2-ring	Toluene
			Acenaphthylene
	Acenaphthene		
	Fluorene		
	3-ring	Naphthalene	
		Phenanthrene	
		Anthracene	
		Fluoranthene	
	4-ring	Pyrene	
		Benz[<i>a</i>]anthracene	
		Chrysene	
		Benz[<i>e</i>]acephenanthrylene	
	5-ring	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	
		Benzo[<i>a</i>]pyrene	
		Perylene	
	6-ring	Dibenzo[<i>ah</i>]anthracene	
		Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	
			Benzo[<i>ghi</i>]perylene

Figure 30. Principaux composés primaires, secondaires et tertiaires de la pyrolyse du bois (hors gaz permanents) (Evans et Milne, 1987a)

3.3.2. Composition des gaz en fonction de la vitesse de pyrolyse et de la température en pyrolyse lente

Williams et al (1996) mettent en évidence la composition des gaz pour une pyrolyse lente (de 5 à 80 K/min en thermobalance). Pour une montée en température de 5K/min, le méthane se forme principalement entre 400 et 700 °C. La teneur totale en méthane (en mol produit par mol de bois) pour une température finale de pyrolyse de 720°C augmente avec le flux de chaleur (de 5 à 80 K/min). Nous ne décrivons pas plus en détails la composition des gaz de pyrolyse lente car pour notre objectif (la production d'un gaz riche en hydrogène), nous avons intérêt à privilégier une pyrolyse rapide à plus haut rendement en gaz.

3.4. Dégradation thermique du bois par pyrolyse « rapide »

Il semble que les mécanismes réactionnels en pyrolyse rapide soient assez proches de ceux en pyrolyse lente, mais il reste difficile à mettre en évidence compte-tenu des faibles temps de réactions et de la faible durée de vie des espèces intermédiaires. Lédé et al. (1987) et Diebold (1980) ont notamment apporté une importante contribution sur la compréhension des mécanismes de pyrolyse rapide. Le bois (et d'autres combustibles solides) passerait par une étape intermédiaire « liquide » lors de sa pyrolyse rapide : comme « un glaçon qui fond » (Narayan et Antal 1996). La « température de pyrolyse » en pyrolyse rapide reste encore, à notre connaissance, mal connue, sans doute de l'ordre de 450°C et peut être fonction de la vitesse de pyrolyse (Narayan et Antal, 1996). Dans le reste de ce rapport, nous allons donc le plus souvent parler de « température du réacteur » et non de « température de pyrolyse » car elle reste difficile à quantifier. Par ailleurs, la modélisation de la pyrolyse ne sera pas revue ici car elle ne fait pas partie de nos objectifs. Elle a déjà été très bien revue notamment par C. Dupond (2006) et pour le projet ANR CINE-HT (Hiblot et al., 2006).

3.4.1. Influence de la température sur la composition des produits de pyrolyse « rapide »

Pour nos objectifs, nous allons seulement revoir les études qui traitent de la production de gaz par pyrolyse « rapide », i.e. avec un temps de séjour des gaz suffisant (>1s) et une température de réacteur supérieure à 700°C. De nombreux auteurs ont étudié l'évolution de la composition des gaz en pyrolyse « rapide » et notamment (Deglise et al., 1980, van den Aarsen et al., 1985, Rensfelt et al., 1978, Zanzi et al., 1996). L'évolution des gaz à haute température (700-1000°C) est donc désormais assez bien connue. Mais rares sont les auteurs qui définissent les vitesses de pyrolyse et le temps de séjour des gaz. De plus, aucun des travaux ne réalise, à notre connaissance, un bilan complet des produits en intégrant les goudrons.

Nous avons retenu l'étude de Deglise et al. (1980) car c'est la seule à notre connaissance qui réalise un bilan massique et C, H, O complet sur les gaz de pyrolyse. Antal (1985) réalise aussi un bilan C, H, O mais à plus faible température (<750°C).

La figure 31 présente le bilan molaire des produits de pyrolyse « rapide » du douglas sec, réalisé en four à chute, sous vide (en système fermé, avec un temps de séjour des gaz difficilement quantifiable) et pour une vitesse de pyrolyse estimée à 1000°C/s (sans doute plus faible en réalité) sur des particules de l'ordre de 0,2mm, donc limitée par le transfert de chaleur (Deglise et al., 1980), i.e. en « régime d'ablation » (Villermaux et al., 1980).

Equations stochiométriques de la réaction de pyrolyse-éclair du Douglas sec
 $CH_{1,44}O_{0,66} = x_1 CO + x_2 CO_2 + \dots + x_9 \text{résidu}$

	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1 000 °C
x_1 (CO)	0,066	0,154	0,305	0,340	0,350	0,360
x_2 (CO ₂)	0,024	0,024	0,028	0,031	0,032	0,035
x_3 (H ₂)	0,003	0,019	0,083	0,124	0,167	0,230
x_4 (CH ₄)	0,013	0,034	0,085	0,094	0,093	0,096
x_5 (C ₂ H ₄)	0,004	0,011	0,037	0,043	0,039	0,024
x_6 (C ₂ H ₆)	–	0,002	0,004	0,002	0,001	–
x_7 (C ₂ H ₂)	–	–	0,003	0,006	0,015	0,018
x_8 (H ₂ O)	0,090	0,163	0,190	0,197	0,169	0,170
x_9 (résidu ^(*))	0,887	0,760	0,494	0,425	0,421	0,430

température	résidu
500 °C	CH _{1,33} O _{0,51}
600 °C	CH _{1,15} O _{0,39}
700 °C	CH _{0,76} O _{0,22}
800 °C	CH _{0,82} O _{0,12}
900 °C	CH _{0,48} O _{0,18}
1 000 °C	CH _{0,28} O _{0,16}

Figure 31. Bilan molaire de la pyrolyse « rapide » du bois (Deglise et al., 1980)

Globalement, la figure 31 montre que le CH_4 est principalement produit pour une température de réacteur comprise entre 500 et 700°C (sans doute par le craquage des vapeurs primaires Deglise et al., 1982, Boroson et al., 1989b). La fraction molaire de méthane produit reste ensuite relativement constante entre 800 et 1000°C. La fraction d'hydrogène produit est triplée entre 700 et 1000°C. Pour la production d'hydrogène, il faudra donc envisager une température de réacteur de pyrolyse au moins supérieure à 800°C.

3.4.2. Influence de la teneur en eau du bois sur les produits de pyrolyse rapide

Deglise et al. (1980) ont étudié l'effet de la teneur en eau du bois sur les compositions et volumes des gaz de pyrolyse, représentés sur les figures 32a et 32b.

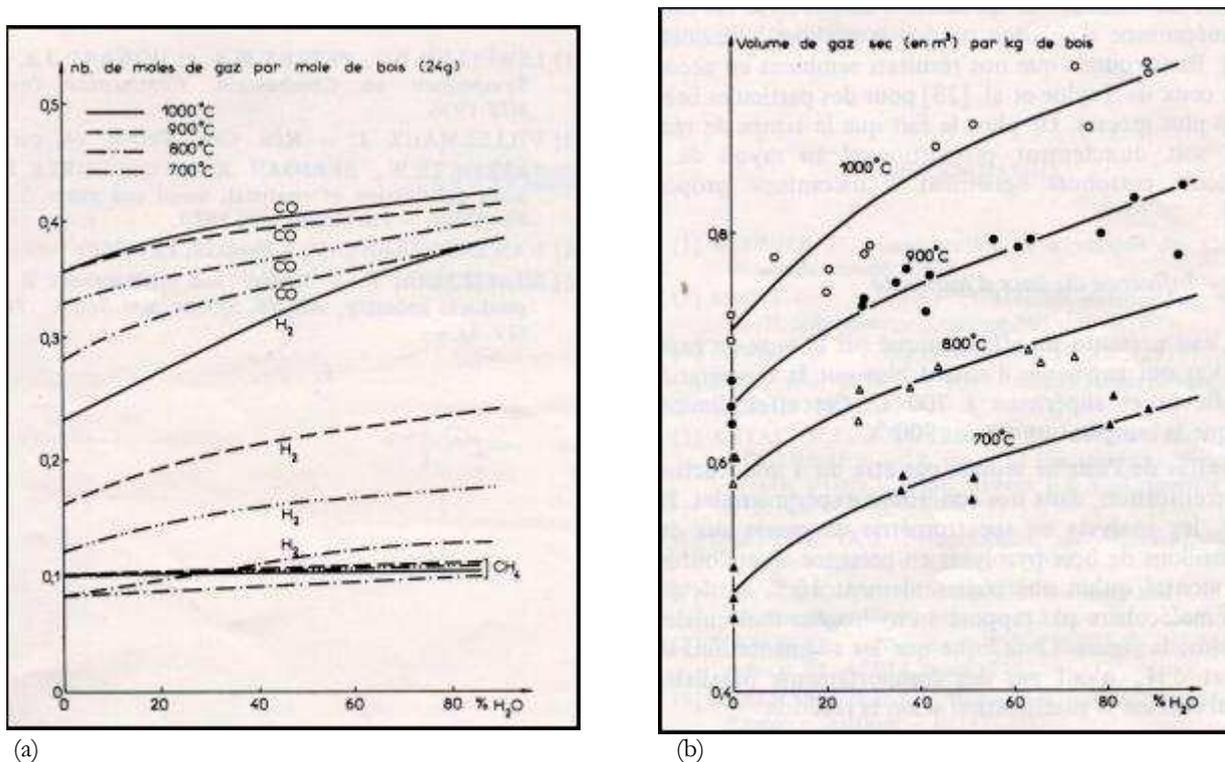


Figure 32. Effet de la teneur en eau du bois (%mas. sur bois sec) sur la production des gaz de pyrolyse « rapide » (Deglise et al., 1980)

La figure 32a montre que la production de CH_4 serait relativement indépendante de la teneur en eau initiale du bois. La production d'hydrogène serait augmentée de plus de 30% (à 1000°C) pour un taux d'humidité de 80%mas. (sur sec). Deglise et al. (1980) ont réalisé des expériences sur du bois imprégné avec de l'eau deutérée avec analyse des produits de pyrolyse par spectromètre de masse. Seulement 10% de deutérium moléculaire ($^2\text{H}_2$) par rapport à l'hydrogène (H_2) a été retrouvé dans les gaz. Cette expérience montrerait que l'eau aurait donc peu d'effet chimique (sinon une plus grande part d'hydrogène deutéré serait retrouvé dans les gaz) mais plutôt un effet « physique » (Deglise, 1980). L'eau pourrait modifier l'étape « primaire » de conversion du bois et augmenter la part d'hydrogène produit durant cette étape. Cette observation peut être liée à celle de Baumlin et al. (2006) qui ont observé que de l'hydrogène pourrait être formé « directement » à travers un « film liquide » durant la pyrolyse « primaire ». Une forte teneur en eau pourrait modifier ce film « intermédiaire liquide » et favoriser la production d'hydrogène « primaire ». L'hydrogène primaire pourrait être formé à haute température au détriment, peut-être, de l'eau de pyrolyse et de certains composés hydrocarbonés suivant le mécanisme proposé par Appel (1976), que nous décrivons paragraphe 3.5.

Corte et al. (1985) ont mis en évidence l'influence de la teneur en eau du bois sur le volume d'hydrogène produit en pyrolyse à 250-300°C/s, en lit fluidisé, avec un temps de séjour des gaz inférieurs à 1s. Le rapport H₂/CO est plus important pour la pyrolyse d'un bois vert à 49%mas. (sur brut) de teneur en eau que pour la pyrolyse sous vapeur d'eau d'un bois sec.

L'origine de l'eau aurait une forte influence sur le taux de conversion du bois et sur la composition des gaz. L'eau dans un bois vert serait plus « disponible » que la vapeur d'eau « apportée ». Cette « proximité de l'eau naturelle » faciliterait les réactions avec les radicaux et les ions produits par la dégradation rapide des polymères du bois (Corte et al.) ce qui est en désaccord avec Deglise et al. (1980), qui pensent plutôt à un effet physique.

3.4.3. Influence de la granulométrie

G. Martin (1984) a montré une augmentation de la teneur en hydrocarbures (dont le méthane) en fonction de l'épaisseur de plaquettes forestières de 650°C à 1050°C, sur des expériences de pyrolyse en lit fixe de plaquettes forestières. Ce phénomène est plus significatif à 650°C. G. Martin explique cette augmentation du méthane en postulant que sa principale origine est la décomposition des goudrons. Le temps de séjour des goudrons dans la particule augmenterait suivant l'épaisseur des plaquettes. Lorsque l'épaisseur augmente, ils seraient alors mieux dégradés à l'intérieur même de la particule de charbon et la formation du méthane serait favorisée. Le taux de production de gaz chuterait aux faibles épaisseurs de plaquettes (inférieure à 0,75 mm de demi-épaisseur). Il passerait par un maximum pour des demi-épaisseurs comprises entre 0,75 et 1 mm, mais nous ne savons pas si ces résultats restent valables sur un autre réacteur, tel qu'un lit fluidisé.

Le craquage de goudrons au sein de charbon à faible température (de 400 à 600°C) a notamment été mis en évidence par Boroson (1989a) et l'effet de la longueur d'un cylindre de bois sur la formation du CH₄ par (Chan et al., 1985). La fraction de CH₄ produit augmenterait avec le flux de chaleur et en fonction de la longueur du cylindre (Chan et al., 1985). Mais la transposition de tels résultats à un lit fluidisé reste à être démontrée.

L'étude bibliographique a montré le fort potentiel des plaquettes forestières. Nous allons donc seulement réaliser des essais de pyrolyse sur des plaquettes forestières tamisées, sans faire varier leur épaisseur car ce point ne fait pas partie de nos objectifs prioritaires.

3.5. Modification de la pyrolyse par imprégnation du bois

Raveendran et al. (1995) et Jakab et al. (1997) ont montré l'influence de la teneur en minéraux de la biomasse sur sa pyrolyse.

Le zinc et le potassium seraient les minéraux à la plus forte influence sur la volatilisation des biomasses (noix de coco, pailles, etc.) lors de leur pyrolyse (autour de 400°C) (Raveendran et al., 1995). Pour autant, leur influence sur la pyrolyse du bois n'est pas clairement identifiée.

L'imprégnation avec du NaCl ou du ZnCl₂ a été testée sur de la lignine (Jakab et al., 1997) pour des températures de pyrolyse comprises entre 200 et 800°C mais les résultats obtenus peuvent difficilement être extrapolés pour une pyrolyse de bois, toujours compte tenu des interactions entre les produits de pyrolyse de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine.

Demirbas (2001) a montré l'activité catalytique du $ZnCl_2$, du Na_2CO_3 et du K_2CO_3 sur la pyrolyse (entre 500 et 750°C) de biomasses pour la production d'hydrogène. Mais les biomasses testées sont encore marginales (noyau d'olive, etc.). L'influence des sels et carbonates sur la production d'hydrogène dépendrait fortement du type de biomasse imprégnée et de la température.

Mudge et al. (1979) ont comparé l'influence de Na_2CO_3 et de K_2CO_3 par imprégnation et par mélange à sec, en pyrolyse rapide de 550 à 750°C avec des échantillons de bois de 10 g. L'imprégnation a donné des meilleures taux de production de gaz que le mélange à sec. L'imprégnation aurait donc plutôt un effet sur la pyrolyse primaire et non sur l'évolution de la phase gazeuse. Le K_2CO_3 est le catalyseur testé qui augmente le plus la vitesse de dévolatilisation et il favorise considérablement la conversion (ou une plus faible production) du méthane et la production d'hydrogène.

Il serait intéressant de réaliser des essais complémentaires avec ce catalyseur, d'autant qu'il est peu cher et « éco-compatible ». Les essais d'imprégnation doivent tenir compte de ces 2 paramètres fondamentaux. Les catalyseurs mis en jeu ne doivent pas faire perdre le bénéfice environnemental gagné par la diminution des rejets de CO_2 . Les catalyseurs employés doivent permettre un retour au sol des minéraux du bois. Dans le cas du potassium (mêlé aux cendres), ce catalyseur permettrait de plus d'amender le sol.

Elliott et al. (1984) ont étudié de plus l'influence de la concentration de la solution en Na_2CO_3 et de la pression (0 et 10 atm.) sur les temps de conversion et sur la production de méthane en présence de K_2CO_3 et Na_2CO_3 à 0,03mol/g de sciure de Douglas. Le taux de conversion du carbone augmente avec la pression mais la teneur en méthane des gaz aussi. Les auteurs expliquent l'influence des composés alcalins sur le taux de production de gaz de la manière suivante :

- les composés alcalins n'augmenteraient pas la surface spécifique du charbon,
- ils augmenteraient la production de gaz durant la phase de dévolatilisation du bois,
- ils augmenteraient les vitesses des réactions à la vapeur d'eau du charbon et des goudrons.

Nous pensons que compte-tenu du faible temps de séjour de la vapeur d'eau au sein de la particule durant sa pyrolyse, l'imprégnation pourrait plutôt modifier la « dévolatilisation » du bois ou plutôt « sa pyrolyse primaire ».

Appel et al. (1976) ont proposé un mécanisme intéressant pour expliquer l'effet des métaux de transition ou de composés alcalins (Co, Mo, Ni, Fe, Rb, K) sur la pyrolyse de glucose, cellulose et de bois. L'oxyde molybdique serait le composé à la plus forte activité pour la conversion du CH_4 et la production d'hydrogène durant la pyrolyse par imprégnation. La décomposition des carbohydrates (sucres) devrait débiter par l'arrachement d'atomes d'hydrogène qui entraîne une fragilisation de la chaîne hydrocarbonée et alors une augmentation de la vitesse de décomposition. Ce mécanisme peut avoir lieu durant la pyrolyse des carbohydrates à haute température et à des températures plus basses en présence des métaux de transition qui ont des propriétés catalytiques de déshydrogénation (arrachement de l'hydrogène) (Appel, 1976). Ce mécanisme pourrait donc expliquer la modification « de sélectivité de la pyrolyse » observée à haute température sans catalyseur par Deglise et al. (1980) : une plus forte production d'hydrogène et moins de composés hydrocarbonés ou d'eau « de pyrolyse » à taux de charbon constant, peut-être du fait d'une modification de certains mécanismes de décomposition primaire.

Le mécanisme proposé par Appell et al. est schématisé figure 33. Il serait intéressant de le valider (ou non) avec notamment des expériences de pyrolyse couplées avec un spectromètre de masse sur des molécules modèles (glucose, cellulose, vanilline, etc.) marquées (2H ou ^{14}C)

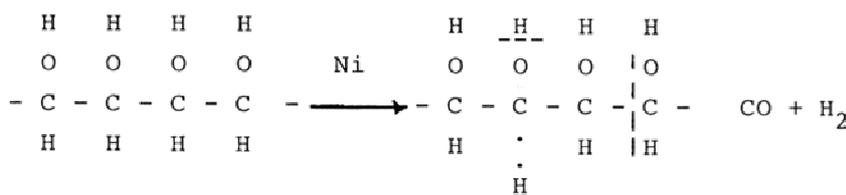


Figure 33. Mécanisme possible de la pyrolyse catalytique d'un carbohydrate (Appell, 1976)

Rolin et al. (1983) ont étudié l'influence de l'imprégnation de sciure de douglas avec Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , NaCl , KCl , CaCl_2 , ZnCl_2 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (en pyrolyse rapide à 0,01% mol. de catalyseur par mol de bois sec).

Rolin et al. ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus par Mudge et al. (1979). Ils ont étudié de plus l'impact de la teneur en eau du bois imprégné sur la composition des gaz. Globalement, en terme de volume de gaz produit les catalyseurs sont classés ainsi : $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{KHCO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaHCO}_3 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

En terme de teneur en méthane (en % mol.) à 800°C et pour un bois à 50% de teneur en eau, l'activité catalytique est la suivante : $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{KHCO}_3 > \text{CaCO}_3$.

Feldmann (1978) a montré que le K_2CO_3 diminue par 4 le temps nécessaire à la conversion de 95 % du bois à 750°C . De plus, Feldmann a mis en évidence que le catalyseur le plus disponible et le moins cher serait les cendres de bois ! Elles permettent de diviser par 2 le temps de conversion totale du bois par pyrolyse et de multiplier par 2 le ratio H_2/CO pour une pyrolyse à 700°C . Par ailleurs, Chen et al. (1987) ont montré l'effet catalytique des cendres (mais de charbons fossiles, donc plus riches en fer) sur la conversion du CH_4 mais en lit fluidisé et non par imprégnation. Cet effet (sur la conversion des gaz) reste faible par rapport à l'imprégnation du bois ou à des catalyseurs (de conversion des gaz) à base de nickel.

L'un des objectifs majeurs d'expériences en imprégnation pourrait être de mettre en évidence l'influence des cendres, par imprégnation, sur la conversion du méthane et d'enrichir ces cendres avec des catalyseurs cités ci-dessus.

On pourrait classer les catalyseurs en fonction :

- du méthane et de l'hydrogène produit en mol/kg de bois sec (en fonction de la teneur en eau du bois humide),
- de leur impact environnemental (valorisation des cendres, lixiviation dans les sols),
- de leur coût en €/mol de méthane réduit.kg bois sec).

De nombreux essais ont lieu notamment en France sur la pyrolyse "catalytique" par imprégnation (Y.Richardson, thèse CIRAD, M. Auber, thèse LSGC/ECPM). Le comité de pilotage de la thèse n'a pas considéré cette voie prioritaire, pour cette thèse, et aucun essai ne sera réalisé sur ce thème.

4. Conversion des gaz de pyrolyse

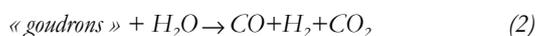
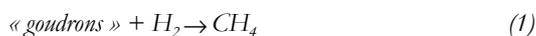
4.1. Conversion homogène des gaz de pyrolyse

4.1.1. Conversion des goudrons en phase homogène

Le terme de « goudrons » dans les procédés de gazéification est le plus souvent réservé aux composés aromatiques peu fonctionnalisés, hors benzène (CEN/BT/TF 143, 2005) qui sont alors plutôt des composés secondaires ou tertiaires (de type naphthalène, phénanthrène, etc.). Nous préférons le terme de « goudrons » plus générale comme définis par Milne et al. (1998), tels que : « composés organiques produits par la pyrolyse ou l'oxydation partielle de matériaux organiques et le plus souvent aromatiques ». Certains « goudrons » sont instables à partir de températures supérieures à 400°C, ils forment alors des composés dit « secondaires » (cf. figure 26). L'acide acétique ou le benzène sont « des goudrons », le premier est très réactif et primaire, le deuxième très « stable » et plutôt « tertiaire ». Le terme de « goudrons » regroupe donc de nombreux constituants très différents avec des réactivités différentes. Le plus souvent les études de craquage des goudrons considèrent « les goudrons » dans leur globalité et mesure leur craquage par pesée des condensats sans tenir compte des différents constituants.

De nombreux travaux ont étudié le craquage des goudrons, de manière globale, en phase gaz, sans catalyseur, sous l'influence de la température (Morf et al., 2001, Coll et al., 2001, Fagbemi et al., 2001, Boroson et al., 1989, Baumlin et al., 2005).

Liinanki et al. (1985) proposent deux principales réactions pour le craquage des goudrons, soit :



Les réactions (1) et (2) décrivent d'un point de vue stœchiométrique la conversion des goudrons par hydrogénation ou par vapo-reformage. Mais les réactions sont en réalité beaucoup plus complexes. Vassilatos (1990) présente un schéma réactionnel (non radicalaire) plus complet (non présenté dans ce rapport). Les modèles élémentaires de formation des suies (développé le plus souvent pour la combustion du CH₄) revus notamment par Richter et Howard (2000) pourraient fournir des éléments importants sur les mécanismes de décomposition des goudrons.

Jess (1996) propose l'une des rares études, à notre connaissance, qui analyse les schémas réactionnels de la conversion des naphthalène, toluène et benzène dans un mélange de H₂ et H₂O, à haute température de 700 à 1400°C. On peut considérer, en première approche, que ce mélange est suffisamment significatif d'un gaz de pyrolyse.

La conversion des goudrons de taille supérieure au benzène dans un mélange de H₂ et H₂O aboutit in fine, en passant par de nombreux composés intermédiaires, au benzène, à du carbone (« suies »), à CH₄, CO et CO₂. Seulement 10 % du CO est converti en H₂ par la réaction de shift à 1300°C, non favorisée à ces niveaux de température (Jess, 1996).

Le carbone n'est pas entièrement converti par gazéification à la vapeur d'eau même à 1300°C. Sa conversion par hydro-gazéification (C+2H₂) n'est pas envisagée par Jess car négligeable et non favorisée à ces niveaux de température (1100-1400°C). La conversion du toluène et des produits de sa conversion est illustrée figure 34. On peut noter que le CH₄ ne se convertirait pas jusqu'à 1250°C dans les conditions opératoires étudiées.

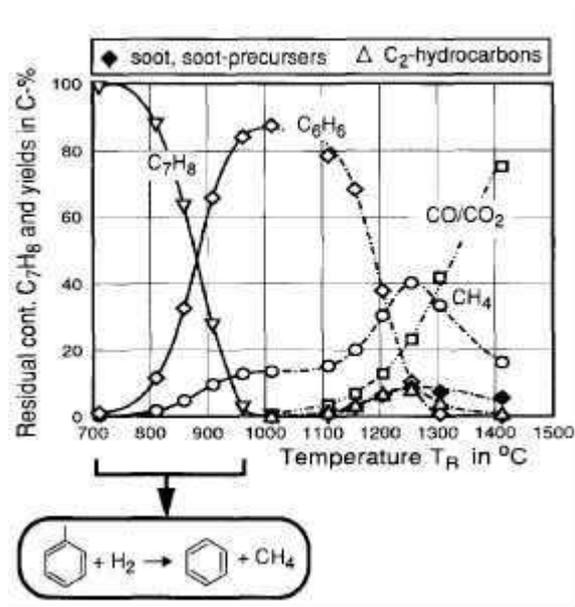


Figure 34. Hydrogénation du toluène en phase homogène et conversion des produits d'hydrogénation (temps séjour ~ 1s) (Jess, 1996)

Boroson et al. (1989b) donnent les vitesses de formation du méthane produit par craquage de goudrons. Les goudrons sont produits par une pyrolyse de bois à une vitesse de chauffe de 0,2K/s et une température finale de 723 K puis craqué dans un second réacteur en phase homogène.

D'après Boroson et al. (1989b), la teneur en méthane passe de 0,5 % à 5 % en moins d'une seconde à 800°C dans le second réacteur de craquage des goudrons en phase gaz. Cela témoigne de l'importance des réactions de craquage/hydrogénation des goudrons vis-à-vis de la production du méthane.

Compte-tenu des températures de pyrolyse et de craquage étudiées par Boroson, c'est surtout des goudrons primaires qui produisent le méthane, dans ce cas. L'évolution des gaz de pyrolyse décrite par Deglise (1980) et de nombreux autres auteurs (Van den Aarsen et al., 1985, Rensfelt et al., 1978, Zanzi et al., 1996), montre que la teneur en méthane est pratiquement stable à partir d'une température du réacteur (de pyrolyse et de craquage des produits primaires) de 800°C. La formation du méthane aurait principalement lieu entre 500 et 800°C (Deglise, 1980, Boroson, 1989b) sans doute par craquage des goudrons plutôt « primaires » de type acide acétique, vanilline, etc. L'hydrogénation de composés secondaires du type toluène, suivant le schéma proposé par Jess (1996) et à plus haute température (800°C) serait donc une source plus faible de méthane. Ce point est justifié par la faible production, à 800°C, en composés aromatiques secondaires avec des fonctions méthyl (de l'ordre de 1g/kg de bois sec, fonction des conditions de pyrolyse, Brage et al., 1996).

4.1.2. Conversion du méthane en phase homogène à haute température

Le méthane peut être formé mais aussi converti en phase homogène. Liinanki et al. (1985) et Jönsson (1985) réalisent les seules études (*à notre connaissance*) traitant de la conversion du méthane au sein d'un gaz de pyrolyse à une température supérieure à 1000°C.

Les réactions envisagées par Liinanki et al. (1985) entre 700 et 1100°C en phase gaz sont :



Le CH₄ serait craqué ou reformé suivant les réactions 3 et 4. Ces 2 réactions sont considérées comme irréversibles. Les hypothèses qui permettent de corréler les mécanismes réactionnels avec les expériences mises en œuvre par Liinanki et al. sont les suivantes :

1. les réactions (1) et (2) sont rapides et ont lieu dès l'entrée des gaz dans le reformeur (confirmé par Boroson et al., 1989b),
2. la réaction (4) est très lente à ces niveaux de température,
3. la réaction (3) serait donc la majoritaire (Liinanki, 1985).

Liinanki et al. (1985) recensent aussi certains travaux traitant de la dégradation du méthane en phase homogène pour des températures allant de 700°C à 2050°C. Mais ces études (> à 1200°C) considèrent la conversion du méthane pur ou au sein d'un mélange méthane/oxygène et non d'un gaz de synthèse, l'oxydation du méthane prend donc une importance majeure.

Jönsson (1985) a étudié la conversion du CH₄ présent au sein d'un gaz de pyrolyse, en réacteur tubulaire, en fonction de la température (1000-1250°C), du temps de séjour (4-8s) et de l'apport de vapeur d'eau (0,2-0,3kgH₂O/kg bois sec) et d'oxygène (0,1kgO₂/kg bois sec). Le taux de conversion du CH₄ maximal atteint est de 60% à 1250°C (pour un temps de séjour de 8s) et paraît peu sensible, dans ces conditions, à l'apport d'oxygène ou de vapeur d'eau.

La conversion du CH₄ en fonction de la teneur en hydrogène (0-50%vol., au sein d'un gaz modèle pour ce cas) a aussi été étudiée par Jönsson (1985) : l'hydrogène a un important effet inhibiteur sur la conversion du CH₄.

L'effet inhibiteur de H₂ sur la conversion du CH₄ a notamment été expérimenté et modélisé, d'un point de vue non élémentaire par Eisenberg et Bliss (1967).

Billaud et al. (1989) ont revu les mécanismes élémentaires possibles de décomposition thermique du CH₄ sous différentes conditions.

De nombreux mécanismes élémentaires de décomposition du CH₄ ont été développés. L'intérêt d'un modèle élémentaire est qu'il décrit les réactions au niveau moléculaire. Il sera donc vrai pour toute condition expérimentale et pour tout réacteur.

Olsvik et Billaud (1993) ont modélisé et expérimenté les cinétiques de dégradation du méthane dans un mélange CH₄/H₂ mais pour des faibles temps de séjour. Pour un rapport CH₄/H₂=1,2, 50 % du méthane a été converti à 1500°C en 0,015 seconde. La formation de composés C_xH_y et de suies a été mise en évidence.

Ranzi et al. (1994) ont réalisé un schéma cinétique détaillé capable de décrire un grand nombre de données expérimentales concernant la pyrolyse, l'oxydation partielle et la combustion du méthane.

Une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation du méthane et de l'éthane à pression atmosphérique entre 500 et 1300°C a été menée par Barbé et al. (1995) en réacteur parfaitement agité isotherme et dans un réacteur tubulaire. Un mécanisme de 835 réactions comprenant 42 espèces a été développé et mis à jour par Fournet et al. (1999) et Belmekki et al. (2001).

De nombreux autres mécanismes d'oxydation notamment du CH₄ ont été développés. On peut citer entre autres : GRImech (Petersen et al. 1999), Hidaka (1999), Konnov (2003), Turbiez et al. (1998).

Aucun modèle élémentaire n'a été, à notre connaissance, développé et validé pour la conversion des gaz de pyrolyse de la biomasse. De notre point de vue, la validation d'un mécanisme élémentaire serait une avancée

importante pour décrire et prédire l'évolution de la composition des gaz de pyrolyse, notamment par rapport à la conversion du CH₄.

4.2. Conversion hétérogène des gaz de pyrolyse

4.2.1. Conversion catalytique des gaz de pyrolyse sur des catalyseurs à base de métaux

Globalement, les métaux du type Ni, Co, Fe, Pt, Pd convertissent très bien le CH₄ à environ 800°C suivant la réaction de reformage. Les catalyseurs à base de Ni (ou de Fe) ont une bonne activité vis-à-vis du méthane et seraient les plus matures car ils sont utilisés pour le reformage du gaz naturel.

Mais, compte tenu des problèmes de dépôts de coke et de désactivation des catalyseurs, étudiés notamment par Coll et al. (2001), Bangala et al. (2000), D. Swierczynski (2004), les catalyseurs commerciaux de vapo-reformage du gaz naturel (Steam Methane Reforming) souffrent d'une désactivation rapide lorsqu'ils sont utilisés pour « reformer » le gaz issu de la gazéification de biomasses, notamment du fait de la grande variété de produits : du méthane à des composés aromatiques.

Un inventaire des catalyseurs commerciaux de SMR est présenté par Garcia et al. (2000).

La conversion catalytique des produits de pyrolyse (gaz permanents et goudrons) peut être envisagée au sein même du lit fluidisé ou dans un réacteur secondaire en sortie du lit fluidisé.

De nombreux travaux ont été menés sur la gazéification en lit fluidisé catalytique en vue de convertir les goudrons de pyrolyse (Corella et al., 2003, Rapagna et al., 2000 ; Sutton et al., 2001, Asadullah et al., 2002, etc.) mais moins en vue de convertir le méthane.

Les catalyseurs développés pour la conversion des goudrons ont parfois une activité vis-à-vis du méthane mais ils subissent encore d'importants problèmes de désactivation.

Les causes les plus fréquentes de désactivation des catalyseurs dans les lits fluidisés sont :

- L'attrition (disparition de la porosité et diminution de la surface spécifique),
- L'empoisonnement surtout par des composés soufrés (la plupart des catalyseurs commerciaux notamment de reformage du gaz naturel supportent des teneurs de H₂S inférieure à 1 ppm, seulement, Gaz de France),
- L'encrassement (formation et dépôts de composés lourds ou « coke » sur la surface des centres actifs).

Compte tenu de ces contraintes, peu de catalyseurs ont atteint un véritable statut « commercial » pour la conversion des goudrons de pyrolyse dans un lit fluidisé mis à part peut-être la magnésite (MgO sur l'installation de Värnamo) et l'olivine (à Güssing), mais leur renouvellement engendre un surcoût d'exploitation non négligeable (~10% des coûts de fonctionnement, C.Aichernig, 2005). La dolomie envisagée sur un second étage de traitement des gaz en lit fluidisé sur les installations TPS a notamment été beaucoup étudiée en France par Donnot et al. (1991) et en Suède par Vassilatos et al. (1990). La dolomie doit être régénérée à des fréquences élevées du fait de problèmes de résistances mécaniques (attrition).

Par ailleurs, la dolomie semble avoir une faible activité vis à vis de la conversion du méthane (Ekström, 1985).

Pour l'utilisation de catalyseur à base de nickel dans un lit fluidisé, les fortes contraintes mécaniques imposent de mettre en œuvre un support du nickel suffisamment stable mécaniquement (attrition).

A ce titre, on peut noter l'intérêt des travaux de D. Swierczynski (2004). L'approche est la suivante :

- la dolomie est un matériau à faible résistance à l'attrition mais très efficace pour convertir les goudrons : taux de goudrons en sortie d'un lit fluidisé de 0,6g/Nm³,
- l'olivine : est un matériau à haute résistance à l'attrition, peu cher mais moins efficace que la dolomie : taux de goudrons de 2,4g/Nm³,
- le nickel a une faible résistance à l'attrition mais a une bonne activité de conversion des goudrons et du méthane.

L'objectif était donc d'imprégner du nickel sur l'olivine pour bénéficier respectivement de l'importante activité du nickel pour la conversion du CH₄ et des goudrons et de la forte résistance à l'attrition de l'olivine, comme support. L'effet de la température de calcination (400, 1100 et 1400°C) sur l'imprégnation du nickel sur l'olivine a été étudié. Le catalyseur optimum serait du type : 3,9%mas. de Ni/Olivine calciné à 1100°C. Cet optimum d'imprégnation du catalyseur permet de trouver un bon compromis entre l'activité catalytique, le taux d'imprégnation du nickel et la résistance à l'attrition.

Des essais réalisés sur le pilote de TUVienna (FICFB), à 800°C avec 100kg du catalyseur Ni/olivine « optimisé » comme lit de fluidisation, ont montré :

- une augmentation de la teneur en H₂ de 8% (de 44% à 56%),
- une diminution du CH₄ de 10% à 6,5%,
- une teneur en goudrons de 0,3-0,5g/Nm³.

Les problèmes mécaniques seraient moindres si la conversion catalytique avait lieu dans un lit fixe secondaire, mais il faudra toujours régler les problèmes de désactivation et d'apport de chaleur au lit.

Courson et al. (2000) ont comparé le reformage du méthane à la vapeur d'eau et au CO₂ (« à sec ») avec un catalyseur du même type mais avec 2,8%mas. de Ni/Olivine calciné à 1100°C, en lit fixe.

Le reformage à sec a montré de très bons résultats avec un rapport molaire CO₂/CH₄ de 1 et à 750°C. Le taux de conversion du méthane a diminué lentement mais il est resté supérieur à 85% durant 250 heures.

En reformage à la vapeur, avec un rapport H₂O/CH₄ de 3 et H₂/CH₄ nul, le taux de conversion a chuté rapidement jusqu'à 35% après 50 heures d'essais. Une forte teneur en vapeur d'eau a donc une influence négative sur l'activité du catalyseur. L'eau est peut être adsorbée sur le catalyseur et couvre les sites actifs du nickel (Courson et al., 2000). Avec un rapport H₂O/CH₄ de 3 et H₂/CH₄ de 2, le taux de conversion est d'abord bas puis il augmente jusqu'à 75% après 30 heures pour ensuite rester stable durant 40 heures. L'apport d'hydrogène permet de garder une bonne activité du catalyseur malgré la teneur en eau.

Le reformage du méthane au CO₂ et à H₂O a aussi été étudié par Rapagna et al.(2001) avec un catalyseur du type LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃. Des taux de conversion de 90% ont été atteints.

Tous ces essais sur plusieurs dizaines d'heures ne sont « pas encore suffisants » pour conclure sur la « stabilité » de ces catalyseurs, sur plusieurs centaines (voire milliers) d'heures.

Assadulah et al. (2002) ont développé un catalyseur à base de rhodium imprégné sur une matrice de CeO₂/SiO₂. Son activité vis à vis du méthane reste relativement faible.

D. Swierczynski (2004) a expérimenté le catalyseur « optimisé » Ni/Olivine dans un lit fixe (3,9%mas. calciné à 1100°C). Le rendement de conversion du CH₄ en reformage vapeur est optimal pour un rapport molaire H₂O/CH₄ de 1 et pour une température de 850°C. Il a atteint 87% sur 100h.

Le renouvellement de ces catalyseurs à base de nickel entraîne des problèmes de surcoûts et un certain impact environnemental (non quantifié, à notre connaissance). Mais ces résultats sont remarquables. Ils sont très importants par rapport à nos objectifs.

4.2.2. Conversion des produits de pyrolyse/gazéification sur un lit d'adsorbant

Le procédé AER (Adsorption Enhanced Reforming) est connu depuis 1868 (Tessié du Motay) pour le reformage de composés hydrocarbonés en présence de chaux (CaO). Des travaux plus récents ont envisagé de coupler ce procédé AER à la gazéification de la biomasse (Delgado et al., 1997, Marquard-Möllenstedt et al., 2004).

Le procédé AER consiste en une adsorption par CaO du CO₂ produit lors de la pyrolyse/gazéification de la biomasse ou le reformage d'un hydrocarbure. En « consommant » l'un des produits de la réaction de shift (le CO₂), on déplace ainsi l'équilibre vers une production d'hydrogène. De plus, la réaction d'adsorption du CO₂ dite de carbonatation est exothermique et fournit alors de la chaleur (en plus du lit) aux réactions de pyrolyse/gazéification. L'adsorbant doit ensuite être régénéré (décarbonaté) dans la zone de combustion.

Ce principe appliqué à un lit fluidisé double de type FICFB (TUVienna/Repotec) est représenté figure 35 (Marquard-Möllenstedt et al., 2004).

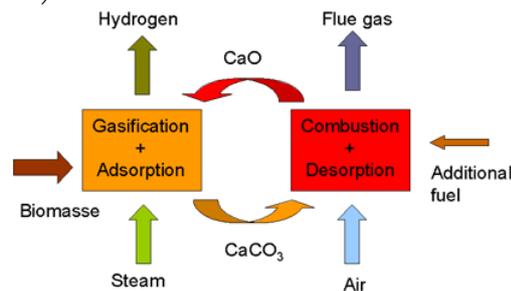


Figure 35. Schéma de principe du couplage AER/gazéification en lit fluidisé double

L'étape de carbonatation/gazéification a lieu à environ 600°C et la phase de régénération/calcination à environ 800°C. Le principal enjeu est la régénération de l'adsorbant (CaO, dolomie III ou Ankerite, etc.). De nombreux adsorbants ont leur capacité d'adsorption du CO₂ qui est diminuée de moitié après le premier cycle (carbonatation/régénération) puis elle reste presque constante jusqu'à 30 cycles.

La figure 36 décrit le reformage du méthane suivant le procédé AER, dans un lit (non régénéré) de Ni/dolomie.

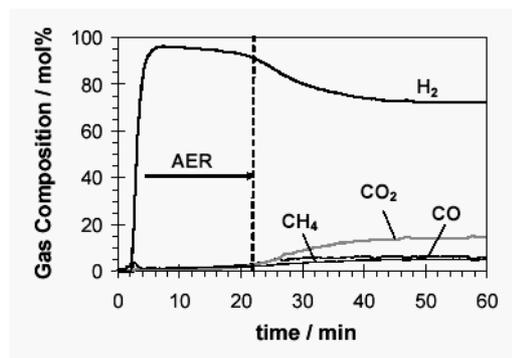


Figure 36. Composition des gaz (% sur sec) produits par le reformage du méthane suivant le procédé AER dans un lit fixe ($T=630^{\circ}\text{C}$, $S/C=3,5$) (Marquard-Möllenstedt et al., 2004)

Durant les 15 premières minutes, le méthane est converti à presque 95 % en hydrogène du fait du nickel. Les teneurs en CO et CO₂ sont inférieures à 1% ce qui est très intéressant pour la production d'hydrogène pur : la chaîne de traitement des gaz sera alors réduite. La principale difficulté d'un tel procédé devrait être l'imprégnation et la stabilité du nickel sur le support.

Les résultats d'un essai de couplage gazéification/AER en lit fluidisé double FICFB sont présentés figure 37 (Marquard-Möllenstedt et al.).

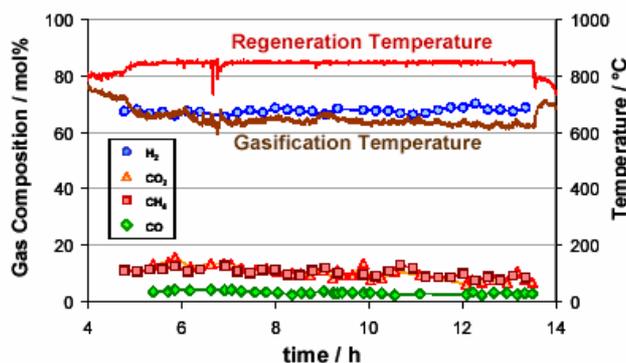


Figure 37. Composition des gaz (% sur sec) produits par gazéification de bois suivant le procédé AER dans un lit FICFB ($T=650^{\circ}\text{C}/870^{\circ}\text{C}$, $S/C\sim 3$) (Marquard-Möllenstedt et al., 2004)

Ces premiers résultats sont très prometteurs : un gaz à plus de 65 % d'hydrogène a été produit. La teneur en méthane reste « élevée », autour de 10 %. Il faut de plus rester prudent vis à vis de la capacité des adsorbants à se régénérer sur un plus grand nombre de cycles. Enfin, cette régénération nécessite un fort débit de recirculation entre les 2 réacteurs du lit double qui doit être régulé en fonction des températures des réacteurs et de la teneur en CO₂ des gaz de gazéification.

4.2.3. Conversion des gaz de pyrolyse sur un lit de charbon

L'un des principaux enjeux pour la conversion hétérogène des gaz de pyrolyse est de convertir les composés hydrocarbonés sur des catalyseurs moins sensibles au dépôt de carbone. Une approche possible serait d'utiliser des catalyseurs justement à base de carbone qui pourraient alors ensuite être oxydés. La décomposition du méthane au sein de matériaux carbonés poreux est étudiée de longue date (Blackwood, 1962, Makarov, 1969, Kotlensky, 1973) et plus récemment notamment pour la production d'hydrogène par conversion du gaz naturel sur différents types de carbone (Muradov, 2001, 2005, Moliner, 2005, Bai 2005, 2006, Kim, 2004).

Les principaux avantages des catalyseurs à base de carbone par rapport à des catalyseurs à base de métaux sont (Muradov, 2005) :

- ils sont résistants aux hautes températures ($> 800^{\circ}\text{C}$),
- ils sont moins sensibles aux composés soufrés, azotés ou aux goudrons,
- ils seraient moins chers.

Un procédé de pyrolyse produit des gaz mais aussi du charbon qui pourrait alors être utilisé comme catalyseur pour convertir les gaz de pyrolyse. Le charbon de bois serait l'un des catalyseurs le moins cher et le plus « disponible » dans une unité de pyrolyse. Le dépôt de coke (ou plutôt de « carbone pyrolytique ») formé par

le craquage des goudrons ou du CH_4 au sein du charbon pourrait être oxydé avec le charbon dans le réacteur d'oxydation d'un lit fluidisé double.

Le craquage des goudrons sur lit de charbon a notamment été étudié par Donnot et al. (1991) et Ekström et al. (1985), mais nous allons plutôt décrire les travaux qui ont porté sur la décomposition du CH_4 .

Des essais caractéristiques de conversion du CH_4 pur sur un lit de charbon activé sont présentés figure 38.

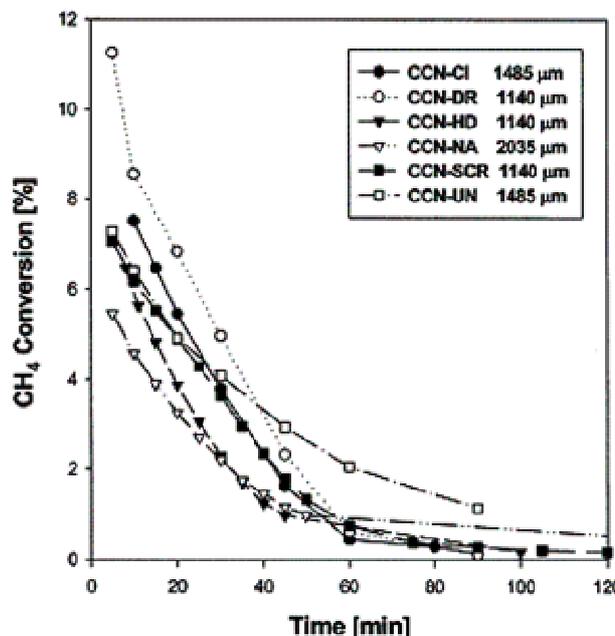


Figure 38. Conversion du CH_4 pur en lit fixe sur différents types de charbons actifs (850°C , $VHSV=15\text{l.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (Kim et al. 2004)

Muradov (2001) compare l'activité catalytique de différents matériaux carbonés (charbons actifs, noirs de carbone, graphites, poudre de diamant, etc.) pour la décomposition du CH_4 , en lit fixe à 850°C et pour un temps de séjour d'environ 1s.

Les charbons actifs et des suies de fullerene (=carbone nanostructuré) ont montré la plus grande activité. Tous les matériaux testés se sont désactivés en environ 15minutes mis à part les suies de fullerene. La désactivation des charbons actifs a été expliquée par le bouchage des pores par le carbone pyrolytique formé par la conversion du CH_4 (Muradov, 2001), suivant la réaction ($\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$).

La vitesse initiale de décomposition du CH_4 a été étudiée par Muradov et al. (2005a) pour les mêmes matériaux. La vitesse initiale peut être corrélée à la surface spécifique des matériaux mais seulement pour des surfaces inférieures à $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et pas pour les charbons actifs. Les impuretés métalliques joueraient un rôle négligeable vis à vis de la décomposition du CH_4 dans ces conditions, ce qui a été confirmé par Kim (2004) et Moliner (2005).

Muradov et al. (2005a) ont montré (par réduction de la surface par balayage sous H_2 à 850°C) que les fonctions de surface (R-COOH, R-OCO, R-OH, R-OCO et R=O) des charbons actifs pourraient avoir un rôle important sur la vitesse initiale de décomposition du CH_4 . Cette observation a été confirmée par Moliner et al. (2005) : la décomposition initiale du CH_4 sur des charbons actifs augmente avec la concentration en fonctions de surface. Nous ne décrivons pas ici les structures chimiques des fonctions de surface de charbons actifs notamment revues par Figureiredo et al. (1999).

Moliner et al. (2005) ont montré que la stabilité du taux de conversion du CH₄ était fonction de la surface spécifique initiale des charbons actifs mais non de la concentration en fonctions de surface. Moliner et al. n'ont pas observé par spectroscopie XRD, XPS ou Raman de modification de la structure chimique (notamment des liaisons C-O) des charbons après désactivation, principalement due au bouchage des pores par le dépôt de carbone. Les micropores (pores inférieurs à 2nm de diamètres) sont les pores qui se bouchent les premiers. La stabilité de l'activité d'un charbon actif serait donc principalement due aux mésopores (pores de diamètres compris entre 2 et 50nm).

Kim et al. (2004) ont montré que la vitesse de conversion initiale du CH₄ suit une loi cinétique d'ordre apparent 0,5 par rapport à la pression partielle de CH₄.

Pinilat et al. (2007) et Muradov et al. (2005b) ont étudié la régénération séquentielle du charbon « coké » par activation au CO₂ à 900°C (Pinilat, 2007) et à H₂O à 950°C (Muradov, 2005b).

Pinilla et al. (2007) calcule par bilan matière une teneur de 90%mas. de carbone pyrolytique dans un charbon actif (CG Norit) après 3 cycles de désactivations/activations séquentielles au CO₂, en supposant que le carbone pyrolytique n'est jamais consommé par le CO₂ du fait de sa structure plus dense (« plus graphitique ») que le charbon actif. Leur charbon devient alors moins réactif (vis du CH₄ et de l'oxydation) au cours de son vieillissement.

A notre connaissance, la conversion sur charbon actif du CH₄ présent au sein d'un gaz de pyrolyse n'a jamais été étudiée. Le gaz de pyrolyse pourrait de plus « activer » le charbon suivant les réactions de gazéification.

5. Gazéification du charbon et du carbone pyrolytique

La gazéification se définit comme une réaction hétérogène entre le carbone (C) du charbon de pyrolyse ou du carbone pyrolytique et la vapeur d'eau (H₂O) ou le dioxyde de carbone (CO₂).

Les deux réactions, (5) et (6), se produisent au niveau de la surface réactive du carbone et dépendent des propriétés de diffusion au cœur du matériaux poreux, de la réactivité des atomes de carbone et de la présence d'éléments minéraux catalyseurs (Walker, 1968).



Ces réactions sont lentes, comparées à l'oxydation ou la pyrolyse. Elles ont un temps caractéristique (à 800°C) de l'ordre de quelques dizaines de minutes contre quelques secondes pour les 2 autres réactions (C. Dupond, 2006). Barrio et al. (2000) réalisent un bilan des constantes cinétiques de gazéification à la vapeur d'eau proposées dans la littérature. Par ailleurs, ces auteurs mettent en évidence les phénomènes d'inhibition par l'hydrogène des sites actifs du charbon lors de la gazéification sous H₂O. Ce phénomène diminue alors la cinétique de la réaction (5). L'objectif de cette thèse n'est pas d'étudier et de modéliser les mécanismes de gazéification (ou d'activation) d'un charbon, c'est pourquoi nous ne décrivons pas plus en détails les lois de vitesses de ces réactions. Elles ont été notamment revues par Mermoud (2006).

La réaction d'hydro-gazéification du charbon qui conduit à la formation du méthane (CH₄) est parfois envisagée :



Nous verrons dans le paragraphe suivant (6. Analyse thermodynamique) que cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement dans le sens de la production de méthane, à des températures supérieures à 700°C, à pression atmosphérique. Notre objectif sera au contraire de convertir le CH₄ suivant cette réaction.

Chen et al. (1997) ont étudié la réactivité du charbon sous H₂O et sous CO₂ en fonction des conditions de pyrolyse (rapide ou lente). Ils ont mis en évidence une réactivité beaucoup plus importante (entre 750 et 850°C) pour le charbon issu d'une pyrolyse rapide (avec H₂O et CO₂). Les goudrons auraient un temps de séjour plus important à l'intérieur de la particule durant une pyrolyse lente que durant une pyrolyse rapide, ce qui favorise leur craquage au sein de celle-ci (Kamishita et al., 1977). Le craquage des goudrons formerait du carbone pyrolytique au sein de la particule qui diminue la surface spécifique du charbon et sa réactivité (Kamishita et al.). Par ailleurs, la réactivité du carbone pyrolytique déposé pourrait être différente en fonction du type de support ou de charbon initial (Lahaye et Badie, 1978, Kamishita et al., 1977, Pinilla et al., 2007).

6. Approche thermodynamique des principales réactions mises en jeu

6.1. Influence de la température sur les principales réactions mises en jeu

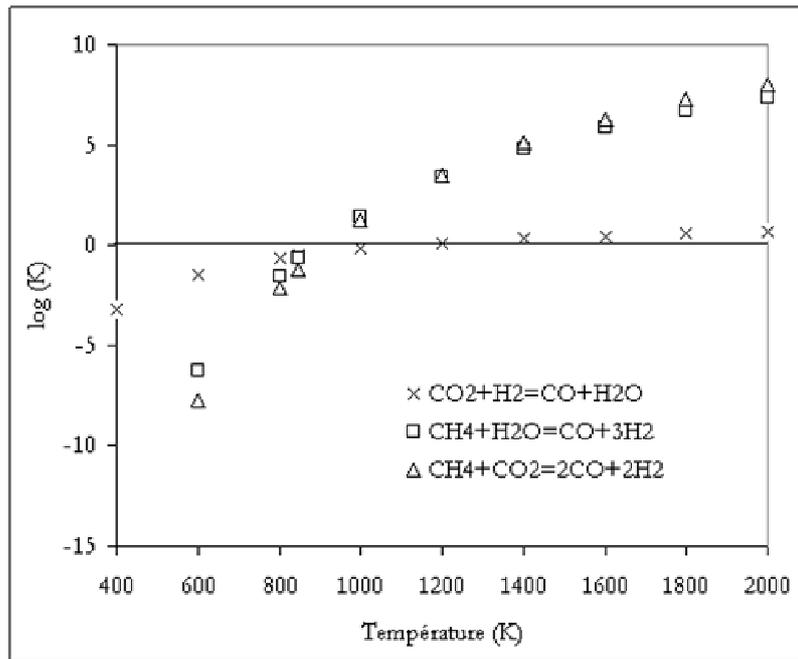
Nous présentons dans le tableau 16 certaines réactions (liste non exhaustive) qui peuvent avoir lieu dans un réacteur de pyrolyse/gazéification (à l'issue des réactions initiales de pyrolyse).

Tableau 16. Principales réactions possibles dans un réacteur de pyrolyse/gazéification

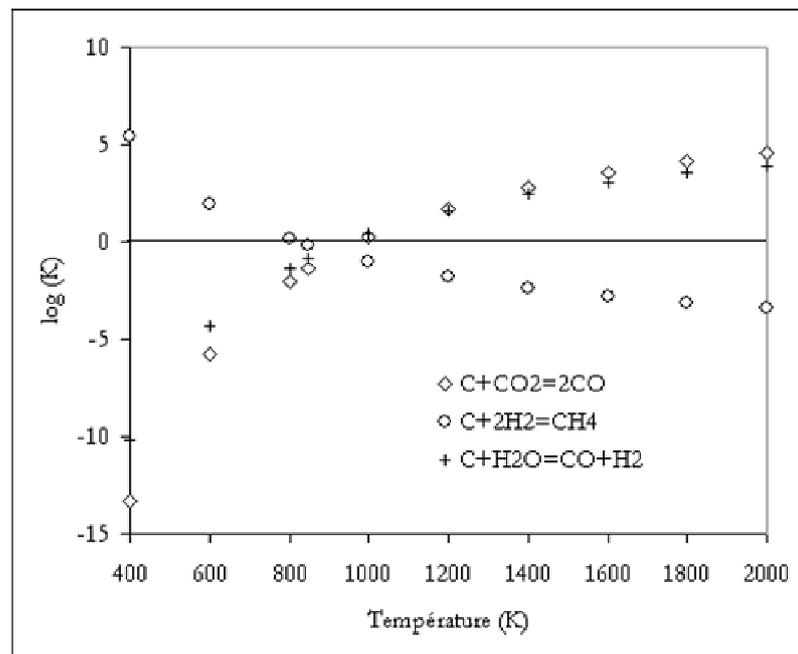
Réaction	ΔH_r (kJ/mol) à 298 K (Devi et al., 2002)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$	+206
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	+247
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	+131
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	+173
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	-75

Les constantes d'équilibre thermodynamique de ces réactions sont données figures 39a et 39b.

Ces figures montrent qu'à partir d'environ 580°C, les réactions de formation du méthane (1, 2 ou 6) ne sont plus favorisées d'un point de vue thermodynamique. La conversion du méthane est donc possible d'un point de vue thermodynamique à partir de cette température. Pourtant, la bibliographie montre toujours une présence de méthane dans les gaz pour des températures supérieures à 900°C (Deglise et al., 1980) voire 1250°C (Jonsson, 1985). L'équilibre thermodynamique n'est donc presque jamais atteint pour la conversion du méthane. Il faudra donc toujours tenir compte des aspects cinétiques.



(a)



(b)

Figure 39. Constantes d'équilibres thermodynamiques des principales réactions (Reed et al, 1979)

6.2. Influence de la pression sur les produits de la pyrolyse/gazéification

Une augmentation de la pression du réacteur de pyrolyse/gazéification va s'accompagner d'une augmentation du méthane (suivant la loi de Le Chatelier). La figure 40 illustre la composition des gaz de pyrolyse atteinte à l'équilibre thermodynamique pour 2 pressions différentes.

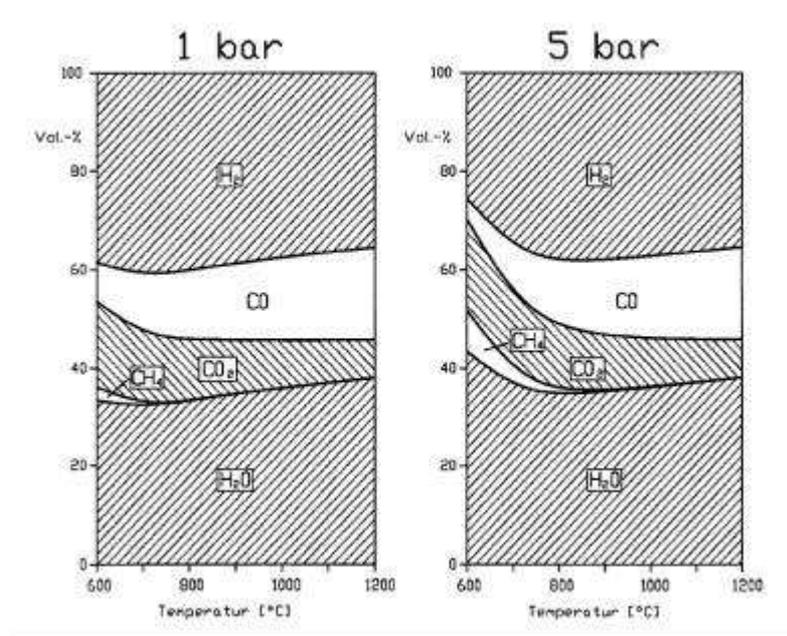


Figure 40. Composition des gaz de pyrolyse en fonction de la température et de la pression à l'équilibre thermodynamique (Kubiak et Mühlen, 1998)

Pour répondre à notre objectif, i.e. la conversion du méthane, nous n'aurons donc pas intérêt d'un point de vue thermodynamique à augmenter la pression des réacteurs de pyrolyse/gazéification. Pour autant, d'un point de vue économique et énergétique, l'augmentation de pression du réacteur de pyrolyse/gazéification peut représenter un intérêt du fait d'un moindre coût de compression des gaz en vue de leur purification par shift et par PSA.

7. Conclusion

Les mécanismes de formation du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de biomasses sont, à notre connaissance, mal connus. On peut penser que les 2 principales sources de méthane seraient⁷ :

- le méthane issu du craquage des composés primaires de pyrolyse du bois,
- le méthane produit par hydrogénation et craquage des goudrons secondaires de pyrolyse.

Une meilleure compréhension de la formation du méthane permettrait d'appréhender de nombreux mécanismes réactionnels connexes et notamment la formation et la conversion des goudrons.

De nombreuses études ont été réalisées notamment en France dans les années 1980 sur la pyrolyse rapide et sur la pyrolyse de bois imprégné par des métaux et des composés alcalins. Les sels à base de nickel ou de molybdène seraient les plus actifs vis à vis de la conversion du méthane (ou plutôt peut-être de sa « non-production » durant la pyrolyse) et de la production d'hydrogène. Le carbonate de potassium et les cendres du bois seraient des catalyseurs très intéressants à plus faible toxicité et qui permettraient un amendement des sols avec les résidus minéraux obtenus.

Par ailleurs, on peut envisager d'augmenter les vitesses de conversion du méthane par une conversion en phase homogène à haute température (supérieure à 1000°C). Les principales études radicalaires portant sur la conversion du méthane se concentrent surtout sur des mélanges CH₄/O₂ ou CH₄/H₂ et non sur une composition caractéristique d'un gaz de pyrolyse. Elles mettent toutes en évidence des problèmes de formation de suies. Il serait intéressant de valider un mécanisme radicalaire sur des essais en phase homogène dans les conditions d'un gaz de pyrolyse.

La gazéification en lit catalytique à base de nickel ou de fer est en cours de développement. Le principal enjeu est l'amélioration de la résistance mécanique des catalyseurs et de la stabilité de leur activité. De plus, en gazéification à la vapeur d'eau, les lits catalytiques (Ni/olivine) produisent un gaz encore relativement riche en CH₄ (~5%). Il a été envisagé de coupler un catalyseur avec un adsorbant de CO₂ à base de CaO suivant le procédé AER. Ce concept est très intéressant par rapport à la séquestration du CO₂ et permettrait de délester la chaîne de purification des gaz en aval du gazéifieur (shift et PSA). Pour autant, la teneur en méthane est encore de l'ordre de 10 %.

Compte tenu des difficultés de convertir le méthane dans le lit de gazéification, des travaux s'orientent vers un reformage catalytique secondaire du méthane. Ils sont aussi confrontés à d'importants problèmes de désactivation des catalyseurs par cokage. Une solution pour pallier ces problèmes de désactivation par cokage serait d'utiliser des catalyseurs à base de carbone. La charbon de bois produit durant la pyrolyse pourrait alors être un catalyseur très intéressant pour la conversion du méthane car peu cher et renouvelable.

Aucune étude (*à notre connaissance*) ne réalise une « comparaison » de ces différents moyens de conversion du méthane. De plus, aucune analyse technico-économique (*à notre connaissance*) n'a quantifié les coûts « limites » de conversion du méthane à engager par rapport au coût final de l'hydrogène pur et au rendement global de l'unité de production d'hydrogène pur (gazéification/épuration/shift/PSA). Aucun ACV (*à notre connaissance*) ne considère l'impact environnemental des catalyseurs, à base de métaux, notamment par rapport à la restitution des cendres au sol (conservation du cycle des minéraux) et par rapport à leur écotoxicité.

⁷ pour une pyrolyse/gazéification à pression atmosphérique

C. PRINCIPALES ETAPES ET OBJECTIFS DE LA THESE

Compte-tenu de cette revue bibliographique et des projets des partenaires, les objectifs de la thèse ont été définis par le comité de pilotage.

Il paraît dans un premier temps important de réaliser des bilans matière sur des essais de pyrolyse, avec si possible quantification des goudrons, afin de quantifier le méthane produit durant la pyrolyse à différentes températures et pour des conditions de vitesse de chauffe et de temps de séjour des gaz maîtrisées. Ces essais auront pour objectif de produire un gaz de pyrolyse riche en hydrogène donc avec une température de réacteur supérieure à 700°C. Ils devront mettre en évidence certains mécanismes de production du méthane durant le craquage des goudrons.

Ces essais seront réalisés au LERMaB sur le site d'Epinal.

Des essais d'imprégnation du bois ne sont pas jugés prioritaires compte-tenu du nombre important de travaux passés et actuels sur ce thème, notamment en France.

La production de méthane étant caractérisée, l'objectif est ensuite de convertir le méthane : en phase homogène et en phase hétérogène, pour comparer ces 2 méthodes.

Les traitements homogène ou hétérogène seront toujours envisagés comme des traitements en aval d'un lit fluidisé double. Un lit fluidisé double semble être le procédé au plus fort intérêt pour l'objectif de cette thèse : il produit un gaz riche en H₂ et en CH₄. C'est le procédé pour lequel la conversion du CH₄ en H₂ représenterait le plus fort enjeu par rapport aux autres procédés envisageables pour une production d'hydrogène pur à grande échelle. En effet, les lits fluidisés circulants ou les lits entraînés ont une teneur en CH₄ (et en H₂) plus faible du fait de l'oxydation (par O₂), au sein du même réacteur, des gaz de pyrolyse.

La conversion du méthane en phase homogène sera expérimentée au CEA de Grenoble. La conversion du CH₄ sera toujours étudiée au sein d'un gaz de pyrolyse modèle, reconstitué et composé de CO, H₂, H₂O et CH₄ afin de caractériser l'effet de la composition des gaz sur la conversion du CH₄.

En ce qui concerne l'étude de la conversion du CH₄ en phase hétérogène, le comité de pilotage a exclu tout essai sur lit catalytique imprégné de métaux nobles, pour des raisons environnementales. La priorité est de réaliser des essais avec le catalyseur qui semble le plus disponible et le moins cher : le charbon de bois. La bibliographie semble de plus assez pauvre sur ce sujet (conversion du CH₄ d'un gaz de pyrolyse sur un lit de charbon). L'étude sera réalisée avec un gaz modèle de même composition que celle utilisée au CEA. Cette étape sera effectuée au CIRAD de Montpellier.

La composition nominale du gaz modèle utilisé pour l'étude de la conversion du CH₄ en phase homogène et sur un lit de charbon est fixée telle que : CH₄ / 14% – CO / 19% – CO₂ / 14% – H₂ / 16% – H₂O / 30% – N₂ / 7% vol. Ce gaz contient moins de CO qu'un gaz de pyrolyse afin de pouvoir modifier sur une gamme significative la concentration des gaz influant la conversion du CH₄ : H₂ et H₂O. Cette teneur en CO reste réaliste compte-tenu d'un équilibrage possible de la réaction de shift dans les gazéificateurs avec un lit de catalyseur. La teneur en méthane est proche de celle analysée au LERMAB à 800°C (cf. partie D.) et de celle d'un lit fluidisé double (de type Batelle ou TNEE).

Les bilans matière de la pyrolyse obtenus durant la première étape et ceux obtenus pour les 2 voies de conversion du CH₄ (homogène et hétérogène) permettront de réaliser des bilans matière des procédés. Les 2 voies de conversion du CH₄ seront alors comparées du point de vue du bilan matière et énergie et d'un point de vue de leur faisabilité technique.

La figure 41 schématise les principales étapes et objectifs de cette thèse.

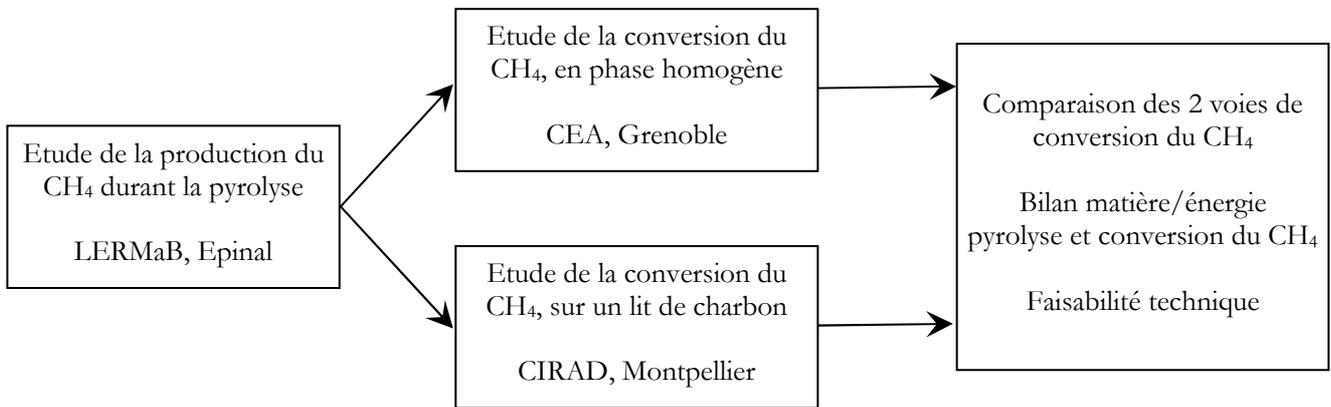


Figure 41. Principales étapes et objectifs de la thèse

D. ETUDE DE LA PRODUCTION DU METHANE LORS DE LA PYROLYSE

Résumé

Des essais de pyrolyse de plaquettes forestières ont été réalisés en réacteur tubulaire entre 700 et 1000°C et pour des vitesses de montée en température quantifiées (20-40° C s⁻¹). Les bilans matière, C, H et O sont présentés en fonction de la température du réacteur de pyrolyse. Ils considèrent les gaz permanents (H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆), l'eau, les composés aromatiques majoritaires (benzène, toluène, o-xylène, phénol, o-crésol, indène, naphthalène, 1,2-methylnaphthalène, acenaphthylène, phénanthrène) et le charbon. Les goudrons ont été quantifiés par 2 méthodes GC/MS : par adsorption (SPA) puis désorption thermique et par barbotage puis injection liquide. Ces 2 méthodes ont été comparées d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Les bilans matière sont compris entre 92 et 102% en fonction de la température du réacteur. L'hydrogène (H) initialement contenu dans le bois sec est principalement converti durant la pyrolyse en CH₄ (plus de 30%mol. de H à 900°C), H₂ (de 9% à 36%mol. de 700 à 1000°C), H₂O et C₂H₄. L'augmentation de la production d'hydrogène entre 800 et 1000°C (de 0,10 Nm³ kg⁻¹ à 0,24 Nm³ kg⁻¹ d.a.f. bois) ne peut être que partiellement expliquée par la conversion des composés hydrocarbonés analysés (CH₄, C₂, goudrons). Des relations entre le CH₄ et les composés aromatiques produits (notamment le benzène) ont été mises en évidence. Le méthane et l'éthylène pourraient être envisagés comme des indicateurs de la teneur en goudrons d'un gaz de pyrolyse.

I. Introduction

Nous avons montré durant l'étude bibliographique que le méthane serait principalement formé durant la pyrolyse du bois. L'objectif de cette partie est de préciser les bilans matière de la pyrolyse et de quantifier le CH₄ produit, à l'aide de l'installation du LERMAB situé à Epinal sur le site de l'ENSTIB.

L'ensemble des essais présentés ici a été réalisé avec la collaboration de Pierre Girods, doctorant au LERMAB, et de Eric Masson, Responsable Recherche et Développement du Critt Bois.

II. Matériel et méthode

1. Matériel

1.1. Présentation du banc d'essais

Un schéma de l'installation est présenté figure 42.

Le banc d'essais du Lermab est constitué d'un réacteur tubulaire en quartz, de 35mm de diamètre. Il est chauffé à l'aide de résistances électriques jusqu'à une température de 1000°C (limitée par le quartz, four de type Thermolyne 79400). La longueur de la zone chaude est de 61 cm. Pour tous nos essais, les particules de bois sont introduites au centre du four. Le volume de la zone de conversion des gaz est donc de 288cm³.

Le réacteur est alimenté pour nos études par de l'azote. L'azote est utilisé comme gaz vecteur et traceur. Le débit d'azote est réglé et fixé pour nos essais à 1L/min (20°C, Patm) à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks Instrument, Veenendaal, The Netherlands). Le temps de séjour des gaz est quantifié pour nos conditions paragraphe III.1.3.

Les gaz produits lors de l'introduction des particules de bois au sein du four préchauffé (pour l'étude de la pyrolyse « rapide ») sont alors convertis en phase homogène puis échantillonnés.

Toutes les lignes d'échantillonnage sont chauffées à 350°C.

Les systèmes d'échantillonnage et de quantification disponibles sur le banc d'essai sont résumés dans le tableau 17.

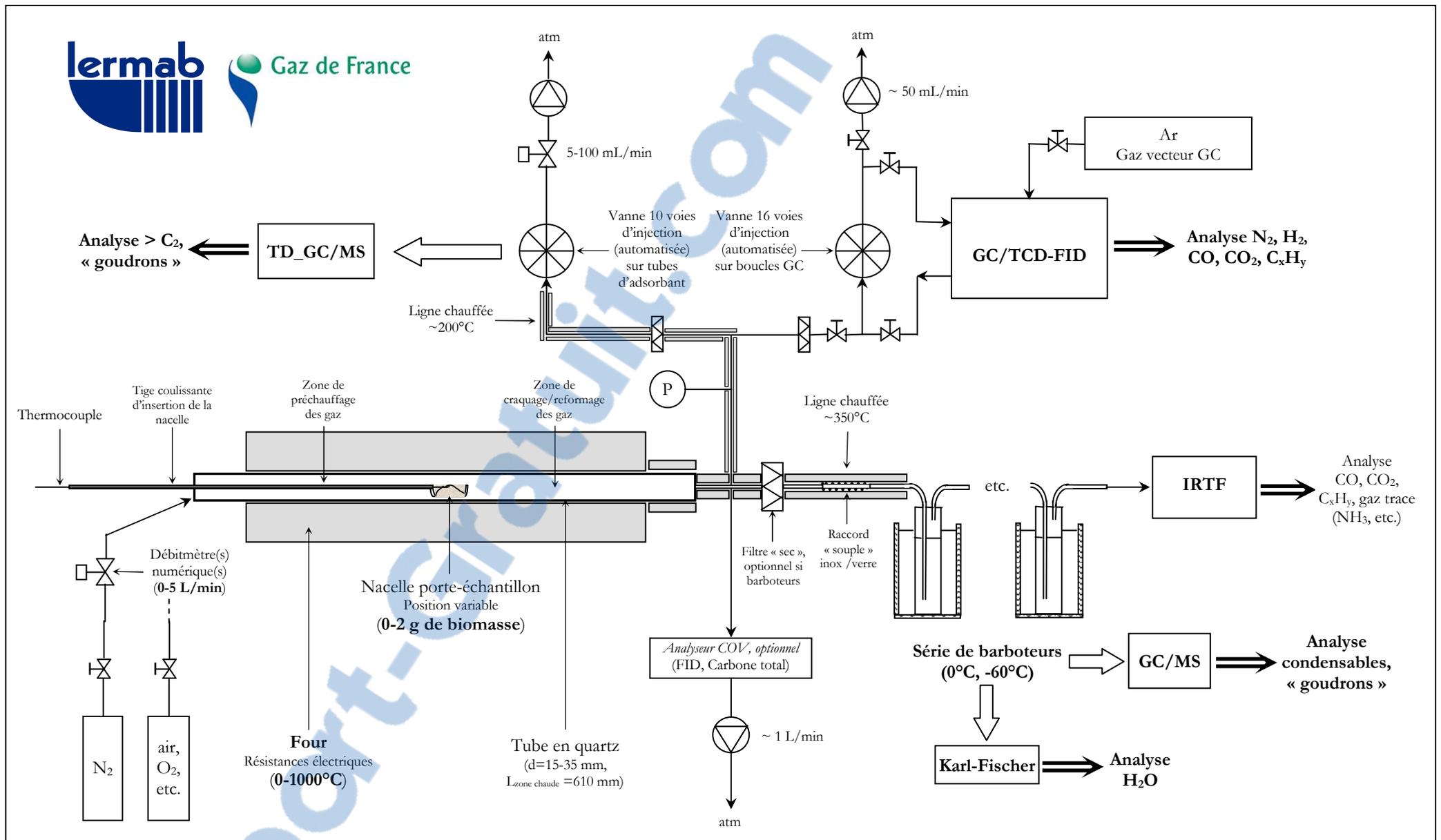


Figure 42. Installation de conversion thermochimique de biomasses du LERMAB

Tableau 17. Moyens analytiques de quantification des gaz disponibles sur le pilote du LERMAB, Epinal

Gaz analysé	Moyen d'analyse « différentielle » (échantillonnage toutes les 1 à 30 secondes)	Moyen d'analyse « intégrale » (% vol. global sur toute la durée d'un essai de pyrolyse)
N ₂ , H ₂ , O ₂	Echantillonnage sur boucles chromatographiques à l'aide d'une vanne automatisée 16 voies, puis injection sur tamis moléculaire et catharomètre (GC/TCD)	Récupération des gaz dans un sac à gaz puis injection sur GC/TCD.
CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Spectrométrie Infra-Rouge et par chromatographie : colonne Porapak Q puis catharomètre et détecteur à ionisation de flamme (FID) en série du catharomètre. (cf. montage Varian, figure 44)	Récupération des gaz dans un sac à gaz puis analyse par IRTF (peu d'intérêt) ou par GC/TCD-FID.
> C ₂ , dont benzène, toluène, naphthalène, etc.	Echantillonnage sur tubes d'adsorbants (Solid Phase Adsorption) à l'aide d'une vanne automatisée 10 voies, puis désorption thermique (TD) et analyse par GC/spectrométrie de masse (MS)	Echantillonnage sur un seul tube d'adsorbant (sans vanne multi-voies) puis injection TD/GC/MS. Barbotage des gaz puis analyse par GC/MS, GC FID_TCD
H ₂ O	Non prévue, très difficile	Par Karl Fisher, par prélèvements dans les barboteurs

1.2. Produits et bois utilisés

Les plaquettes forestières (épicéa) utilisées pour la quantification des produits de pyrolyse ont été fournies par la société Vaxelair (Vosges). La teneur en eau de ces plaquettes est de 7%mas. (sur brut). Leur composition élémentaire est donnée dans le tableau 18.

L'azote (pureté 99,995%vol.) utilisé comme gaz vecteur et les gaz étalons (présentés en annexe 4) ont été fournis par l'Air Liquide (Nancy, France).

Les goudrons analysés (benzène, toluène, o-xylène, phénol, indène, o-crésol, naphthalène, 2-méthyl-naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, acénaphthylène and phénanthrène) et les étalons internes, [2H₈]toluène (toluène-d₈), [2H₈]naphthalène (naphthalène-d₈), [2H₆]phénol (phénol-d₆), ont été fournis par Supelco (Bellefonte, PA, USA). Le méthanol (pureté pour analyse) provient de chez Acros Organics (Fair Lawn, NJ, USA).

Tableau 18. Composition élémentaire des plaquettes forestières (%mas. sur sec)

C	48.0
O	45.6
H	6.2
N	0.2

Pour la quantification des produits de pyrolyse, 0,5g de plaquettes forestières d'épicéa (à 7% de teneur en eau sur brut) est introduit au sein du four. Les plaquettes forestières sont tamisées au préalable entre des mailles de 2 et 5mm et ont une épaisseur moyenne de 1,5mm.

Pour la détermination de la vitesse de montée en température des particules, des particules parallélépipédiques d'épicéa sont réalisées avec la dimension de la longueur suivant la direction parallèle des fibres de bois, une longueur constante (comme le justifie Di Blasi, 2003) de 20mm, une largeur constante de 10mm et une épaisseur comprise entre 3 et 10mm.

2. Méthode

2.1. Procédure expérimentale

Le four est dans un premier temps porté à la température désirée. Tous les essais sont réalisés en pyrolyse « rapide », i.e. avec introduction du bois au sein du four préchauffé.

Pour tous les essais, les particules de bois sont placées au sein de la nacelle, placée dans la zone froide du réacteur, puis le réacteur est fermé et purgé sous azote (1L/min, à 20°C et pression atmosphérique). Les particules sont disposées uniformément au sein de la nacelle afin de ne pas avoir de superposition de particules et pas d'effet de lit.

Pour les essais de quantification de la vitesse de montée en température des particules, un thermocouple de 0,5mm de diamètre de type K (TC, Instrument, Port Talbot, UK) est placé au centre des particules parallélépipédiques réalisées. L'acquisition de la température est effectuée automatiquement toutes les secondes.

Pour la quantification des gaz permanents de pyrolyse, un sac à gaz (ou la vanne multivoies) est placé en aval des barboteurs. Il est rempli par le gaz de purge de l'installation puis injecté dans le système GC pour réaliser un blanc et pour vérifier la purge de l'installation (pas de signal d'oxygène).

Lorsque la purge du réacteur est réalisée, un tube SPA est connecté à la ligne d'échantillonnage. L'échantillonnage des gaz (goudrons et gaz permanents) est alors lancé : mise en route de la pompe à palette d'échantillonnage, ouverture de la vanne trois voies d'isolement du sac à gaz et/ou lancement de l'échantillonnage par rotations des vannes multivoies, quelques secondes avant l'introduction des particules dans le four. Les particules sont alors introduites dans le four manuellement avec un temps d'introduction inférieur à 2s. Le temps de séjour des particules est chronométré. Les particules ont un temps de séjour à l'intérieur du réacteur variable (chronométré, de l'ordre de 1minute) correspondant au double du temps nécessaire à leur dévolatilisation totale (environ 30 secondes). Des essais avec différents temps de séjour des particules ont été réalisés afin de valider les bilans matière, qui ne dépendent pas du temps de séjour des particules lorsque la conversion « totale » du bois par pyrolyse est atteinte. Des essais avec échantillonnages par vanne multivoies ont validé les temps de pyrolyse.

Le remplissage du sac à gaz et/ou les séquences d'échantillonnage sur vannes multivoies sont réalisés sur des temps chronométrés et bien maîtrisés, afin de déterminer le volume d'azote, gaz vecteur et traceur, injecté durant ces temps.

Le taux de dilution des gaz (% vol. N₂), le volume de gaz vecteur injecté durant le temps d'échantillonnage et les %vol. sur gaz sec pour chaque gaz permettent de quantifier par le système GC le volume de chaque gaz produit durant le temps d'échantillonnage pour une masse donnée d'échantillon.

On peut noter l'intérêt d'utiliser un traceur azote pour quantifier le volume de gaz produit : sur un temps d'échantillonnage donné, les boucles GC ou le sac à gaz contiennent alors « l'information (le %vol. de l'azote) du débit de gaz produit », qui n'aurait pas pu être déterminé par un débitmètre compte-tenu des échelles de temps (de l'ordre de la seconde) et de l'évolution de la composition des gaz.

Une quantité donnée de composés est donc échantillonnée par les boucles GC et/ou le sac à gaz et/ou les tubes SPA. Ces composés sont ensuite quantifiés suivant les méthodes GC et d'analyses des goudrons présentées dans les paragraphes suivants.

La masse de charbon produit est déterminée par pesée à la fin de chaque expérience après refroidissement de la nacelle contenant le charbon sous azote.

La masse d'eau produite du fait du séchage du bois et de la pyrolyse est quantifiée d'un point de vue « intégral », sur la durée totale d'une expérience, après barbotage de l'ensemble du débit de gaz (les débits de prélèvement sont négligeables) puis analyse des condensats par Karl Fischer.

2.2. Analyse chromatographique des gaz permanents

Les gaz de pyrolyse non-condensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 , N_2) sont quantifiés par un système chromatographique spécifique mis au point avec la société Varian durant la thèse. Il est présenté sur la figure 44.

Le système mis au point sur la base d'un chromatographe GC 3800 (Varian, Palo Alto, CA, USA) est très modulable et permet une injection des gaz par boucles d'échantillonnage chauffées (à 200°C) ou en phase liquide par injecteur split/splitless.

Le système a seulement été utilisé pour notre étude pour la séparation des gaz permanents avec échantillonnage à l'aide de la vanne 16 voies de sélection de boucles ou avec une seule boucle et échantillonnage des gaz à l'aide d'un sac à gaz.

La vanne de sélection de boucles permet un échantillonnage sur un pas de temps de l'ordre de la seconde et donc le suivi de la composition des gaz produits lors de la pyrolyse « rapide » (mécanisme durant quelques dizaines de secondes). La quantification des gaz avec ce système (avec un pas de temps d'échantillonnage de l'ordre de 2s) a été comparée à la quantification réalisée avec un spectromètre Infra Rouge (sans échantillonnage des gaz) et à celle réalisée en mode intégral, i.e. sur la durée totale d'une expérience, par échantillonnage avec le sac à gaz. Les résultats et la reproductibilité ont été satisfaisants mais ne sont pas présentés dans ce rapport par soucis de simplification.

Les gaz sont échantillonnés sur des boucles de 250 μ L puis injectés sur les colonnes chromatographiques.

Le gaz vecteur est l'argon, afin d'avoir une bonne sensibilité pour l'analyse de l'hydrogène par catharométrie (les conductivités thermiques des deux gaz sont très différentes) et afin d'analyser l'azote, gaz vecteur pour le four de pyrolyse et gaz traceur.

La séparation des gaz a lieu en plusieurs temps :

- la première colonne Poraplot Q (PPQ) sépare le pic de « l'air » (H_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4) des CO_2 et C_2+ , afin que ces derniers composés ne soient pas injectés sur le tamis moléculaire pour ne pas le saturer,
- le « pic de l'air » est injecté, sur un tamis moléculaire 5A en série de la colonne PPQ (mode serial),
- ces composés sont isolés dans le tamis moléculaire (mode by-pass) jusqu'à ce que le dernier pic d'intérêt (C_2 ou C_3) soit élué de la colonne PPQ,
- le tamis moléculaire est ensuite balayé et le pic de l'air est séparé (ordre d'élué : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO).

Tous les composés sont analysés par le catharomètre et/ou le FID, détecteurs placés en série.

Lors du passage en « mode serial » pour l'injection du pic de l'air sur le tamis moléculaire et après l'éluion du dernier pic d'intérêt sur la colonne PPQ, la colonne PPQ est balayée dans le sens opposé (mode back flush) pour évacuer plus rapidement les composés « lourds » et les injecter sur une colonne Sil5-CB. La séparation sur la colonne Sil5 des composés « lourds » (échantillonnés dans les boucles à 200°C) n'a pas été encore utilisée.

Les caractéristiques détaillées des colonnes sont présentées sur la figure 44.

Les étalons utilisés sont donnés en annexe 4.

La figure 43 donne un chromatogramme type de quantification des gaz permanents par le catharomètre (FID non activé), pour l'étalon level 7 (cf. annexe 4). Les quantifications des gaz permanents présentées à la suite de ce chapitre ont toutes été réalisées suivant cette méthode chromatographique optimisée. La programmation de température du four contenant les colonnes est telle que : palier à 45°C depuis le temps initial d'injection ($t=0$) durant 3,5 min., puis chauffage de 45°C à 130°C à 30°C/min puis palier à 130°C durant 2,19 min., puis refroidissement.

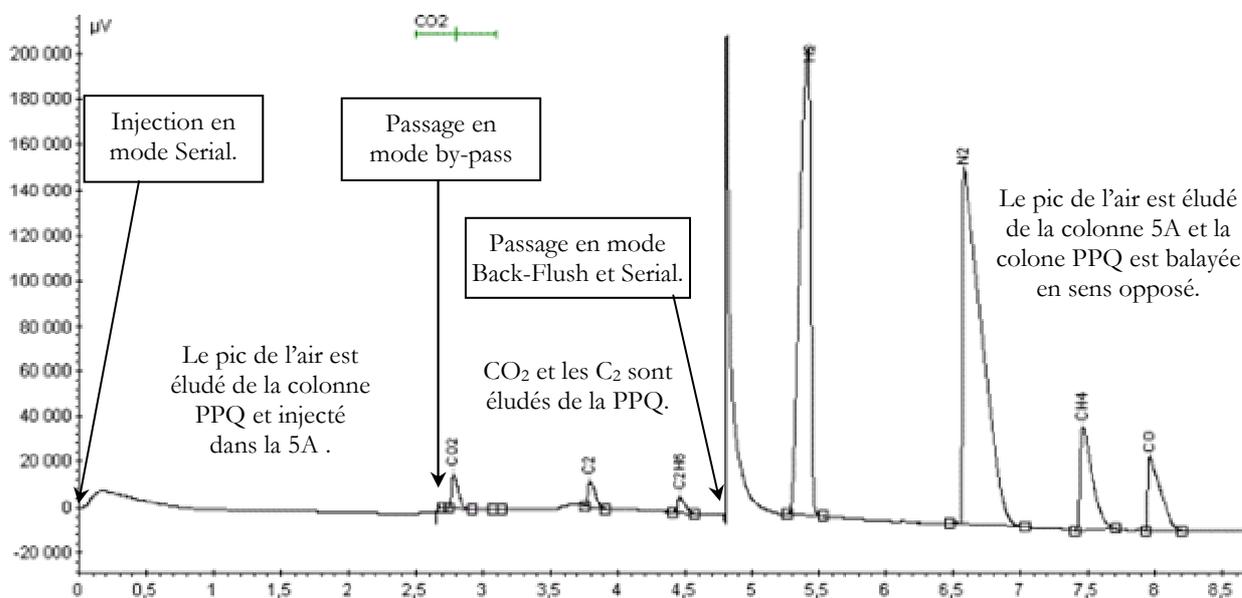
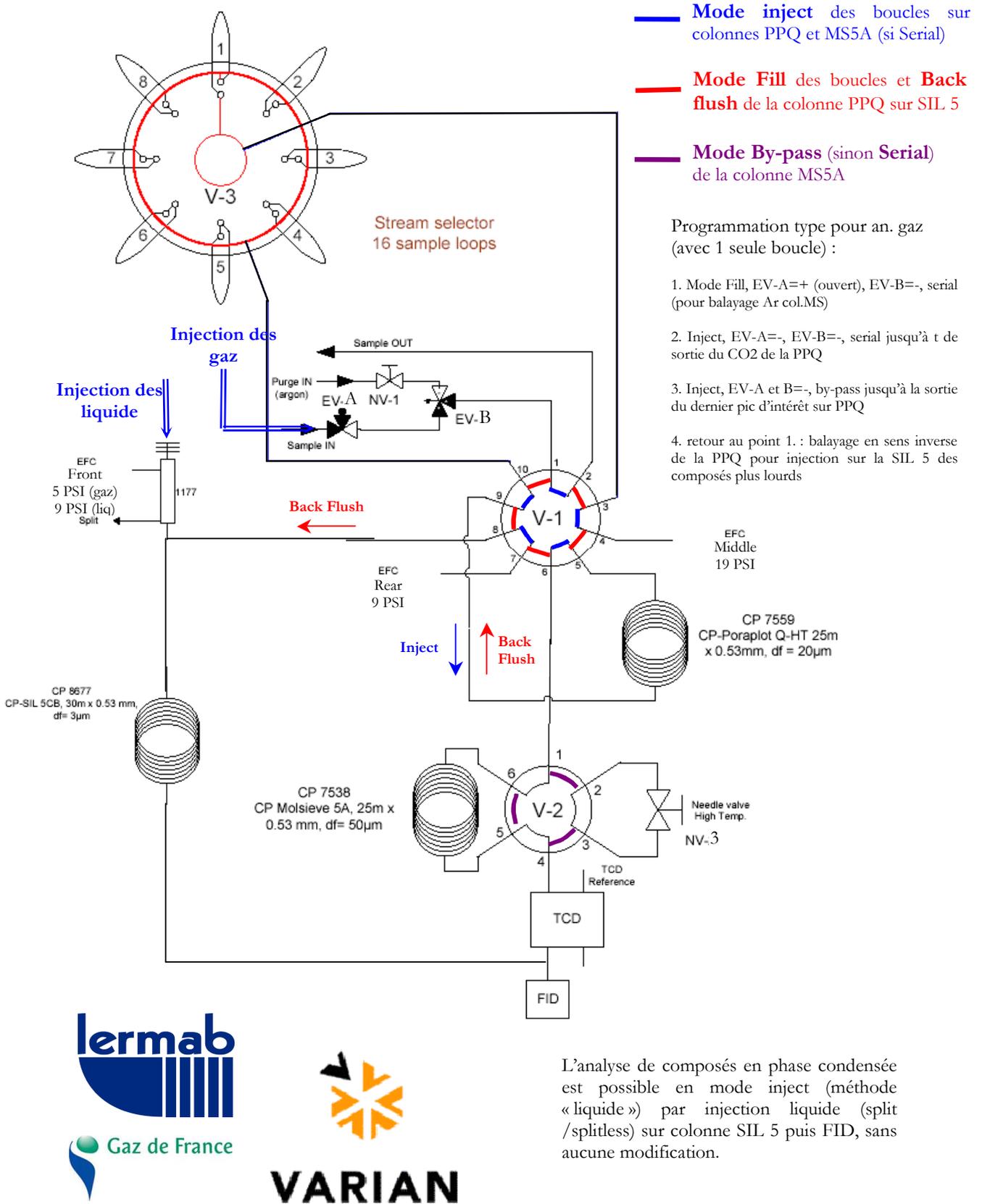


Figure 43. Analyse chromatographique optimisée des gaz permanents (signal TCD, level 7)

Par ailleurs, les gaz condensables à des températures inférieures à 200°C (en fonction de leur pression partielle au sein du mélange, du type benzène, toluène, etc.) peuvent être injectés par boucles et donc échantillonnés sur des pas de temps très courts, de l'ordre de la seconde. Ce mode d'échantillonnage des goudrons « légers » par boucles GC n'a pas été encore réalisé. Il pourrait être comparé aux méthodes d'échantillonnage des goudrons par SPA et par barboteurs.



L'analyse de composés en phase condensée est possible en mode inject (méthode « liquide ») par injection liquide (split /splitless) sur colonne SIL 5 puis FID, sans aucune modification.

Figure 44. Système d'analyse chromatographique de gaz permanents et condensables : couplage GC/TCD_FID

2.3. Méthodes d'échantillonnages et d'analyses des goudrons

L'objectif est d'étudier l'évolution de la composition des goudrons, en lien avec celle du méthane, pour une température supérieure à 700°C à partir de laquelle la production d'hydrogène est significative.

Deux méthodes d'échantillonnages et d'analyses des goudrons sont comparées pour répondre à cet objectif : une méthode basée sur l'échantillonnage par adsorption des goudrons (Solide Phase Adsorption, SPA) puis injection par désorption thermique (TD) et une méthode plus conventionnelle, basée sur le Tar Protocole (CEN/BT/TF 143, 2005), d'échantillonnage par barbotage et injection en phase liquide. La méthode SPA/TD n'a encore jamais été utilisée pour la quantification des goudrons de pyrolyse, à notre connaissance.

2.3.1. Echantillonnage par méthode SPA (Solid Phase Adsorption)

Les tubes SPA utilisés sont des tubes Carbotrap 300, un mélange de Carbotrap C (noir de carbone graphitisé), Carbotrap B (noir de carbone graphitisé) et de Carbosieve SIII (tamis moléculaire à base de carbone), phases adsorbantes fabriquées par Supelco (Bellefonte, PA, USA) et conditionnées dans un tube inox (6.35 mm O.D. x 88.9 mm, 5 mm I.D).

Les tubes Carbotrap 300 permettent l'échantillonnage d'une large gamme de composés (Brown, 2001) et sont donc intéressants pour une première approche de faisabilité.

Les tubes SPA sont fermés avec des raccords Swadgelock et des ferrules en PTFE pour les protéger de toutes contaminations avant utilisation. Ils sont connectés à la ligne d'échantillonnage présentée figure 46 maintenue à 350°C.

Un débit constant est échantillonné à l'aide d'un débitmètre numérique massique (Brooks) (débit compris entre 5 et 100mL/min, fonction de la concentration des gaz) et d'une pompe à palette spécifique.

Nous présentons figure 45 un montage possible couplant des tubes SPA et une vanne multivoies pour l'échantillonnage sur des pas de temps courts (supérieurs à la seconde). Ce montage a été utilisé pour réaliser une étude qualitative de l'évolution des goudrons en fonction de la température du réacteur et du temps de séjour de la particule au sein du réacteur, depuis son introduction (en pyrolyse rapide). Les résultats obtenus ne sont pas présentés dans ce rapport par soucis de simplification. La quantification des goudrons a été réalisée avec un seul tube SPA utilisé sur toute la durée d'une expérience (soit environ 30 secondes) suivant le montage présenté figure 46, mais sans vanne d'isolement et sans filtre à particules, soit par piquage direct sur l'écoulement à 350°C.

Après adsorption des goudrons, le tube est déconnecté de la ligne d'échantillonnage et des étalons internes sont injectés au sein du tube par dopage (avec une seringue de 1µL) suivant la procédure de la norme ISO 16017-1.

Les tubes SPA ont été conditionnés avant utilisation par balayage sous un débit d'environ 50mL/min d'hélium durant 45 minutes à 350°C.

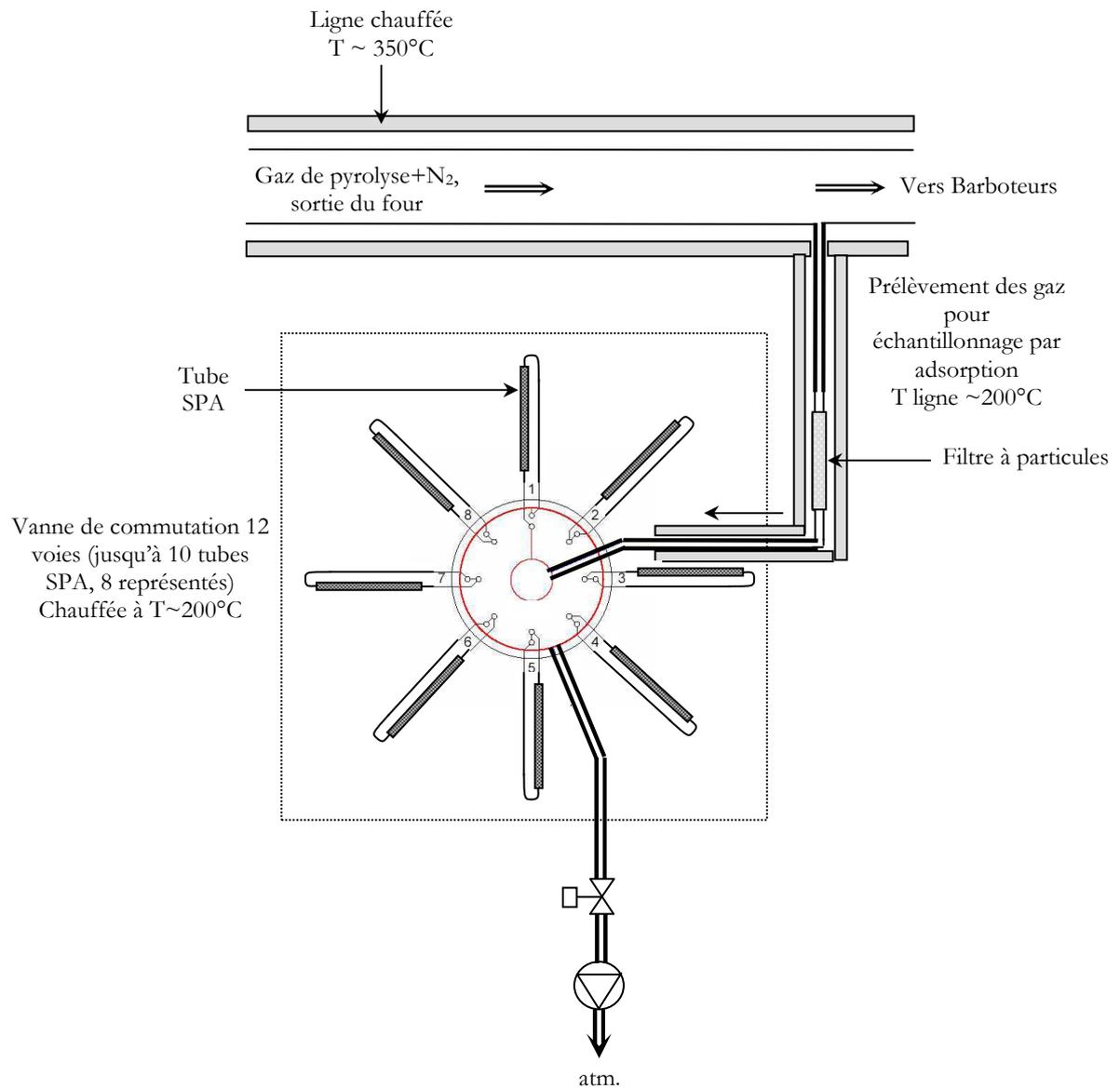


Figure 45. Ligne de prélèvement des goudrons : couplage vanne multivoies et tubes SPA (E.Masson)

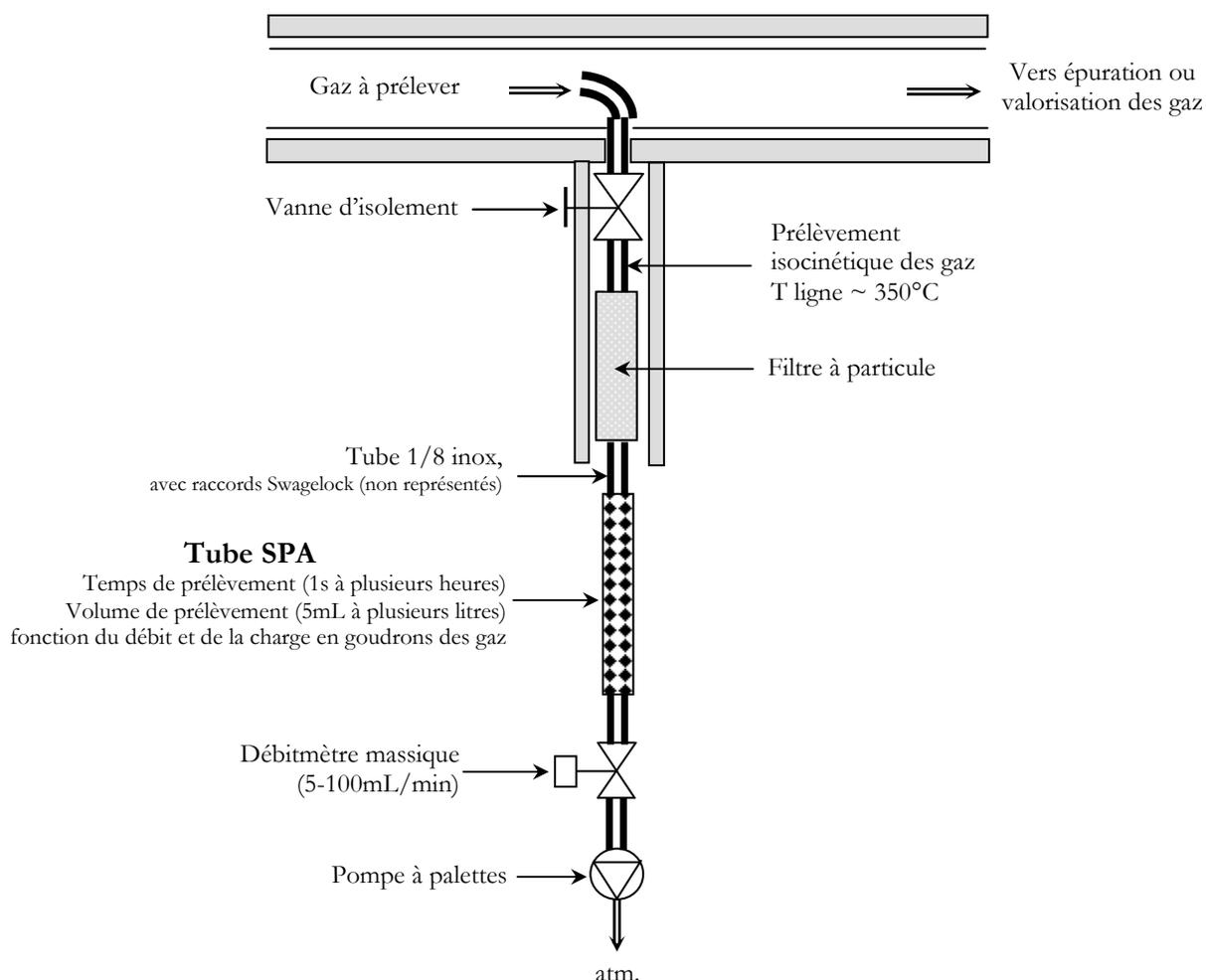


Figure 46. Proposition d'un montage SPA sur pilote, montage utilisé pour la quantification des goudrons (sans filtre et sans vanne)

2.3.2. Echantillonnage par barbotage

L'ensemble du débit de gaz, sortant du four via une ligne chauffée maintenue à 350°C, alimente une série de 4 barboteurs de 100mL, contenant environ 50mL de méthanol.

Les barboteurs sont lavés au tétrahydrofurane puis rincés au méthanol avant utilisation.

Les 2 premiers barboteurs, sans fritté, sont respectivement à 0°C (dans un bain de glace) et à -60°C (mélange azote liquide/2-propanol). Les 2 derniers barboteurs, avec fritté, sont respectivement à 0°C et à -60°. Pour diminuer les pertes dues à l'adsorption des composés sur les tubes de liaisons, les barboteurs sont connectés avec des tubes en Teflon.

Le solvant utilisé pour l'échantillonnage des goudrons peut être : l'acétone (Aiken,1983), le dichlorométhane (Oesch, 1996), un mélange d'éthanol et de tétrahydrofurane (Beall, 1980), le chlorure de méthylène (Mudge, 1987), le toluène (Pailsey, 1993), le méthanol (Arauzo, 1997) ou le 2-propanol, solvant recommandé par le Tar Protocole (CEN/BT/TF 143, 2005). Le 2-propanol est difficile à séparer du benzène et est adsorbé par les tubes SPA.

Le méthanol a été choisi comme solvant car c'est le plus léger et le plus simple à séparer des goudrons légers. De plus, le méthanol n'est pas adsorbé par les tubes SPA. Le même solvant peut donc être utilisé pour les étalons utilisés pour les 2 méthodes d'injection en phase liquide ou par désorption thermique (il est préférable que le solvant utilisé pour les étalons ne soit pas adsorbé par les tubes SPA).

Aucun problème de solubilité n'a été remarqué dans les gammes de concentrations étudiées (cf. paragraphe 2.3.3.a.). Le méthanol n'a pas montré de discrimination apparente des composés par rapport au 2-propanol, pour les composés analysés (cf. tableau 19).

A la fin d'une expérience, les étalons internes sont directement ajoutés dans les quatre barboteurs à l'aide d'une pipette de 1mL. Les échantillons liquides sont alors immédiatement stockés au congélateur (-20°C) et analysés le même jour, sans autre traitement particulier.

2.3.3. Méthodes analytiques GC et MS

a. Méthode GC-MS avec injection en phase liquide

Un système chromatographique en phase gazeuse (GC) Clarus 500 GC (Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA) couplé avec un spectromètre de masse Clarus 500 MS quadropole (Perkin-Elmer) a été utilisé pour les analyses. Le GC est équipé d'un injecteur split/splitless contrôlé électroniquement.

La colonne utilisée pour la séparation des goudrons (et du solvant) est une colonne capillaire Elite-5ms (5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane, 60m x 0,25mm, épaisseur de la phase de 0,25 μ m; Perkin-Elmer). L'hélium (Alphagaz 2, Air Liquide, Nancy, France) est utilisé comme gaz vecteur, avec un débit constant de 1,2mL/min.

Deux méthodes GC ont été définies pour l'injection en phase liquide.

La première méthode est utilisée pour des faibles concentrations en goudrons (de 20 ng/ μ L à 200 ng/ μ L). L'injection (injection d'un volume de 0,5 μ L avec une seringue de 1 μ L) est réalisée à 250°C en mode « splitless » (avec une purge de 50mL/min après 1 minute). La programmation de température du four est telle que : maintien à 35°C durant 7 minutes, puis chauffage de 35°C à 180°C avec une vitesse de 5°C/min, de 180°C à 300°C avec une vitesse de 20°C/min puis maintien à 300°C durant 10 minutes.

La seconde méthode est utilisée pour des concentrations plus importantes (de 200 ng/ μ L à 2 μ g/ μ L). L'injection d'un volume de 1 μ L est réalisée à 250°C en mode split (débit de split de 50ml/min). La programmation de température du four est telle que : maintien à 45°C durant 5 minutes, puis chauffage de 45°C à 180°C avec une vitesse de 5°C/min, de 180°C à 300°C avec une vitesse de 20°C/min puis maintien à 300°C durant 10 minutes.

Le spectromètre de masse est utilisé en mode ionisation (énergie d'ionisation de 70eV). La source d'électrons et la ligne de transfert sont respectivement à 250 et 330°C. La détection des composés est réalisée en mode SIM (Single Ion Monitoring) avec un scan de m/z 35 à m/z 300. Le détecteur est arrêté durant les 7 premières minutes (élution du pic de solvant) des 2 méthodes GC.

b. Méthode GC/MS avec injection par désorption thermique

L'analyse des composés adsorbés sur les tubes SPA est réalisée à l'aide d'un désorbeur thermique TurboMatrix (Perkin-Elmer) couplé avec le même système GC/MS que celui utilisé pour l'injection liquide (Clarus 500 GC/MS, Perkin-Elmer).

La désorption thermique des tubes SPA est réalisée à 330°C durant 30 minutes avec un débit d'hélium de 20ml/min (désorption primaire). Les goudrons désorbés du tube SPA sont alors injectés (durant ces 30 minutes de désorption primaire) avec un débit de split (division) de 40ml/min sur un piège froid de Tenax

TA (phase adsorbante) maintenu à -25°C . A la fin de la désorption primaire, le piège froid est rapidement chauffé de -25°C à 330°C (désorption secondaire) puis maintenu à 330°C durant 30 minutes. Les goudrons sont alors injectés depuis le piège froid sur la colonne capillaire Elite-5ms via une ligne de transfert chauffée à 250°C , avec un débit de split (seconde division) de $50\text{mL}/\text{min}$.

La programmation de température du four est telle que : maintien à 45°C durant 5 minutes puis chauffage de 45°C à 180°C avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 180°C à 300°C avec une vitesse de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ puis maintien à 300°C durant 10 minutes. Le débit de gaz vecteur (hélium) est approximativement de $1,2\text{mL}/\text{min}$ (25psi).

Le spectromètre de masse est utilisé dans les mêmes conditions que pour l'injection liquide.

2.3.4. Etalonnage

Les composés étalonnés sont présentés tableau 19. Le choix de ces composés est justifié paragraphe III.3.1.1.

Le toluène- d_8 , le phénol- d_6 et le naphthalène- d_8 ont été utilisés comme étalons internes pour quantifier les composés aux propriétés d'éluion les plus proches, justifiés dans Dufour et al. (2007) et en annexe 5.

La quantification est réalisée suivant le mode SIM (Single Ion Monitoring) à partir de l'ion majoritaire de chaque composé indiqué dans le tableau 19.

La calibration est réalisée pour chaque méthode GC/MS avec 5 points de différentes concentrations et 3 répétitions pour chaque point. Les coefficients de régression des droites de calibration sont présentés en annexe 5.

Tableau 19. Masses majoritaires des spectres de masse des composés quantifiés et des étalons internes

No.	Composé	Composition élémentaire	Masse molaire (g/mol)	Spectre de masse (NIST) <i>Masse(Abondance)</i>
1	Benzene	C_6H_6	78	78(999), 77(283), 51(221)
2	Toluene- d_8	C_7D_8	100	98 (999), 100 (616), 42 (216)
3	Toluene	C_7H_8	92	91(999), 92(621), 65(85)
4	m-Xylene	C_8H_{10}	106	91(999), 106(430), 105(177)
5	o-Xylene			
6	Phenol- d_6	$\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$	100	99 (999), 71 (482), 42 (334)
7	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94	94(999), 66(387), 65(266)
8	Indene	C_9H_8	116	116(999), 115(800), 63(170)
9	o-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108	108(999), 107(919), 79(442)
10	m-, p-Cresol			
11	Naphthalene- d_8	C_{10}D_8	136	136(999), 108 (116), 137 (103)
12	Naphthalene	C_{10}H_8	128	128(999), 127(193), 102(122)
13	2-Methylnaphthalene	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	142	142(999), 141(657), 115(245)
14	1-Methylnaphthalene			
15	Acenaphthylene	C_{12}H_8	152	152(999), 151(196), 76(173)
16	Phenanthrene	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178	178(999), 176(202), 179(150)

Un chromatogramme TIC (Total Ionnic Current) type des composés échantillonnés par méthode SPA est présenté sur la figure 47. Les composés numérotés sur la figure correspondent aux composés quantifiés et aux étalons internes présentés dans le tableau 19.

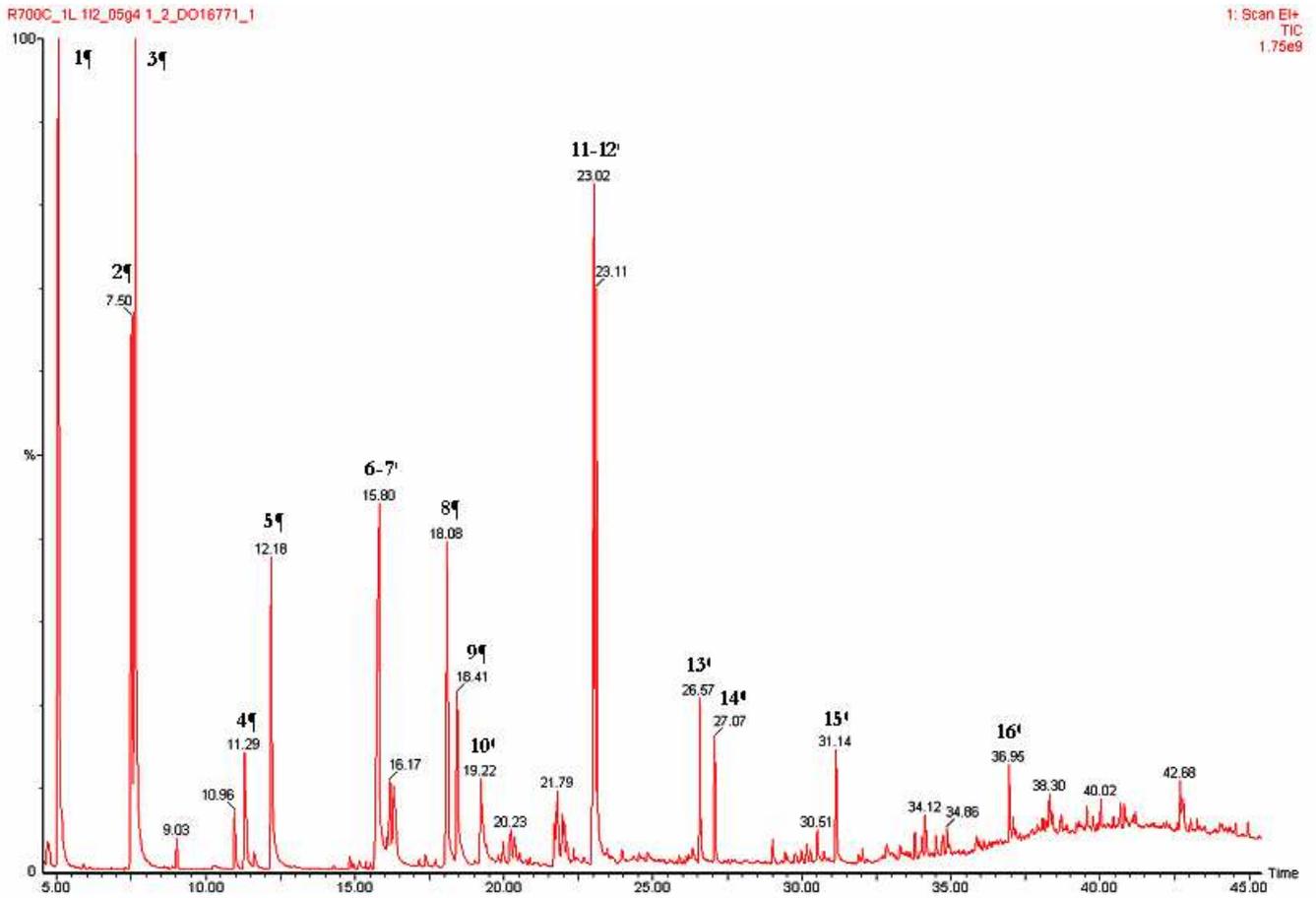


Figure 47. Chromatogramme TIC des composés quantifiés avec les étalons internes et échantillonnés par la méthode SPA (Tréacteur=700°C)

2.4. Définition des bilans massique et molaire

Les systèmes de quantification présentés permettent alors de réaliser un bilan matière complet sur les produits de pyrolyse.

Pour chaque essai de pyrolyse, le bilan massique avec m la masse (g) de chaque composé, s'écrit sur bois sec, tel que :

$$m_{\text{bois sec}} = m_{\text{H}_2\text{Opyro}} + m_{\text{charbon}} + m_{\text{goudrons}} + m_{\text{CO}} + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2} + m_{\text{CH}_4} + m_{\text{C}_2\text{H}_4} + m_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (1)$$

En première approximation, nous avons associé la « masse des goudrons » à la masse des composés majoritaires quantifiés (somme des masses unitaires des composés présentés tableau 19). La quantification gravimétrique des goudrons n'est pas possible dans notre cas du fait des faibles masses de goudrons produits (~10-20mg).

La masse « d'eau de pyrolyse » est déduite par soustraction de la masse d'eau libre présente dans le bois humide injecté (7%mas. sur brut) à la masse totale d'eau quantifiée pour une expérience.

L'analyse élémentaire des échantillons de bois et des charbons (effectuée par le Service Central d'Analyses du CNRS de Solaize) donne leur teneur massique en C, H, O.

Pour chaque essai de pyrolyse, les bilans molaires (avec n , nombre de moles quantifiées de chaque composé) sont écrits globalement tel que :

$$n_{\text{C bois}} = n_{\text{C charbon}} + Xn_{\text{C goudrons}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (2)$$

$$n_{\text{H bois sec}} = n_{\text{H charbon}} + Yn_{\text{H goudrons}} + 2n_{\text{H}_2\text{Opyro}} + 2n_{\text{H}_2} + 4n_{\text{CH}_4} + 4n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 6n_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3)$$

$$n_{\text{O bois sec}} = n_{\text{O charbon}} + Zn_{\text{O goudrons}} + n_{\text{H}_2\text{Opyro}} + n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Les nombres de moles de C, H, O des goudrons sont calculés pour chaque composé quantifié ($6n_{\text{C benzène}} + 7n_{\text{C toluène}} + \text{etc.}$).

III. Résultats et discussion

1. Quantification des conditions de pyrolyse

Peu de bilans matière de la pyrolyse du bois sont donnés dans la littérature avec des conditions de pyrolyse (temps de séjour des gaz et vitesse de chauffe du solide) quantifiées. C'est pourquoi, ce paragraphe est dédié à la quantification des transferts de chaleur de la paroi du réacteur au gaz, du réacteur au solide et à la quantification du temps de séjour. Les bilans matière seront alors réalisés pour des conditions de pyrolyse quantifiées.

1.1. Profil de température des gaz le long du réacteur

Le profil de température des gaz le long du réacteur tubulaire est présenté sur la figure 48 en fonction de la température de consigne du réacteur et du débit d'azote (à 20°C, 1atm.).

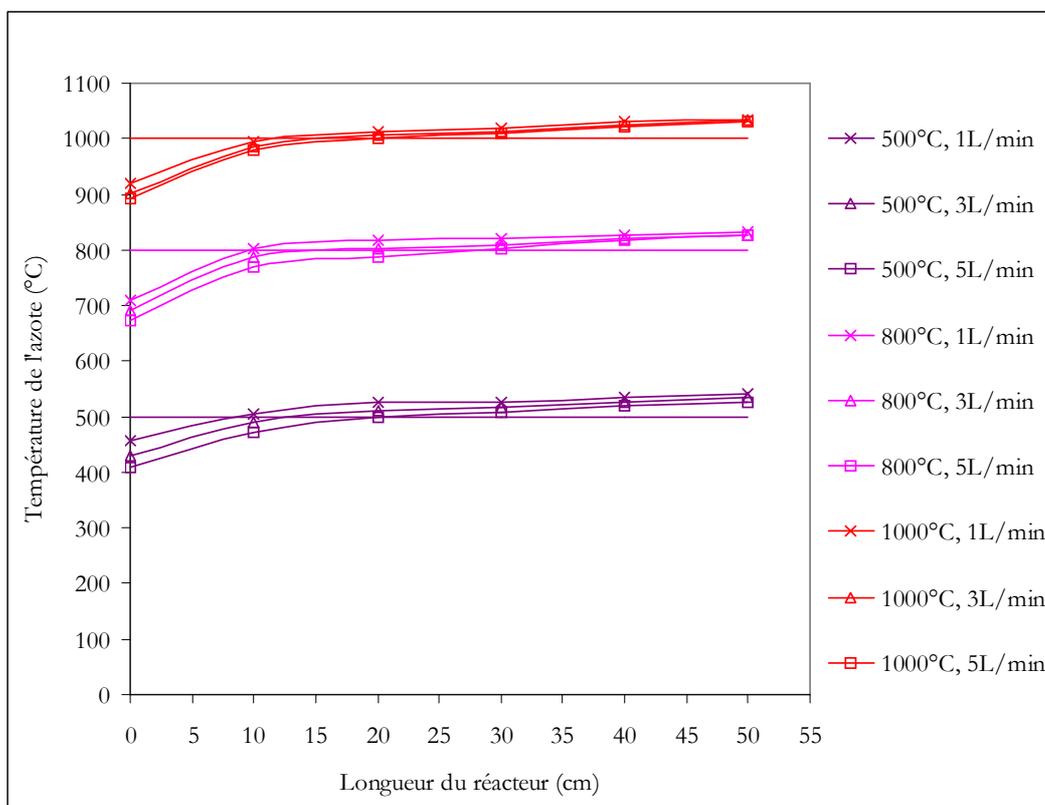


Figure 48. Température des gaz le long du réacteur en fonction du débit d'azote (20°C, 1atm.) et de la température de consigne

Pour l'ensemble des conditions étudiées (500, 800, 1000°C et 1, 3, 5L.min⁻¹), la différence ($T_p - T$), avec, T_p , la température de paroi du réacteur et T , la température des gaz, est inférieure à 20°C après une longueur du réacteur de 10cm.

Dans ces conditions, un coefficient de transfert convectif peut être calculé à partir d'un bilan énergétique et en considérant un écoulement piston des gaz⁸, tel que :

$$\dot{m} C_p dT = h \pi (T_p - T) dL \quad (5)$$

⁸ On considère un écoulement piston bien que le nombre de Reynolds soit inférieur à 100 pour toutes les conditions étudiées.

avec \dot{m} le débit massique de gaz ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$),
 C_p , la chaleur spécifique du gaz ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$),
 T_p , la température de paroi du réacteur (°C),
 T , la température des gaz (°C),
 D , le diamètre interne du réacteur (m),
 L , la longueur du réacteur (m),
 h , le coefficient de transfert convectif supposé constant le long du réacteur ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$).

Par intégration de l'équation (5), on obtient :

$$h = \frac{\dot{m} C_p L \ln \frac{T_p - T_0}{T_p - T_L}}{\pi D L} \quad (6)$$

avec T_0 , la température des gaz à l'entrée du réacteur,

Le tableau 20 donne les coefficients de transfert convectif (h) calculés à partir de l'équation (6), pour $L=0,10\text{m}$ et les différences ($T_p - T_L$) mesurées pour chaque condition.

Tableau 20. Coefficient de transfert convectif calculé à partir des mesures expérimentales de température des gaz à $L=0,1\text{m}$

T_p (°C)	Q_{N_2} ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	\dot{m}_{N_2} ($\times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$)	T_0 (°C)	C_p ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	h ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
500	1	1,942	457	1083	3,8
	3	5,825	430	1081	11,1
	5	9,708	410	1079	11,1
800	1	1,942	710	1124	8,9
	3	5,825	690	1122	12,3
	5	9,708	673	1121	14,0
1000	1	1,942	921	1154	6,1
	3	5,825	903	1153	12,3
	5	9,708	892	1152	17,7

Les coefficients de transfert convectif varient entre 4 et 18 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les coefficients de transfert convectif obtenus le plus souvent pour des écoulements laminaires de gaz dans des réacteurs tubulaires (Lallemand, 2002) et confirme qu'après une longueur de 10cm la température des gaz peut être considérée égale à la température de la paroi du réacteur.

1.2. Caractérisation de la densité de flux de chaleur apportée au solide en fonction de la température du réacteur

Pour préciser l'évolution de la température du solide (le bois puis le charbon de bois) depuis son introduction dans le réacteur préchauffé, des particules de bois usinées (décrites paragraphe II.1.2.) ont été introduites dans le réacteur avec un thermocouple placé en leur centre. Le temps de montée en température du thermocouple est inférieur à 2s (sans particule de bois) et donc négligeable pour toutes les conditions étudiées.

La variation de la température des particules n'est pas présentée dans ce rapport (par soucis de simplification) mais montre un point d'inflexion entre 400 et 450 °C . La température augmente plus lentement dans cette zone, elle atteint même parfois un plateau, puis augmente rapidement. Ce point est peut-être du au mécanisme possible de « fusion » du bois identifié par Diebold (1980) et Lédé et Villermaux (1987) pour de plus grandes vitesses de montée en température que les nôtres et par Narayan et Antal (1996) pour une plus grande plage de montée en température (lente et rapide). Des futurs essais en couplant la vanne multivoies

d'échantillonnage des gaz pourraient nous permettre de lier la production des gaz à la température de la particule.

Néanmoins, comme nous l'avons déjà évoqué dans l'étude bibliographique, la température de "pyrolyse" n'est pas connue et ne peut pas être considérée égale à la température de paroi du réacteur. Nous parlerons donc toujours de « température de paroi du réacteur ».

Pour différentes épaisseurs de particules de bois, le temps nécessaire pour atteindre la demi-température de la paroi du réacteur (soit 500°C pour un réacteur à 1000°C par exemple) est présenté sur la figure 49. Ce temps caractéristique est considéré afin d'avoir la même approche que celle de Graham et al. (1984).

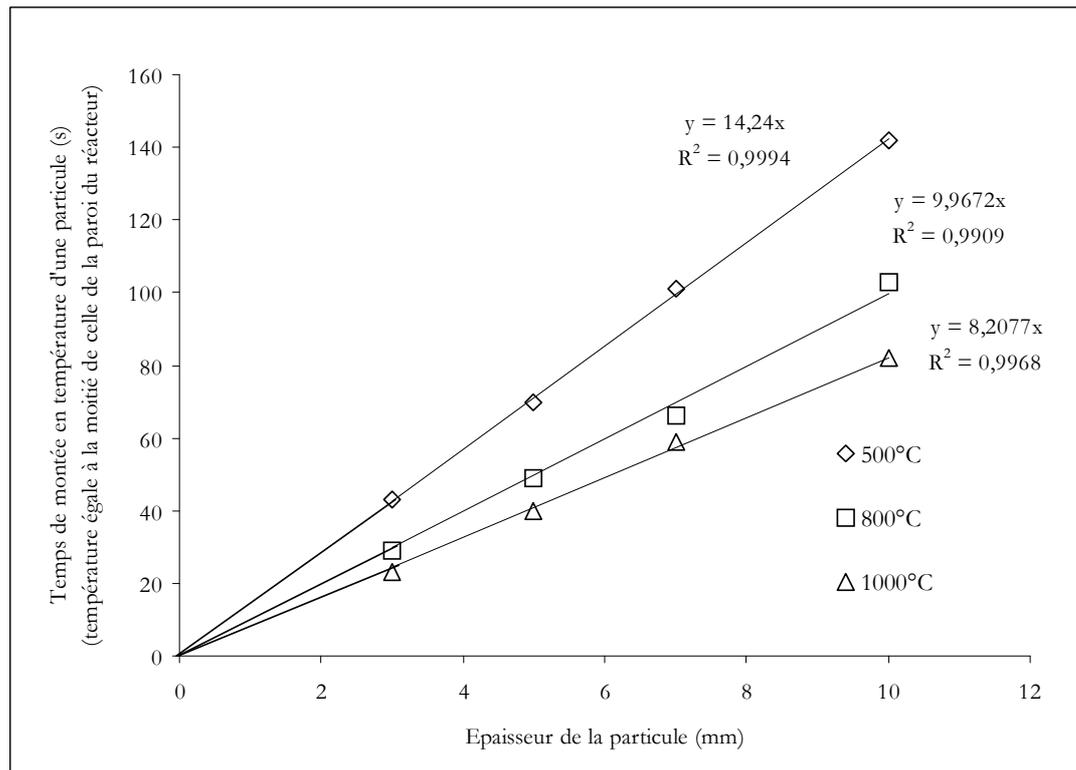


Figure 49. Temps de chauffage nécessaire pour atteindre une température égale à la moitié de celle de la paroi du réacteur en fonction de l'épaisseur de la particule

La figure 49 montre une évolution linéaire du temps d'atteinte de la demi-température de la paroi du réacteur en fonction de l'épaisseur de la particule pour une température de paroi du réacteur donnée, avec des coefficients de régression très satisfaisants (0,999, 0,991 et 0,997 respectivement pour des températures de paroi de 500, 800 et 1000°C).

Un modèle simplifié, présenté en annexe 6, a été utilisé pour quantifier le coefficient de chaleur, h_p , intégrant les transferts de chaleur convectif et radiatif de la paroi du réacteur à la particule. Les coefficients de chaleur, h_p , calculés en fonction de la température du réacteur à partir de l'équation (13) donnée en annexe 6, sont donnés tableau 21.

Les propriétés de la particule sont fonction de sa température. Le ρ_{Cp} (tiré du Perry Handbook) a été déterminé en prenant la valeur moyenne entre le ρ_{Cp} du bois sec initial ($\rho_{Cp} = 940500 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$) et du charbon de bois ($\rho_{Cp} = 364000 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$), soit $\rho_{Cp} = 652250 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Tableau 21. Estimation du coefficient de transfert de chaleur de la paroi du réacteur à la particule

T_P (°C)	T_0 (°C)	$\frac{\ln^2(T_P - T_0)}{T_P}$	k (s.m ⁻¹)	h_p (W.m ⁻² .K ⁻¹)
500	20	0,652	14,22 x 10 ³	29,9
800	20	0,668	10,87 x 10 ³	40,1
1000	20	0,673	8,33 x 10 ³	52,7

Les valeurs des coefficients de transfert de chaleur montrent que le transfert radiatif augmente sensiblement en fonction de la température du réacteur.

Les coefficients de transfert de chaleur calculés sont en accord avec le diagramme de Graham et al. (1984), présenté dans la partie bibliographique, figure 24. Pour une température de réacteur fixée à 1000°C et une vitesse de montée en température de la particule de 50°C.s⁻¹, la dimension caractéristique de la particule devrait être de l'ordre de 1,2 mm dans notre réacteur (pour un coefficient de transfert de chaleur 50W.m⁻².°C⁻¹). La même vitesse de montée en température pourrait être atteinte dans un lit fluidisé pour une particule de dimension caractéristique d'environ 5mm, en considérant un coefficient de transfert de chaleur de 500 W m⁻² K⁻¹ (Graham et al., 1984). Une vitesse de 1000°C.s⁻¹ pourrait être atteinte dans notre réacteur avec des particules de dimension caractéristique inférieure à 100µm, sans effet de lit.

Les vitesses de montée en température des plaquettes forestières d'épaisseur moyenne de 1,5mm, utilisées pour la quantification des produits de pyrolyse, sont données dans le tableau 22 en fonction de la température de paroi du réacteur, en considérant les coefficients de transfert de chaleur calculés dans le tableau 21 et la relation 12 donnée en annexe 6.

Tableau 22. Vitesse moyenne de montée en température des plaquettes forestières en fonction de la température de paroi du réacteur

T_P (°C)	Vitesse moyenne de montée en température (°C s ⁻¹)
500	12
700	20
800	25
900	33
1000	42

1.3. Détermination du temps de séjour des gaz

Les gaz (produits de pyrolyse et l'azote, le gaz vecteur) sont considérés à la température de la paroi du réacteur avec la particule au centre du réacteur, justifié par le paragraphe III.1.1.

Le temps de séjour des gaz est calculé à partir du volume de gaz vecteur et du volume de gaz de pyrolyse (quantifié dans le paragraphe III.2.2.) produit durant le « temps de pyrolyse ». Le volume des gaz de pyrolyse est considéré constant durant ce temps. Le temps de pyrolyse est calculé comme le temps nécessaire pour atteindre une température de 500°C. Comme nous l'avons déjà évoqué, la température de la particule augmente très rapidement après 500°C. On peut donc considérer que la majeure partie des gaz est produite durant ce temps. De plus, ce « temps de pyrolyse » a été validé par quantification des gaz par infra-rouge (toutes les secondes) et avec échantillonnage par vanne multivoies puis quantification GC/TCD, avec des temps d'échantillonnage courts (~2s, résultats non présentés). Par ailleurs, une variation de 15% de ce temps de pyrolyse (validé expérimentalement) entraîne seulement une variation du temps de séjour des gaz de 7%.

Le temps de séjour moyen des gaz pour les plaquettes forestières (d'épaisseur 1,5mm) est donné dans le tableau 23 en fonction de la température de paroi du réacteur.

Tableau 23. Temps de séjour moyen des gaz en fonction de la température de paroi du réacteur

Température de paroi du réacteur (°C)	700	800	900	1000
Temps de séjour moyen (s)	2,7	2,0	1,5	1,1

Nous avons préféré travailler à volume constant de la zone de craquage du réacteur plutôt qu'à temps de séjour constant pour que l'effet de l'augmentation de la température du réacteur soit mieux extrapolable à d'autres réacteurs (à volume non variable). Notre objectif n'est pas de réaliser une étude cinétique.

2. Quantification des gaz permanents

2.1. Reproductibilité du système d'analyse des gaz permanents

La réponse du catharomètre a une très bonne linéarité pour l'ensemble de la gamme couverte par les étalons et pour tous les composés (coefficients de régression des droites d'étalonnage supérieurs à 0,999).

Avec l'échantillonnage sur différentes boucles d'un mélange étalon (level 1., cf. annexe 4), la reproductibilité est satisfaisante : variation inférieure à 5 % de la pleine échelle (pour 5 quantifications). La reproductibilité est très satisfaisante (variation de l'ordre de 2 % de la pleine échelle) en injectant par une même boucle (by-pass de la vanne multi-voie, i.e. sans sélecteur de boucles). La reproductibilité est meilleure pour la quantification sur une même boucle car le volume des boucles (250µL) a une incertitude d'environ 5% (Varian).

2.2. Evolution de la composition des gaz permanents en fonction de la température du réacteur

La composition des gaz permanents présentée ici est la composition moyenne échantillonnée sur toute la durée d'une expérience à l'aide d'un sac à gaz.

Les valeurs présentées des gaz permanents sont une moyenne de 4 valeurs obtenues pour 4 expériences différentes (pour une même température). L'écart-type moyen est pour chaque composé et pour chaque température (i.e. pour chaque série de 4 essais) inférieur à 6% de la valeur moyenne.

L'évolution de la composition des gaz (figure 50) est globalement en accord avec celle obtenue par Deglise et al. (1980), Van den Aarsen et al.(1985), Rensfelt et al.(1978) et Zanzi et al. (1996), excepté pour l'évolution de CH₄ et de C₂H₄ avec celle présentée par Zanzi et al. Une teneur légèrement plus faible de ces composés est quantifiée par Zanzi et al. à 1000°C pour leurs conditions expérimentales (four à chute, particules de 0,7-1mm de bouleau, temps de séjour de 1,4s).

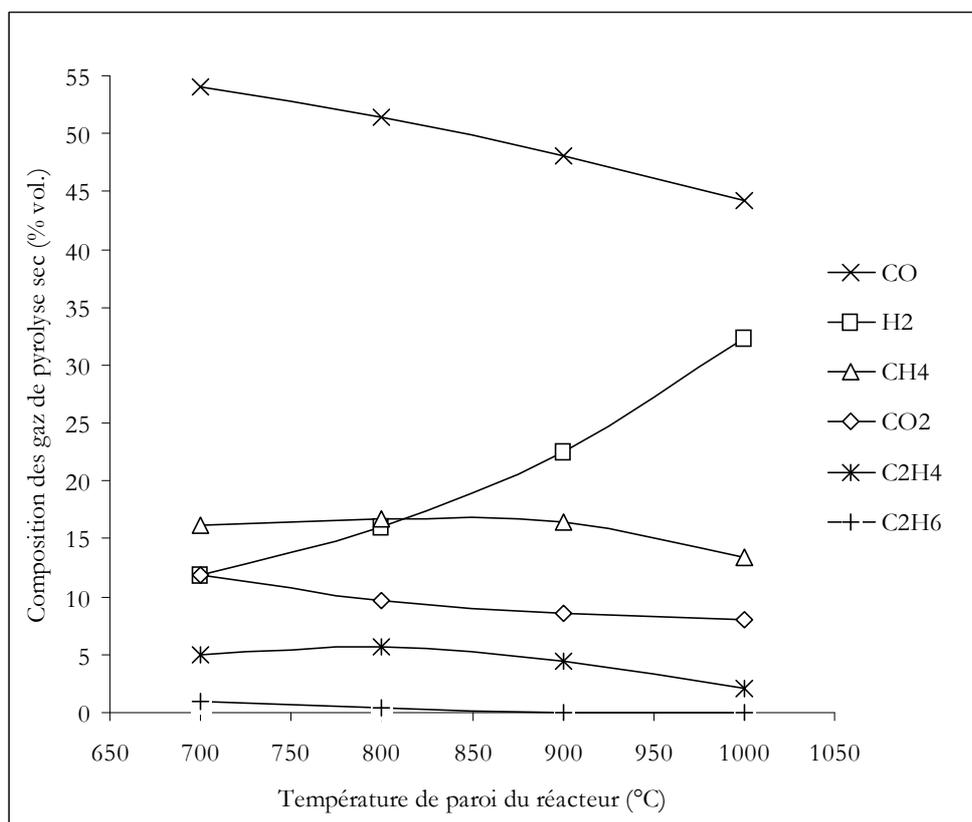


Figure 50. Evolution de la composition des gaz permanents de pyrolyse en fonction de la température de paroi du réacteur

La figure 51 montre une augmentation importante du volume de gaz produit en fonction de la température du réacteur de 0,5 à 0,75 Nm³/kg de bois sec. Ces valeurs sont étonnamment en accord avec celles déterminées par Deglise (1980) pour du douglas sec, dans un four un chute et pour une vitesse de pyrolyse (estimée à 1000°C.s⁻¹) plus importante que la nôtre. Dans nos conditions opératoires, le volume d'hydrogène augmente d'un facteur 4 entre 700 et 1000°C. Le volume de CO augmente de 700 à 800°C puis reste presque constant de 800 à 1000°C. Les volumes produits de CH₄ et C₂H₄ atteignent un maximum entre 800°C et 900°C, en accord avec Rensfelt (1978). Une production maximale de CH₄ et de C₂H₄ a été observée par Rensfelt à 850°C. Un taux de conversion respectivement de 10 %mol. et de 50%mol. pour le CH₄ et le C₂H₄ est observée entre 900 et 1000°C pour nos conditions opératoires. Nous étudierons plus en détails la conversion du CH₄ en phase homogène (partie E.).

En conséquence, l'augmentation du volume total de gaz produit entre 800 et 1000°C est essentiellement due à l'augmentation de la production d'hydrogène. L'augmentation de la production d'hydrogène sera interprétée paragraphe III.6.3.

Aucune référence n'a été trouvée pour comparer quantitativement les volumes de gaz produits dans des conditions similaires aux nôtres (vitesse de pyrolyse et temps de séjour des gaz).

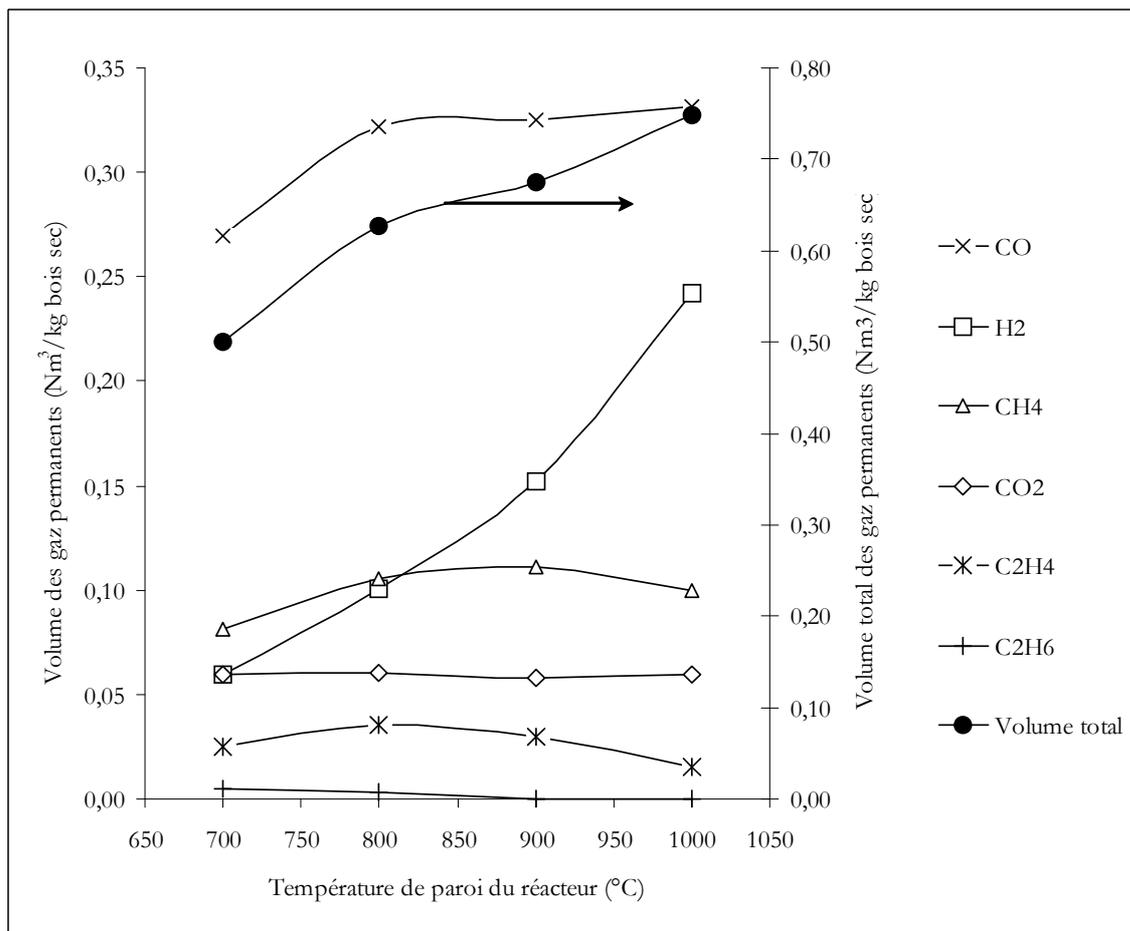


Figure 51. Evolution des volumes de gaz permanents produits en fonction de la température du réacteur

3. Quantification des goudrons

L'objectif de ce paragraphe est dans un premier temps de valider d'un point de vue qualitatif les 2 méthodes d'analyses des goudrons puis de les comparer d'un point de vue quantitatif. L'évaluation analytique détaillée de ces méthodes n'est pas présentée dans ce rapport.

Lorsque les méthodes analytiques sont validées, l'objectif est d'étudier l'évolution de la production des goudrons majoritaires en fonction de la température du réacteur, à des températures favorables pour la production de l'hydrogène, soit supérieures à 700°C.

3.1. Comparaison des méthodes d'analyses des goudrons

3.1.1. Identification qualitative des composés majoritaires à quantifier

Pour une température de réacteur de 700°C, plus de 100 composés échantillonnés par la méthode SPA ont été détectés. Parmi eux, 60 composés ont été identifiés par comparaison avec les spectres de masse de la bibliothèque NIST (US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) et par interprétation manuelle. Ils sont présentés tableau 24 en fonction de leur temps de rétention.

Les mêmes composés majoritaires ont été échantillonnés par les barboteurs avec le méthanol ou le 2-propanol comme solvant et par les tubes SPA. Ils sont présentés tableau 19 (échantillonnage). On n'a pas observé de discrimination apparente entre les 2 méthodes.

Les mêmes composés majoritaires ont été identifiés par Brage et al. (1996) pour un réacteur à lit fixe et des conditions de pyrolyse proches des nôtres. De plus, les composés sélectionnés sont les composés majoritaires pour une gazéification en lit fluidisé (Kinoshita et al., 1994) et sont pour la plupart (naphthalène et autres HAP) responsables des problèmes techniques rencontrés lors de la combustion des gaz en moteur (Herdin, 1994) ou pour leur conversion catalytique (Boerrigter et al., 2004). Nous n'avons pas sélectionné de composés primaires qui pourraient être à la source de la formation du CH₄ car ils nécessiteraient des méthodes GC différentes. L'objectif est de valider la méthode analytique plutôt sur des composés qu'on pourrait retrouver sur un pilote industriel de gazéification. L'objectif est de plus de quantifier le CH₄ et les goudrons produits par la pyrolyse pour des températures de réacteur supérieures à 700°C favorisant la production d'hydrogène et de goudrons plutôt secondaires ou tertiaires.

Tableau 24. Principaux composés identifiés par échantillonnage par SPA (Tracteur=700°C)

Temps de rétention (min)	Composés
5,24	Benzene
6,11	Acetic acid
7,31	Pyridine
7,52	Pyrrole
7,96	Toluene
11,15	Ethylbenzene
11,54	1,3-Dimethylbenzene
11,84	Ethynylbenzene
12,55	o-Xylene
14,46	1- or 2-Propenylbenzene
15,34	1,2,4-Trimethylbenzene; 1-Methylethylbenzene
15,85	3,3-Dimethylphenol
16,33	Phenol
16,44	2- or 3-Methylstyrene
16,63	Benzofuran
18,56	Indene
18,69	2- or 3- or 4-Methylphenol
18,83	5-Methylpyrimidine
19,60	2- or 3- or 4-Methylphenol
20,19	7- or 2-Methyl-benzofuran; 3-Phenyl-2-propenal
20,47	7- or 2-Methyl-benzofuran or 3-Phenyl-2-propenal
20,60	7- or 2-Methyl-benzofuran
20,73	Diethenylbenzene
22,02	3-Phenyl-1,2-butadiene; 1-, 2-Methylindene
22,24	3-Phenyl-1,2-butadiene; 1-, 2-Methylindene
23,68	Naphthalene
24,20	4,7-Dimethylbenzofuran; 1-Hydroxy-5,8-dihydronaphthalene
24,59	1- or 2-Naphthol
24,76	3-Phenylfuran; 1- or 2-Naphthol
26,94	2-Methylnaphthalene
27,43	1-Methylnaphthalene
29,31	Biphenyl
30,23	Acenaphthene
30,82	2-Ethenylnaphthalene
31,63	Acenaphthylene
32,12-32,31-32,40	2-, 3-, or 4-Methylbiphenyl
33,09	Dibenzofuran
33,47	Acenaphthenone
34,00	1H Phenalene
34,44	Fluorene
34,92	4-Methyldibenzofuran; 9H-Xanthene
35,11	1H-Phenalene
36,06	1-Phenylmethylene-1H-Indene; 1,9-Dihdropyrene
37,25	Phenanthrene
37,33	Anthracene
37,81	1-Phenylmethylene-1H-Indene; 1,9-Dihdropyrene
38,33	2-Methylantracene
38,54	6H-Cyclobuta[J.K]phenanthrene; 8,9-Dihydrocyclopenta[D,E,F]phenanthrene
38,91	1- or 2-Phenylnaphthalene
39,81	Fluoranthene
40,32	Pyrene
40,94	11H-Benzo[A] or [B]fluorene
41,07	11H-Benzo[A] or [B]fluorene
41,32	1-Methylpyrene

3.1.2. Comparaison quantitative des méthodes d'échantillonnage par SPA et par barboteurs

Pour plus de détails sur l'évaluation quantitative (limite de détection, qualité de l'étalonnage, etc.) des 2 méthodes, le lecteur pourra se reporter à Dufour et al. (2007).

La figure 52 donne les valeurs moyennes et les écart-types des composés quantifiés par les 2 méthodes pour 3 expériences différentes et une même température de réacteur de 700°C.

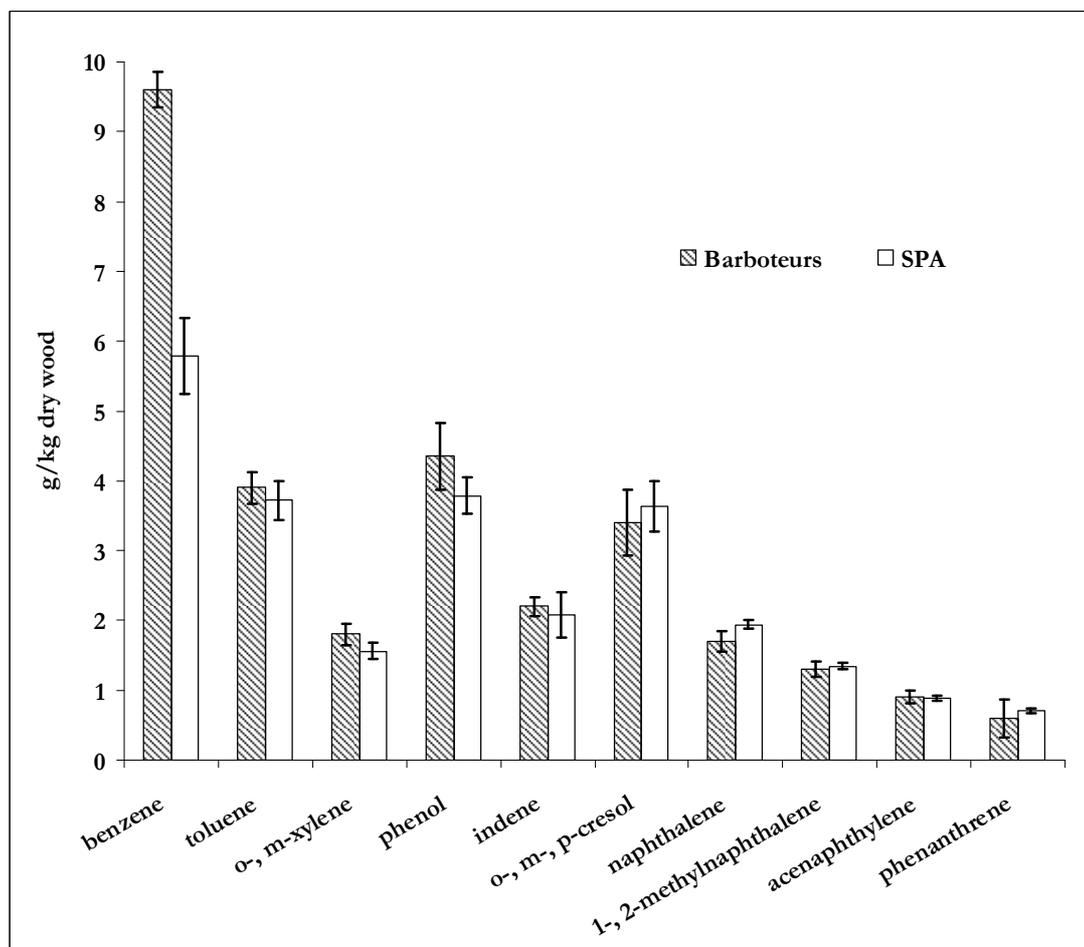


Figure 52. Comparaison quantitative des méthodes d'échantillonnage par SPA et barbotage
Valeurs moyennes et écart-type pour 3 expériences différentes (température du réacteur de 700°C)

Les 2 méthodes sont reproductibles : écart-type moyen (pour tous les composés) de 12% de la valeur moyenne pour l'échantillonnage avec les barboteurs et de 7% pour la méthode SPA.

Les valeurs moyennes pour chaque composé sont environ 4 fois supérieures à celles mentionnées par Brage et al. (1996). Cette différence peut s'expliquer par des procédés de pyrolyse différents, notamment par des vitesses de pyrolyse et des temps de séjour des gaz différents. A notre connaissance, la quantification de goudrons n'a pas été réalisée dans des conditions opératoires similaires aux nôtres.

Les valeurs moyennes sont proches pour les 2 méthodes d'échantillonnage excepté pour le benzène (9,6g de benzène/kg de bois sec et 5,8g/kg, écart-type=2,6% et 9,4%, respectivement pour les méthodes « barboteurs » et « SPA »). Moins de benzène est quantifié avec la méthode SPA, peut-être du fait d'une trop forte concentration en benzène dans les gaz et de l'atteinte du volume de claquage des tubes.

La méthode SPA est plus reproductible que les barboteurs pour les HAP (écart-type moyen du naphthalene au phenanthrene de 18% et 4% respectivement pour les barboteurs et la SPA). Ce point illustre la difficulté d'échantillonner les HAP avec les barboteurs du fait de la formation d'aérosols, d'une trop forte dilution dans le solvant (pour nos conditions) et d'une possible perte de HAP par condensation dans les tubes de liaisons des barboteurs. Dans nos conditions de prélèvement, seulement environ quelques milligrammes de chaque composé sont échantillonnés dans les barboteurs, ce qui est considérablement moins que dans des conditions industrielles et que les recommandations du Tar Protocole (CEN, 2005). Mais l'échantillonnage d'un volume de gaz trop important peut entraîner une évaporation des composés et du solvant.

3.1.3. Conclusion

La méthode SPA avec désorption thermique (TD) est une méthode plus précise que les barboteurs notamment pour la quantification des HAP légers. Le temps d'échantillonnage est considérablement réduit avec la méthode SPA (quelques secondes contre quelques dizaines de minutes pour les barboteurs) et les limites de détection sont augmentées d'un facteur mille (Dufour et al., 2007). De plus, la méthode SPA/TD n'utilise pas de solvant ; pour cette raison elle présente moins de risque pour la santé des manipulateurs. La préparation des échantillons, leur stockage et leur envoi sont facilités.

Les barboteurs restent néanmoins une méthode intéressante d'échantillonnage pour des concentrations de gaz plus importantes et lorsque le débit d'échantillonnage est adapté à la capacité de refroidissement des barboteurs.

Des essais complémentaires sont encore nécessaires pour préciser la méthode SPA et notamment les volumes de claquage en fonction :

- du taux de dilution du gaz,
- du débit de prélèvement,
- de la teneur en eau des gaz,
- du type de phases adsorbantes.

Cette méthode ouvre de nouvelles voies :

- pour la compréhension des mécanismes de pyrolyse rapide (suivie cinétique des goudrons en parallèle des gaz permanents),
- pour l'analyse sur site des goudrons qui serait beaucoup moins lourde en temps et en dispositif d'échantillonnage que celle proposée par le Tar Protocole.

3.2. Evolution de la composition des goudrons en fonction de la température du réacteur

L'objectif de ce paragraphe est de présenter brièvement l'évolution de la composition des goudrons majoritaires quantifiés en fonction de la température du réacteur. L'objectif n'est pas de préciser les vitesses de conversion de ces composés.

Pour chaque expérience, on a réalisé une moyenne des valeurs déterminées par les 2 méthodes excepté pour le benzène pour lequel on a considéré seulement la valeur donnée par les barboteurs.

La figure 53 donne l'évolution de ces composés (valeur moyenne et écart-type pour un nombre n d'expériences).

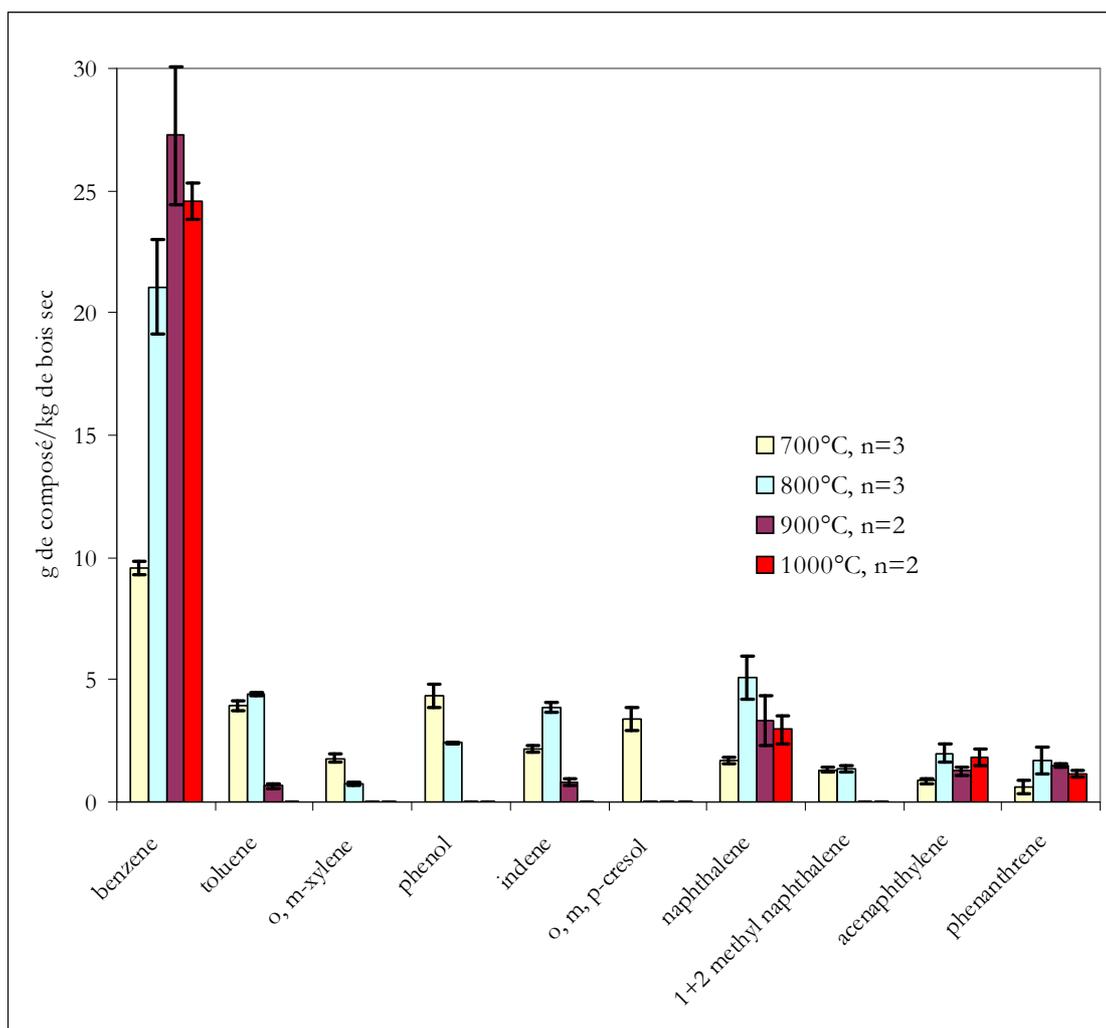


Figure 53. Evolution (valeur moyenne et écart-type pour un nombre, n , d'expériences) des composés aromatiques produits (g/kg bois sec) en fonction de la température de paroi du réacteur

A notre connaissance, la quantification de ces composés aromatiques n'a pas été réalisée dans des conditions opératoires similaires aux nôtres. C'est pourquoi nous n'allons pas comparer ces valeurs d'un point de vue quantitatif avec la littérature.

L'évolution de la composition des goudrons en %mol. des goudrons « totaux », i.e. de la somme des composés aromatiques quantifiés, est présenté figure 54.

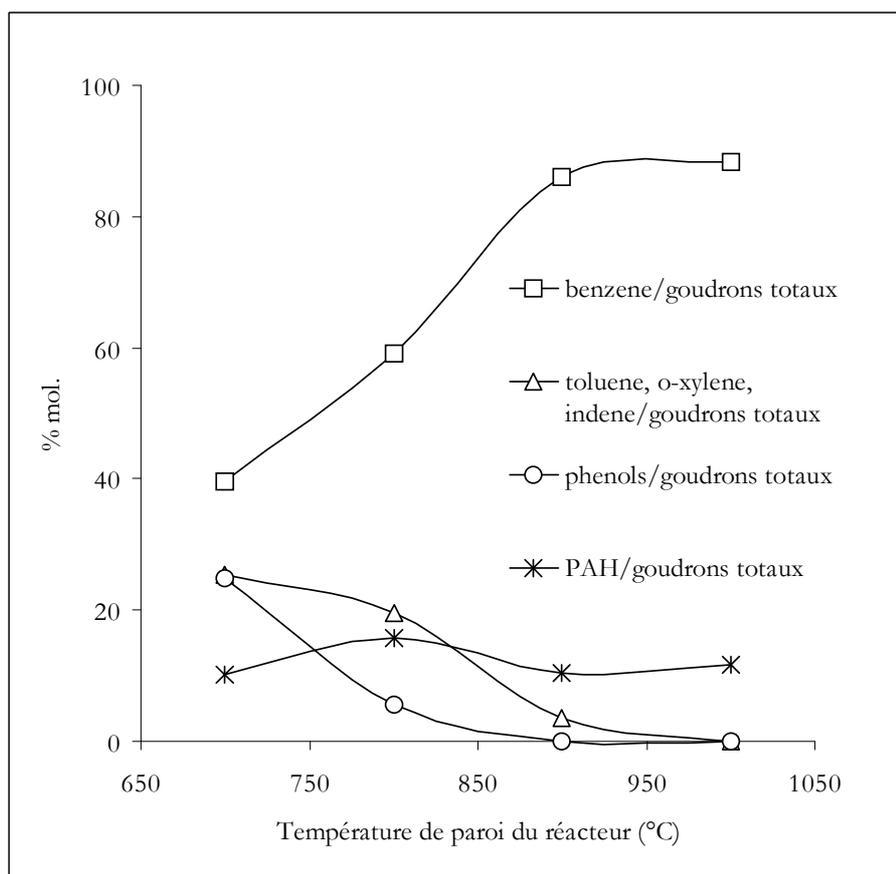


Figure 54. Evolution de la composition (%mol.) des composés aromatiques en fonction de la température de paroi du réacteur

L'évolution qualitative des composés aromatiques quantifiés est en accord avec Kinoshita et al. (1994) qui ont étudié la composition des goudrons en lit fluidisé mais avec de l'oxygène qui augmente la conversion des goudrons (Evans et Milne, 1997, Kinoshita et al., 1994).

De 700 à 900°C, dans nos conditions opératoires, le o-crésol serait converti en toluène et en phénol en accord avec Brage (1996), et Vassilatos (1990) mais avec un plus fort taux de conversion dans notre cas peut être du fait d'un plus grand temps de séjour des gaz. Le phénol à partir de 700°C se décompose suivant des mécanismes complexes en benzène, indène et naphthalène via le cyclopentadiène (non analysé) (Evans 1997, Cypres 1987) et en HAP. L'augmentation de la production en naphthalène et en benzène est en accord avec ce mécanisme. Le toluène est simultanément formé par la conversion des crésols et converti en benzène et en méthane par hydrogénation (Jess 1996, Vassilatos, 1990).

Entre 800 et 900°C, le phénol, l'indène et le toluène sont presque totalement convertis en benzène et HAP. Si on considère les constantes de vitesse déterminées par Jess (1996) pour des gaz modèles et nos pressions partielles de gaz, à 900°C, 85%mol. de conversion du toluène nécessiterait un temps de séjour des gaz de 4s, ce qui est supérieur au notre (1,5s). Des mécanismes radicalaires pourraient expliquer une plus forte réactivité des gaz réels de pyrolyse par rapport au gaz modèle.

Les méthyl-naphthalènes seraient convertis en naphthalène et en acenaphthylène. La conversion apparente du naphthalène entre 800 et 900°C n'est pas en accord avec Brage et al. (1996) et Jess (1996) peut-être du fait de l'incertitude de l'analyse.

La teneur en benzène augmente fortement avec la température du réacteur pour atteindre plus de 80%mol. des composés aromatiques quantifiés. Le benzène devrait à notre avis être considéré comme « un goudron » (il ne l'est pas dans la définition donnée par le Tar Protocole, CEN, 2005). C'est le composé clef de la

conversion des goudrons : en effet, c'est le principal produit de la conversion des goudrons secondaires et c'est l'un des goudrons les plus stables (Jess, 1996). Par ailleurs, il peut aussi causer des problèmes de désactivation des catalyseurs de conversion des gaz : il doit donc être considéré avec importance.

Peu de conversion des composés aromatiques non fonctionnalisés (benzene et HAP) est observée entre 900 et 1000°C, ce qui est en accord avec Jess et Evans et Milne (1997). Ce point illustre la nécessité de réaliser le craquage des goudrons à une température supérieure à 1000°C et un temps de séjour des gaz de 1s pour débiter la conversion homogène de ces composés.

La conversion homogène de ces composés nécessite, de notre point de vue, des études complémentaires pour préciser les données cinétiques.

Un schéma simplifié basé sur les travaux de Vassilatos (1990) et Cypres (1987) et sur nos résultats expérimentaux est présenté figure 55.

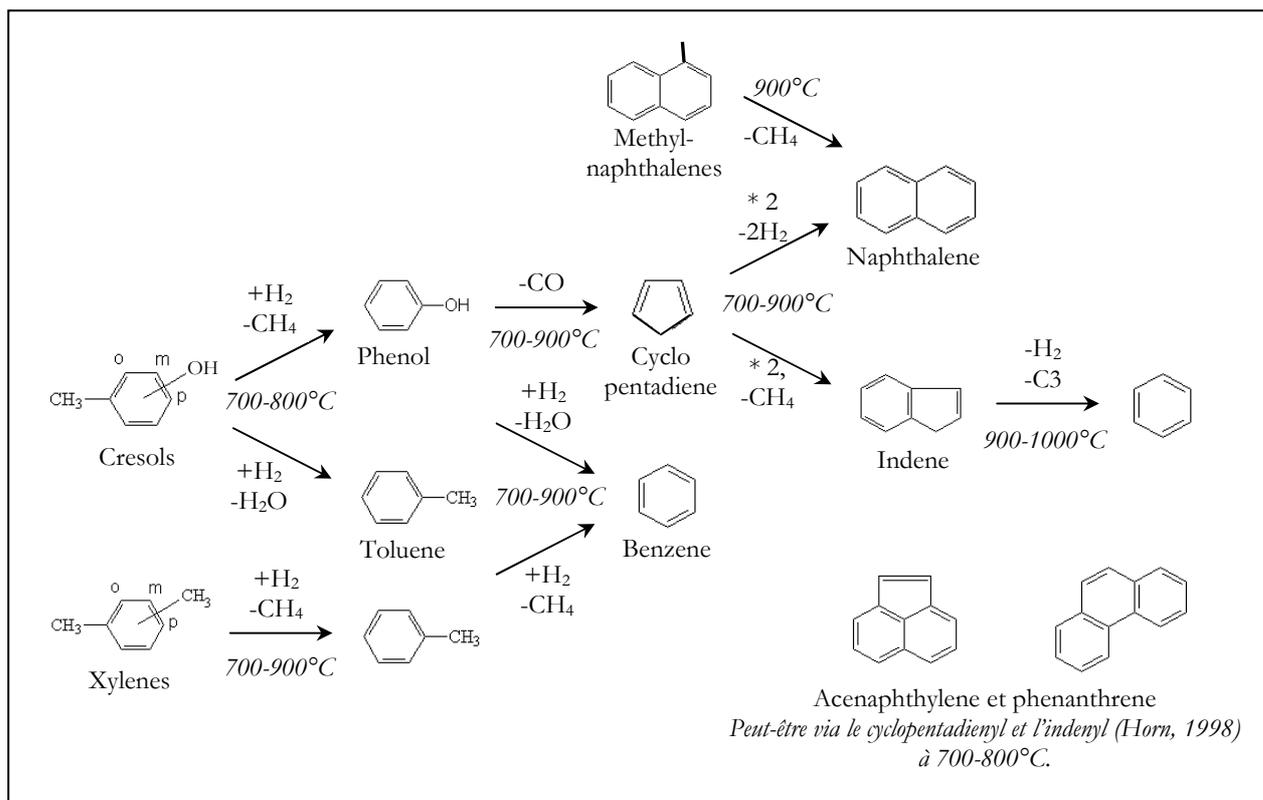


Figure 55. Schéma simplifié de la conversion homogène des composés aromatiques majoritaires dans un gaz de pyrolyse (Vassilatos 1990, Cypres 1987 et cette étude)

Les gammes de température de conversion sont données pour nos conditions opératoires.

Le mécanisme de formation des HAP tels que l'acénaphthylène et le phénanthrène n'est pas présenté car pas encore totalement connu, à notre connaissance.

4. Méthane et éthylène : indicateurs possibles de la teneur en goudrons d'un gaz de pyrolyse

L'évolution des logarithmes des rapports molaires $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$, CO/CH_4 , CO/CO_2 et $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ en fonction du logarithme de la température (Di Blasi, Scott) ou de l'inverse de la température (Antal) a été étudiée par Di Blasi et al. (1999) entre 650 et 1000K, Scott et al. (1988) entre 773 et 1073K, Antal (1985) entre 773 et 1023K ($\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$), Scott et Antal (CO/CH_4), Di Blasi (CO/CO_2) et Antal ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$). logarithme de (CO/CO_2) (Di Blasi), ($\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$) (Di Blasi, Scott) et de (CO/CH_4) (Scott) a été observée et montre que ces composés présentent des lois « cinétiques apparentes comparables, notamment l'énergie d'activation, qui incluent les réactions primaires et secondaires » (Di Blasi, 1999) pour les températures étudiées.

Cette évolution linéaire serait valable pour une large gamme de vitesse de pyrolyse (Di Blasi, Scott).

Nous avons donc porté ces rapports sur la figure 56, calculés (en terme de mol de composé/kg de bois sec) d'après nos données expérimentales.

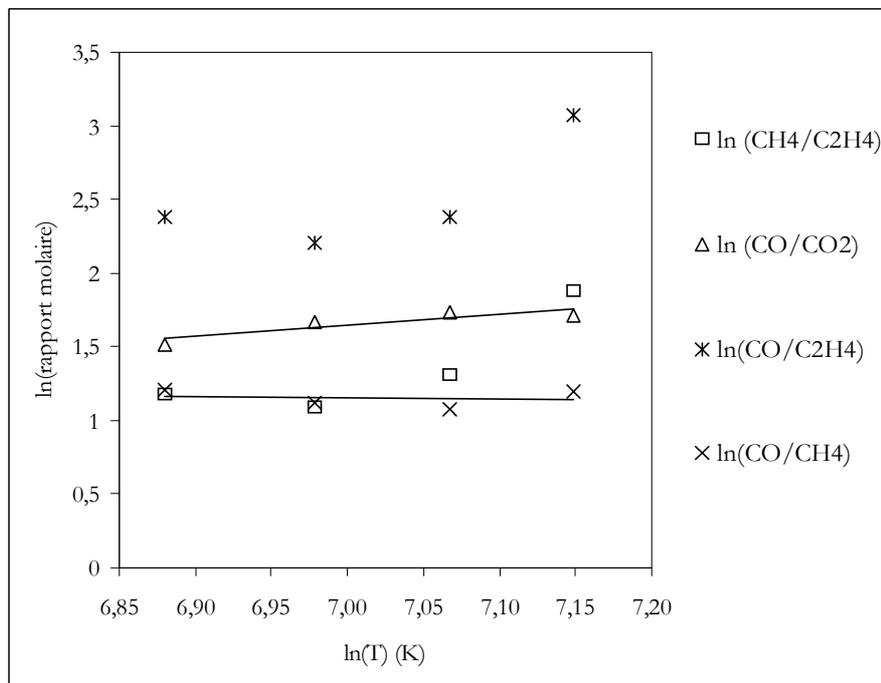


Figure 56. Logarithme des ratios molaires de certains gaz permanents en fonction du logarithme de la température de paroi du réacteur

Pour nos températures de réacteurs plus importantes que celle étudiées par Di Blasi, Antal et Scott, les logarithmes de (CO/CO_2) et (CO/CH_4) sont globalement linéaires pour la gamme de température étudiée, en accord avec ces auteurs, mais pas les rapports de ($\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$) et ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$).

Une modification de l'évolution des logarithmes de ($\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$) et ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$) est observée à 800°C (figure 56, $\ln(T)=6,98\text{K}$). Cette tendance est en accord avec l'évolution des points présentés par Antal et par Scott et al. pour leur température étudiée maximale (750 et 800°C).

Quand la température du réacteur augmente au dessus de 800°C , « la production de CH_4 et de CO est de plus en plus favorisée par rapport à celle de C_2H_4 » (pour reprendre les mots employés par Antal, 1985). L'évolution opposée est observée lorsque la température diminue en dessous de 800°C , en accord avec Antal et Scott et al. Cette modification de l'évolution de ces rapports pourrait être expliquée par la fin du craquage des vapeurs primaires à 800°C (seulement des traces de composés primaires ont été détectées à 800°C) pour nos conditions opératoires, et en conséquence par une modification du schéma cinétique de production de CO , CH_4 et C_2H_4 .

A partir de 800°C (dans nos conditions), l'évolution des productions de gaz serait principalement contrôlée par la conversion des produits secondaires (composés aromatiques) et du C₂H₄. On pourrait donc parler de CH₄ « secondaire » et « tertiaire » (comme proposé par Milne et al., 1998) formé par ces 2 « étapes »: le craquage primaire des vapeurs et le craquage des goudrons secondaires (aromatiques) avec une frontière « mobile » autour de 800°C (pour nos conditions) qui dépend notamment du temps de séjour des gaz. La figure 57 illustre ce mécanisme.

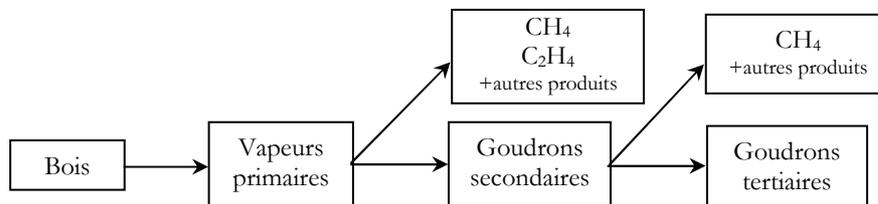


Figure 57. Schéma simplifié de la formation des CH₄, C₂H₄ et goudrons (adapté de Evans et Milne, 1987a)

Brage et al. (1996) ont suggéré l'utilisation de rapports molaires pour estimer en ligne les teneurs en goudrons de gaz produits pour un réacteur spécifique (lit fixe). Les rapports proposés ne sont pas vérifiés dans nos conditions probablement du fait du craquage des goudrons sur les charbons (dans le cas de Brage et al.) et de temps de séjour des gaz différents.

CH₄ et C₂H₄ sont des produits du craquage de goudrons (Evans et Milne, 1987a) et pourraient être des indicateurs de la teneur en goudrons, plus faciles à quantifier que ces derniers.

La figure 58 présente les logarithmes des rapports molaires entre ces gaz permanents et les goudrons quantifiés pour nos conditions.

En première approche, on suppose que le naphthalène, l'acénaphthylène et le phénanthrène sont des bons indicateurs des HAP de taille supérieure. Les « goudrons totaux » signifient la « somme des goudrons que nous avons quantifiés ».

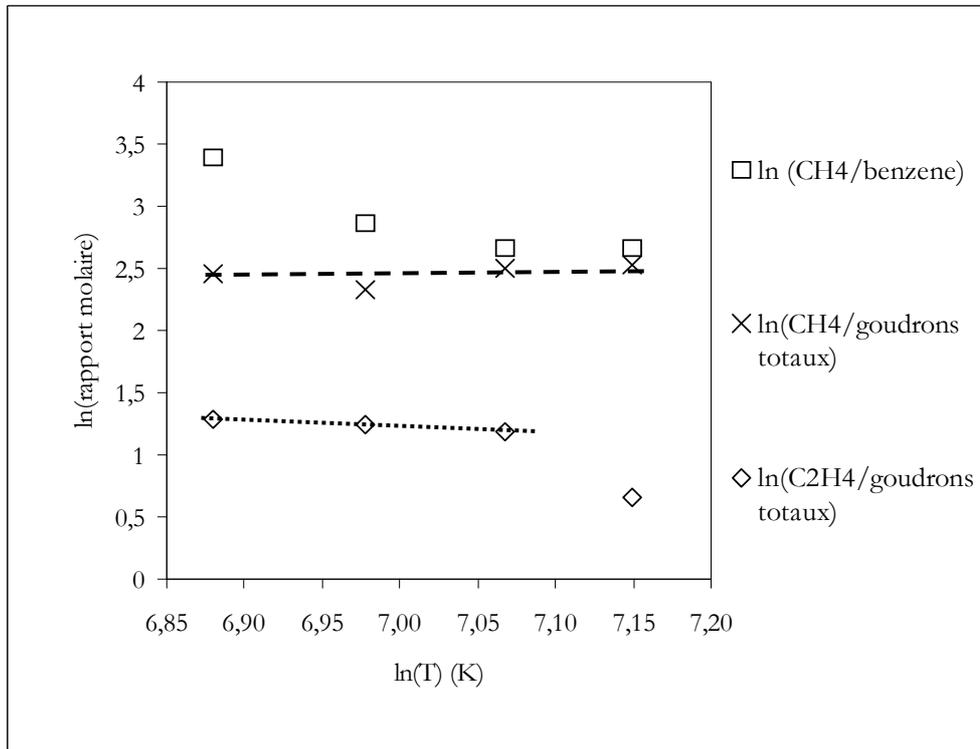


Figure 58. Logarithme des rapports molaires de CH_4 et C_2H_4 et des goudrons quantifiés en fonction du logarithme de la température de paroi du réacteur

L'évolution observée sur la figure 58 peut être expliquée en considérant les schémas cinétiques simplifiés présentés figures 55 et 57.

Le logarithme de $(\text{CH}_4/\text{benzène})$ diminue jusqu'à 900°C (figure 58, $\ln(T)=7,07$) puis se stabilise à partir de 900°C . Cela montre que la formation du CH_4 est « favorisée » (Antal, 1985) par rapport à celle du benzène (le goudron tertiaire majoritaire) pour des températures de 700 à 800°C probablement du fait du craquage des vapeurs primaires (par exemple déméthylation de l'acide acétique, diméthylphénols, etc., encore détectés à 700°C) qui forme du CH_4 et des goudrons secondaires, mais pas directement du benzène à ces niveaux de température. Si on considère la formation des goudrons secondaires et tertiaires, i.e. les goudrons « totaux » quantifiés, le logarithme de leur ratio avec le CH_4 est presque constant pour la gamme de températures étudiées et pour nos conditions opératoires. Cela montre qu'il « n'existe pas de compétition » (pour reprendre les mots de Antal, 1985) entre la formation du CH_4 et des goudrons aromatiques quantifiés, confirmant que ces composés « présentent des constantes cinétiques de formation (en particulier l'énergie d'activation) comparables » (mots de Di Blasi, 1999).

La même tendance est observée pour le C_2H_4 entre 700 et 900°C mais à partir de 900°C le schéma cinétique est modifié par la conversion du C_2H_4 .

Pour résumé, le CH_4 et le benzène (notamment) sont des produits parallèles de réactions de craquage. La figure 59 montre que leur formation est étroitement liée, dans nos conditions opératoires. Nous mettons en évidence une très bonne corrélation entre ces 2 composés.

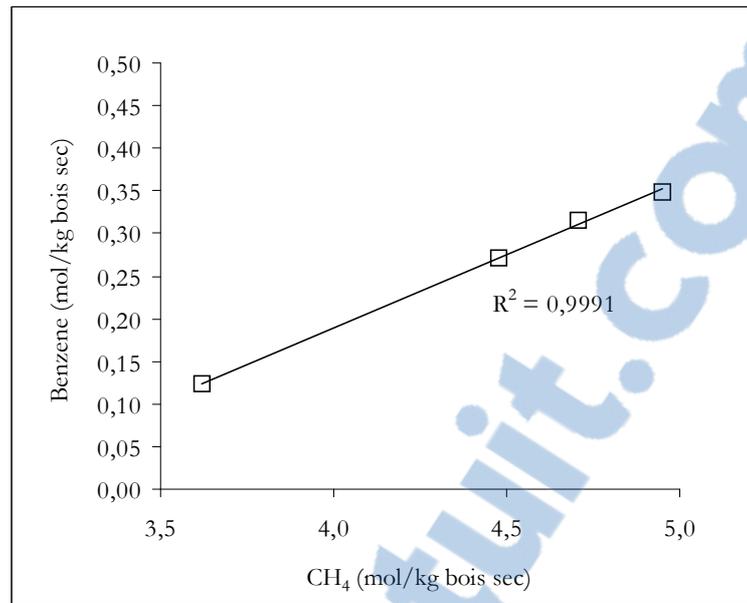


Figure 59. Relation entre les productions de méthane et de benzène

En conséquence, le CH₄ et le C₂H₄ pourraient être des indicateurs de la teneur en goudrons s'ils (CH₄ et C₂H₄) ne sont pas convertis, soit entre 700 et 900°C pour le C₂H₄ et entre 700 et 1000°C pour le CH₄. Cette tendance doit être validée avec une approche cinétique plus complète et sur d'autres réacteurs de pyrolyse, au sein desquels la conversion hétérogène des produits de pyrolyse pourrait modifier le schéma cinétique présenté.

5. Evolution de la composition du charbon de pyrolyse

L'écart-type moyen des masses de charbon pesées après chaque expérience est pour chaque température (répétition de 4 essais par température) inférieur à 5% de la valeur moyenne. Les rapports massiques de charbon sont donnés sur la figure 60 (bilan de matière). Les analyses élémentaires sont données tableau 25.

Tableau 25. Evolution de la composition élémentaire du charbon en fonction de la température de paroi du réacteur

(% mol.)	C	H	O
700°C	0,751	0,209	0,040
800°C	0,814	0,148	0,038
900°C	0,846	0,121	0,033
1000°C	0,853	0,115	0,031

On observe une diminution de la teneur en hydrogène (H) et en oxygène (O) lorsque la température du réacteur de pyrolyse augmente.

6. Bilan matière et énergie

6.1. Bilan matière

La figure 60 donne les rapports massiques de l'eau, des gaz permanents, des composés aromatiques et du charbon en fonction de la température de paroi du réacteur. Leur composition molaire a été présentée dans les parties précédentes.

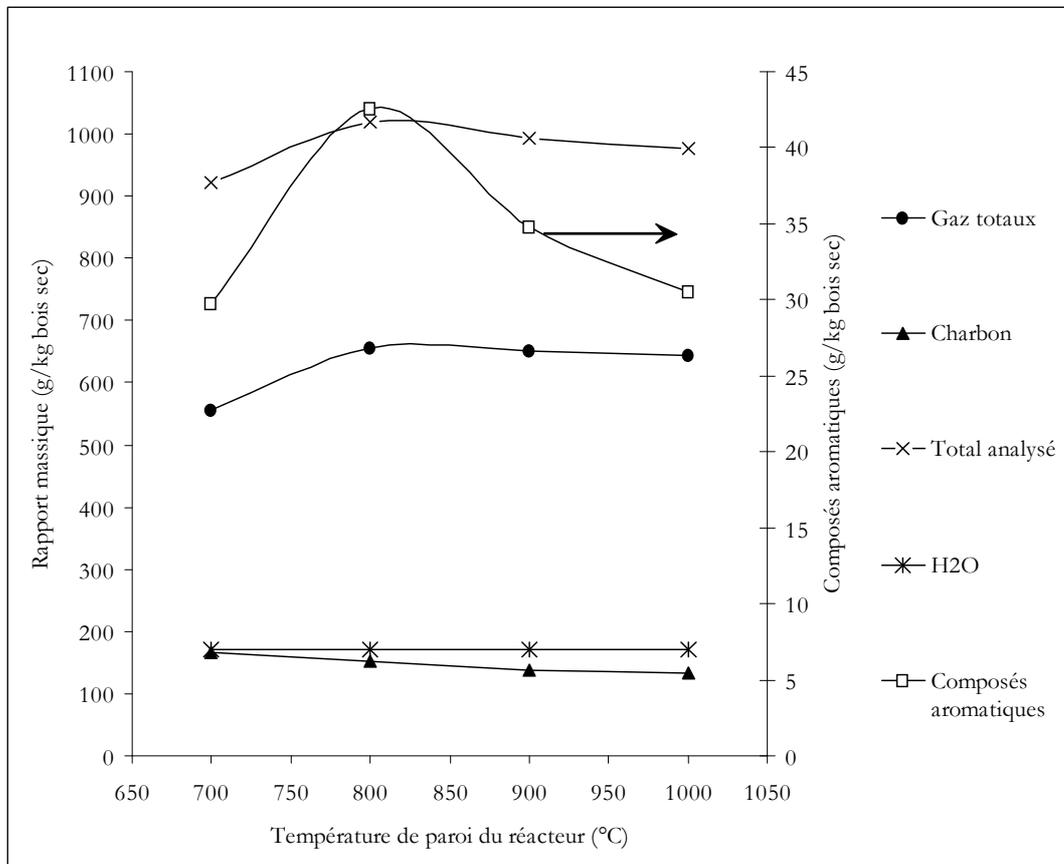


Figure 60. Rapports massiques de l'eau, des gaz permanents, des composés aromatiques et du charbon produits en fonction de la température de paroi du réacteur

La procédure d'analyse de l'eau n'était pas assez reproductible pour considérer une évolution de l'eau produite en fonction de la température du réacteur. En conséquence, une valeur moyenne sur plus de 20 expériences différentes a été considérée pour toutes les températures étudiées.

Le bilan matière global est de 92,1, 101,8, 99,4 et 97,8% respectivement pour les températures de 700, 800, 900 et 1000°C. Un tel bilan matière est très satisfaisant notamment pour une quantification individuelle (et non gravimétrique) d'une si grande variété de composés (de H₂ aux HAP).

Le bilan matière est de 92,1% à 700°C sans doute du fait de la non-quantification de certains goudrons (notamment primaires). Plus de 100 composés sont détectés à cette température (tableau 24) mais non quantifiés.

A 800°C, les composés aromatiques (secondaires et tertiaires) représentent la majorité des goudrons (Elliott, 1988, Evans&Milne, 1997). Pour cette raison, le bilan matière est meilleur qu'à 700°C.

Le bilan matière diminue pour des températures du réacteur de 800 à 1000°C sans doute du fait de la formation de HAP (plus lourds) et de suies non quantifiés. Leur formation se manifeste par un changement caractéristique de couleur de la solution des barboteurs : du « jaune » (à 700°C) au « marron » (900°C) et au « noir » (1000°C).

Le rapport massique des gaz permanents augmente entre 700 et 800°C puis reste relativement constant après 800°C. Cette tendance n'est pas en accord avec certains auteurs (Zanzi et al., 2002, van den Aarsen et al., 1985) mais elle l'est avec Deglise (1980) pour la pyrolyse de Douglas sec. Aucune référence à notre connaissance quantifie la masse de gaz permanents pour des conditions similaires aux nôtres, i.e. pour la même vitesse de pyrolyse et le même temps de séjour des gaz.

Le rapport massique de charbon diminue de 16,5%mas. pour 700°C à 13,3% pour 1000°C. Cette évolution est en accord avec de nombreuses études antérieures (Antal, 1985, Deglise 1980, Di Blasi 1999, van den Aarsen 1985). Nos valeurs sont parfois supérieures à celles quantifiées dans certaines de ces études du fait d'une vitesse de pyrolyse plus faible dans notre cas. Le taux de charbon devient presque constant à partir d'une certaine température (au dessus de 900°C pour nos conditions), comme l'a mentionné Zanzi (2002).

La teneur totale en composés aromatiques est toujours inférieure à 5%mas. et atteint un maximum à 800°C.

Cette tendance ne peut pas être comparée avec les résultats obtenus par Brage (1996), Vassilatos (1990) ou Evans&Milne (1997) du fait de conditions opératoires et de composés quantifiés différents.

6.2. Distribution du Contenu Calorifique Supérieur des produits de pyrolyse

Le PCS des gaz permanents et du benzène sont tirés de Waldheim (2001). Le PCS du bois, des goudrons et du charbon sont calculés et comparés à partir de la corrélation proposée par Channiwala (2002) et de celle de Boie (Deglise, 1982). Ces 2 corrélations donnent des valeurs de PCS similaires (différence inférieure à 1%). La distribution du Contenu Calorifique Supérieur⁹ (CCS) des produits de pyrolyse est donnée figure 61.

Rapport-gratuit.com



⁹ Nous parlons de « contenu » et non de « pouvoir » calorifique supérieur pour caractériser l'énergie contenue dans les produits de pyrolyse par kg de bois sec et non par kg du constituant, suivant la définition du PCS.

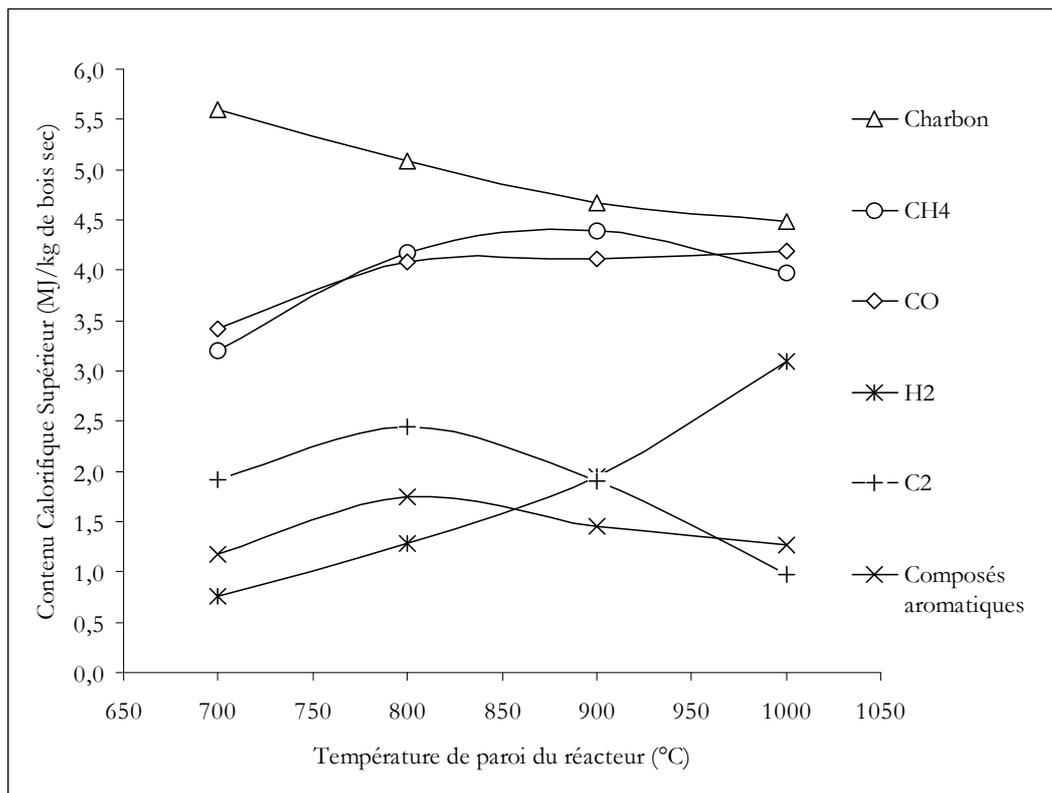


Figure 61. Distribution du PCS des produits de pyrolyse en fonction de la température de paroi du réacteur

Le CCS total des produits de pyrolyse quantifiés représente 86,0, 100,6, 98,7 et 96,2% du PCS initial du bois sec (18,72 MJ/kg) pour les températures respectives de 700, 800, 900 et 1000°C. Le plus faible CCS retrouvé à 700°C montre l'importance du PCS des composés non quantifiés (goudrons).

La figure 61 montre que le charbon est le produit qui contient le plus fort CCS, dans nos conditions, même pour une pyrolyse « rapide » avec un taux de charbon de 13,3% mas. La valorisation du charbon et son taux de conversion (par oxydation) est donc un point clef pour le bilan énergétique des procédés de conversion thermochimique du bois.

Une oxydation séparée du charbon pour produire l'énergie nécessaire au séchage, au chauffage et aux réactions de craquage, comme dans un lit fluidisé double, donne des bilans énergétiques satisfaisants (~65-70%, TNEE) et demande à être comparée, de manière plus approfondie, par rapport à une oxydation partielle des gaz de pyrolyse et une gazéification du charbon (qui est endothermique), étapes réalisées dans les lits fixes de gazéification.

Le CH₄ et le CO représentent plus de 40% du CCS initial du bois. Le CCS des C₂ et des composés aromatiques sont supérieurs au CCS de l'hydrogène produit jusqu'à 900°C (pour les C₂) et 800°C (pour les goudrons). Ce point illustre la grande importance du craquage (ou reformage) des composés hydrocarbonés pour une valorisation énergétique du bois via des vecteurs énergétiques comme l'hydrogène ou les diesel Fischer-Tropsch.

6.3. Bilans carbone, oxygène et hydrogène

Les figures 62, 63, 64 résument respectivement les rapports molaires en carbone, oxygène et hydrogène des produits de pyrolyse quantifiés par rapport au contenu en C, H, O du bois initial (sec).

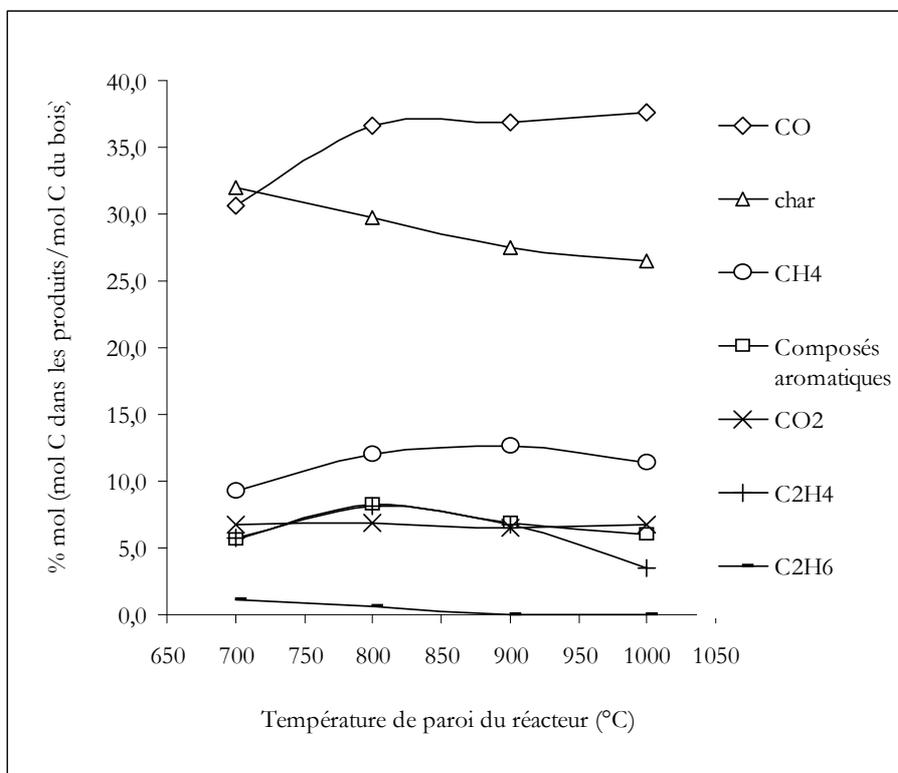


Figure 62. Bilan carbone des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur

Le bilan total de carbone est de 90,9, 102,2, 97,2 et 91,7 %mol. respectivement pour les températures de réacteur de 700, 800, 900 et 1000°C.

Le bilan carbone est sous-estimé à 700°C, du fait des composés primaires non quantifiés, et à partir de 900°C sans doute à cause de la formation de suies et de HAP non analysés, plus lourds que le phénanthrène.

Le carbone du bois est essentiellement converti en CO de 30 à 37%mol., en charbon de 32 à 27%mol., en fonction de la température du réacteur. Les composés aromatiques quantifiés représentent une part non négligeable de carbone, comprise entre 8,3 et 5,6%mol.

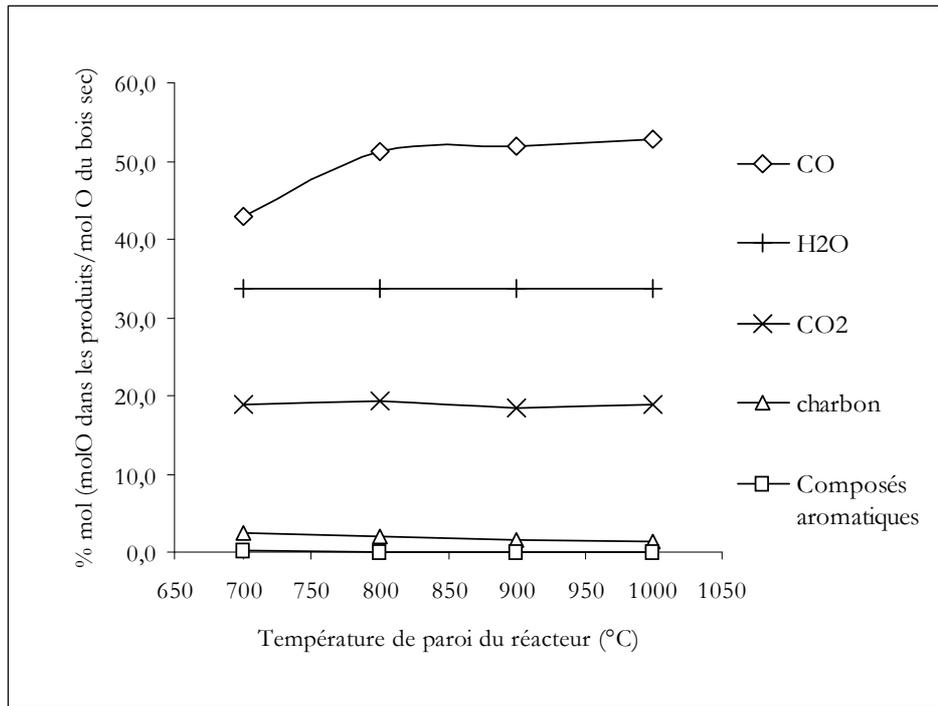


Figure 63. Bilan oxygène des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur

Le bilan total d'oxygène est de 98,2, 106,3, 105,4, 106,8%mol. respectivement pour les températures de réacteur de 700, 800, 900 et 1000°C.

La sur-estimation du bilan oxygène de 800 à 1000°C pourrait être principalement due à une sur-estimation de l'eau produite, considérée constante du fait du système analytique peu reproductible. La sous-estimation du bilan oxygène à 700°C est due, comme pour les bilans matière et carbone, aux produits primaires oxygénés non analysés.

La répartition de l'oxygène principalement en CO, H₂O et CO₂, devient indépendante de la température à partir de 800°C. Ce point justifie notre hypothèse d'une masse d'eau produite constante. L'eau ne semble pas être consommée par les réactions de shift ou de reformage des composés hydrocarbonés, pour nos conditions opératoires, quand la température devient supérieure à 800°C, sinon on observerait une modification des teneurs en CO ou CO₂.

Les bilans oxygène et carbone montrent que la formation du CO entre 700 et 800°C ne peut pas être justifiée par la décomposition du charbon mais plutôt par la conversion de vapeurs primaires non analysées (tel que le formaldéhyde) (Deglise, 1982, Boroson, 1989).

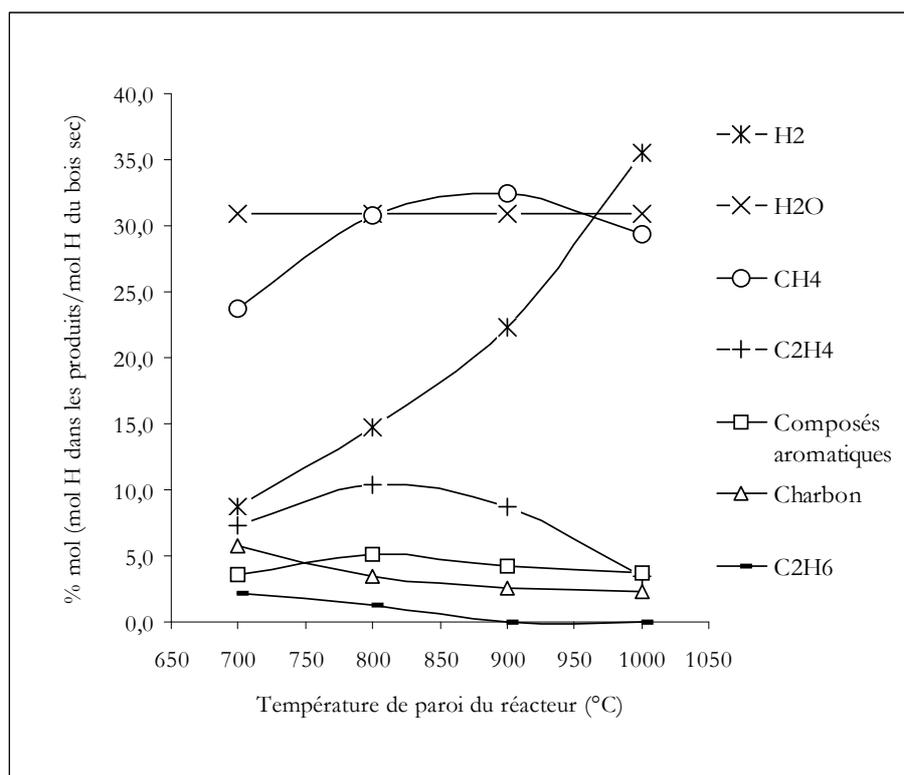


Figure 64. Bilan hydrogène des produits de pyrolyse quantifiés en fonction de la température du réacteur

Le bilan total d'hydrogène est de 82,1, 96,7, 101,1, 103,9 %mol. respectivement pour les températures de réacteurs de 700, 800, 900 et 1000°C.

Le bilan hydrogène est sur-estimé à 900 et 1000°C peut-être pour les mêmes raisons que le bilan oxygène : du fait d'une légère surestimation de l'eau produite. Mais contrairement au bilan oxygène qui reste « stable » à partir de 800°C, le bilan hydrogène augmente régulièrement. La sur-estimation de l'eau peut donc expliquer la sur-estimation du bilan hydrogène à 1000°C mais pas l'augmentation croissante du bilan hydrogène qui ne peut donc être expliquée que par l'évolution de composés hydrocarbonés.

L'hydrogène du bois sec est principalement converti en H₂O, CH₄ (plus de 30%mol.H à 900°C), H₂ (de 9% à 36% mol.H de 700 à 1000°C) et en C₂H₄. L'hydrogène (H) contenu dans C₂H₄ est environ le double jusqu'à 900°C de celui contenu dans les composés aromatiques quantifiés.

L'augmentation de l'hydrogène (H) contenu dans H₂ et en composés hydrocarbonés entre 700 et 800°C ne peut être expliquée par la dévolatilisation du charbon mais plus probablement par le craquage des vapeurs primaires (Baumlin et al., 2005, Boroson et al., 1989).

Le tableau 26 résume l'évolution des rapports en C, H et O des produits de pyrolyse quantifiés.

Tableau 26. Evolution des rapports en C, H et O des produits de pyrolyse

	Rapport en C (mol C/kg bois sec)				Rapport en H (mol H/kg bois sec)				Rapport en O (mol O/kg bois sec)			
	700°C	800°C	900°C	1000°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Principaux composés quantifiés												
H ₂					5,3	9,0	13,6	21,7				
H ₂ O					18,9	18,9	18,9	18,9	9,4	9,4	9,4	9,4
CO	12,1	14,4	14,5	14,8					12,1	14,4	14,5	14,8
CO ₂	2,7	2,7	2,6	2,7					5,3	5,4	5,2	5,3
CH ₄	3,6	4,7	5,0	4,5	14,5	18,8	19,8	17,9				
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	2,7	3,4	2,7	1,4	5,8	7,1	5,4	2,7				
Charbon	12,6	11,7	10,8	10,4	3,5	2,1	1,5	1,4	0,7	0,5	0,4	0,4
Composés aromatiques	2,2	3,3	2,6	2,4	2,2	3,1	2,6	2,2	0,1	0,0	0,0	0,0
Total des composés quantifiés	35,8	40,2	38,3	36,1	50,2	59,1	61,8	64,9	27,6	29,8	29,6	30,0
Total contenu dans le bois sec		39,4				61,1				28,1		

Le bilan carbone et la modification de la couleur des solutions des barboteurs (de jaune à noir) montre l'importance de la production des suies (non analysées), formées entre 900 et 1000°C. Néanmoins, le craquage des composés hydrocarbonés et la dévolatilisation du charbon entre 800 et 900°C (-1,8mol H/kg bois sec, tableau 26) et de 900 à 1000°C (-5,1mol H/kg) permettent d'expliquer seulement 40% et 60% de l'augmentation de la production d'hydrogène (+4,6mol H/kg et +8,1mol H/kg). 2,8 et 3,0mol H/kg de bois (total du H quantifié) sont toujours produits de 800 à 900°C et de 900 à 1000°C (total des composés quantifiés, tableau 26).

Cette augmentation de la production d'hydrogène (H) ne peut pas être expliquée par le grossissement de HAP non analysés ou de leur craquage (accompagné d'une production d'hydrogène).

Si on considère le perylene comme une molécule modèle de HAP non analysés, l'augmentation de H (3mol H/kg) correspondrait au craquage total de 60 g de perylene/kg de bois, ce qui est une valeur peu possible puisqu'on peut considérer qu'on analyse plus de 70% des goudrons avec les composés quantifiés (Kinoshita, 1994) à moins de 5g/kg bois.

L'augmentation de H₂ entre 900 et 1000°C ne peut pas non plus être expliquée par un échange d'hydrogène (H) avec l'eau par réaction de shift ou par vaporeformage car le bilan oxygène ne montre pas d'augmentation d'oxygène dans les produits de pyrolyse (avec une production d'eau considérée constante) à partir d'une température de 800°C.

Néanmoins, si on considère une conversion de H₂O pour expliquer la production de H, une consommation de 15% de H₂O (-2,7mol H/kg) entre 800 et 900°C, valeur en accord avec la consommation d'eau estimée par Deglise et al. (1980), et de 20 % (-3,1mol H/kg) entre 900 et 1000°C serait nécessaire pour « égaliser » le bilan H (voir tableau 26). Cette consommation de H₂O conduirait à une augmentation de 2,9mol O/kg entre 800 et 1000°C soit une augmentation de 20% de CO ou de 50% du CO₂, valeurs bien supérieures à l'écart-type des mesures de ces composés (~6%), ou de composés oxygénés non analysés.

Deglise et al. ont montré une augmentation de la production en H₂ en fonction de la teneur en eau du bois, non corrélée avec l'augmentation de la production en CO (plus faible). Des expériences avec du bois

imprégné d'eau deutérée ont montré que seulement 10% de deutérium moléculaire ($^2\text{H}_2$) par rapport à l'hydrogène (H_2) était retrouvé dans les gaz. Cette expérience montrerait que l'eau n'aurait donc pas d'effet chimique (sinon une plus grande part d'hydrogène deutéré serait retrouvé dans les gaz) mais plutôt un effet « physique » (Deglise et al., 1980). L'eau pourrait modifier l'étape « primaire » de conversion du bois et augmenter la part d'hydrogène produit durant cette étape. Cette observation peut être liée à celle de Baumlin et al. (2006) qui ont observé que de l'hydrogène pourrait être formé « directement » à travers un « film liquide » durant la pyrolyse « primaire ». Une forte teneur en eau pourrait modifier ce film « intermédiaire liquide » et favoriser la production d'hydrogène « primaire ».

L'augmentation de la production en hydrogène (H) observée dans nos produits de pyrolyse entre 800 et 1000°C pourrait être due à une modification de la pyrolyse primaire : à une plus forte production « directe » d'hydrogène « primaire » ou un plus fort craquage en H_2 et en suies des vapeurs primaires, au détriment de certains composés hydrocarbonés et/ou de l'eau de pyrolyse. Le deutérium (d'eau deutérée imprégnée) non retrouvé par Deglise et al. dans l'hydrogène (H_2) des gaz va dans le sens de ce mécanisme possible : l'augmentation de l'hydrogène (H_2) proviendrait des constituants du bois et non de l'eau libre.

Une plus haute température de réacteur et une plus grande vitesse de pyrolyse pourrait favoriser la dépolymérisation du bois (et de levoglucosanne par exemple ou d'autres produits intermédiaires) suivant le mécanisme proposé par Appell et al. (1976).

L'hydrogène primaire pourrait être formé à haute température au détriment, peut-être, de l'eau de pyrolyse et/ou de certains composés hydrocarbonés par l'arrachement d'atomes d'hydrogène qui entraîne une fragilisation des chaînes hydrocarbonées des constituants du bois, une augmentation de la vitesse de décomposition et une modification de « la sélectivité de la pyrolyse » (plus de H_2 pour un même taux de charbon) (Appell, 1976).

Des essais sont encore nécessaires de notre point de vue pour élucider ces mécanismes. Des expériences avec des marqueurs (^2H ou ^{14}C) sur des molécules modèles (glucose, celluloses, vanilline, etc.) de pyrolyse couplées avec un spectromètre de masse, un compteur radioactif et des systèmes de quantification (de H_2O) plus précis pourraient apporter de nouveaux éléments de compréhension.

7. Modélisation de l'évolution en phase homogène des gaz de pyrolyse

L'objectif de ce paragraphe est de modéliser l'évolution en phase homogène des gaz de pyrolyse « réel » à l'aide d'un modèle radicalaire (le modèle « DCPR ») qui sera validé et présenté plus en détails dans la partie « E. Etude de la conversion homogène du CH_4 ».

Nous avons montré dans le paragraphe III.4. que l'évolution de la composition des gaz permanents de pyrolyse dépend, entre-autres, du craquage des goudrons primaires jusqu'à 800°C. Entre 800 et 1000°C, on peut considérer que l'évolution des concentrations en CH_4 et C_2H_4 des gaz de pyrolyse ne dépend « plus que » de leur craquage ou de leur production par craquage des goudrons aromatiques secondaires (paragraphe III.4.). Nous allons négliger ici la part de CH_4 et de C_2H_4 produit entre 800 et 900°C par hydrogénation des composés aromatiques. On a donc modélisé, en première approche, la conversion en phase homogène du gaz de pyrolyse « réel » produit à 800°C sur le réacteur d'Epinal. De plus, seul le benzène a pu être considéré parmi les goudrons car c'est le seul composé aromatique analysé pris en compte dans le modèle DCPR.

La conversion des gaz a été modélisée en système fermé en considérant à l'entrée du réacteur la composition du gaz obtenue à une température de réacteur de 800°C. Le temps de séjour des gaz est de 1,5s à 900°C et de 1,1s à 1000°C (cf. paragraphe III.1.3.).

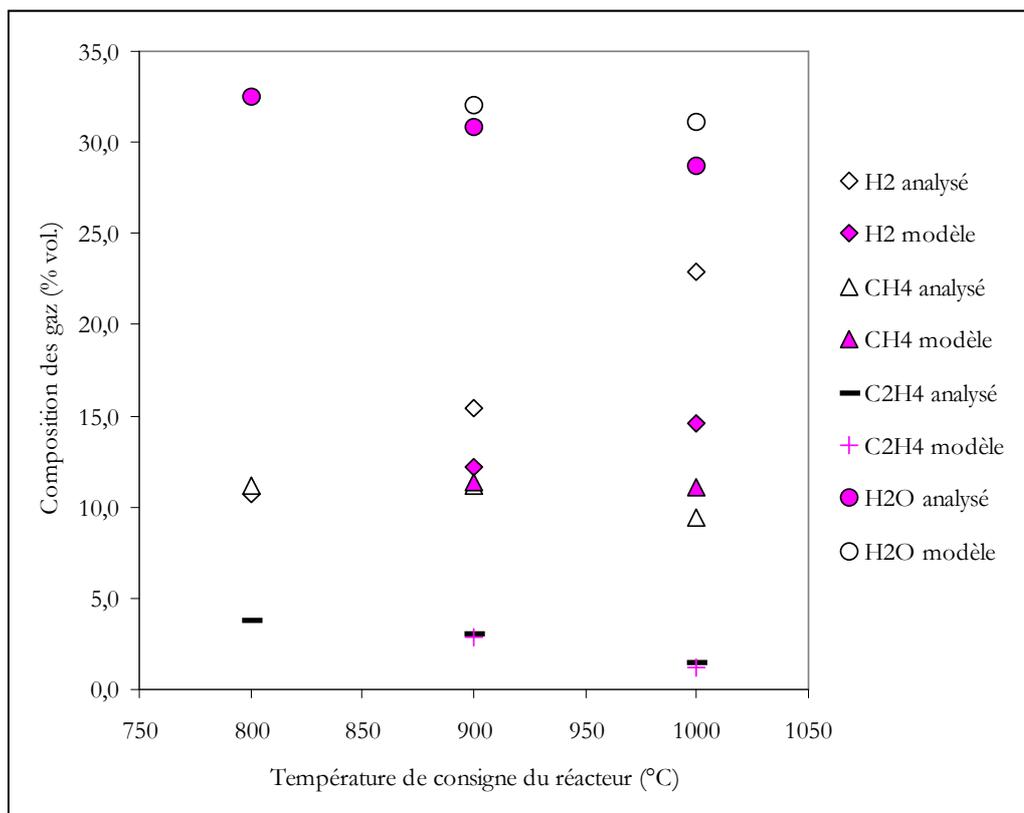
Le tableau 27 présente la composition du gaz (obtenue à 800°C) considérée initialement pour la modélisation.

Tableau 27. Composition initiale du gaz « réel » considéré pour la modélisation

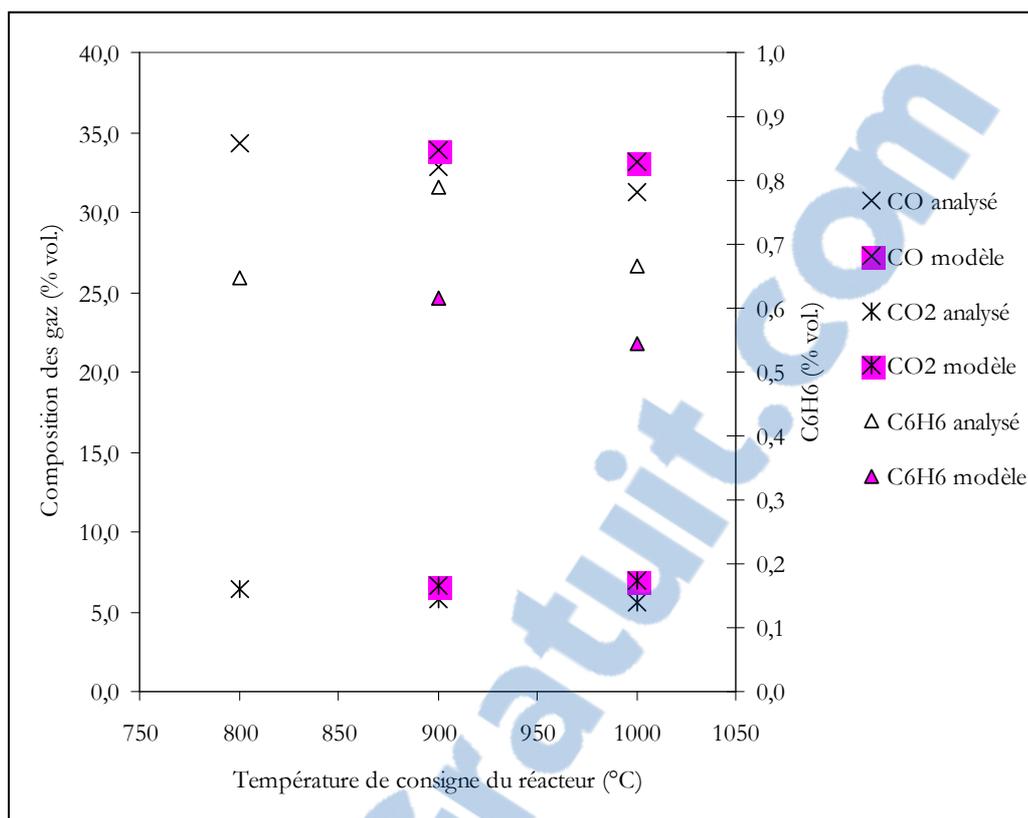
Composé	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Total gaz permanents	C ₆ H ₆	H ₂ O pyro +H ₂ O séchage	N ₂	total
% vol.	6,28	6,55	20,04	3,76	2,21	0,18	39,01	0,38	18,98	41,63	100,00

La composition de la phase gazeuse modélisée à 900 et 1000°C est comparée aux valeurs expérimentales, hors N₂, sur les figures 65a et 65b.

Le modèle DCPR n'a pas été validé sur un gaz réel de pyrolyse. Pour autant, nous montrerons (figure 77a et 78a, partie E.) qu'il prévoit la composition des gaz avec une différence inférieure à 5% vol., malgré le peu de précisions sur la nature de l'écoulement et du temps de séjour dans le réacteur du CEA. L'écoulement et la température des gaz dans le réacteur d'Epinal ne sont pas non plus connus avec précision. Toutefois, on observe sur les figures 65a et 65 b que le modèle DCPR reproduit relativement bien l'évolution de CH₄, C₂H₄, CO et CO₂. Nous avons montré, paragraphe III.2., que ces gaz étaient principalement formés à des températures inférieures à 800°C. Leur évolution en phase gaz à plus haute température entre 800 et 1000°C est ensuite relativement faible. L'évolution du benzène n'est pas bien représentée. Ce point est facilement expliqué notamment par la non prise en compte dans le modèle des composés aromatiques fonctionnalisés (phénol, toluène, etc.) qui forme du benzène lors de leur craquage à 800-900°C.



(a)



(b)
Figure 65. Modélisation de l'évolution de la composition du gaz de pyrolyse analysé sur le réacteur d'Epinal

La production de H₂ entre 800 et 1000°C donnée par le modèle en ne considérant que l'évolution en phase homogène de la composition des gaz à 800°C est très inférieure à celle de l'expérience. Ce point est en accord avec les bilans C, H, O (paragraphe III.6.) qui ont montré que le craquage des composés hydrocarbonés ne suffit pas pour expliquer la forte production de H₂ entre 800 et 1000°C.

Cette modélisation, malgré ces incertitudes, étaye l'hypothèse que la pyrolyse « primaire » semble être modifiée lorsqu'on augmente la température du réacteur de pyrolyse de 800 à 1000°C. Elle serait modifiée en terme de « sélectivité » des produits pour un même taux de charbon (il est relativement constant entre ces 2 températures). D'après cette modélisation et les bilans C, H et O, l'augmentation de la masse d'hydrogène produite devrait être due à une plus forte décomposition « directe » des composés du bois (hémicelluloses, cellulose et/ou lignine) en H₂ au détriment de « l'eau de pyrolyse » ou des composés hydrocarbonés. Seuls des essais avec des traceurs de type ¹³C et ²H pourraient confirmer cette conclusion.

Pour modéliser en fonction de la température du réacteur la composition d'un gaz de pyrolyse, il faudrait tenir compte de son évolution en phase homogène mais aussi de l'évolution de la pyrolyse « primaire ». Pour étudier et modéliser l'évolution de la composition en phase homogène d'un gaz de pyrolyse, il faudrait « découpler » le réacteur de pyrolyse primaire, à une température conservée constante, du réacteur de conversion en phase homogène à température variable, comme l'a fait notamment Antal (1985) et Baumlin et al. (2005).

IV. Conclusion et perspectives

Afin de déterminer des bilans matière complets de la pyrolyse en fonction de la température du réacteur, deux méthodes d'analyse des goudrons par GC/MS ont été développées et comparées. La première méthode est basée sur un échantillonnage des goudrons par des barboteurs puis une injection liquide. La deuxième méthode est un échantillonnage des goudrons par des tubes adsorbants (SPA) suivi par une désorption thermique.

La méthode SPA (TD/GC/MS) d'analyse des goudrons permet de réduire considérablement le temps d'échantillonnage et les limites de détections et est plus précise pour les HAP légers que la méthode d'échantillonnage par des barboteurs. Elle sera testée prochainement pour d'autres applications dans le cadre du projet ANR/ANAPUR. Elle pourrait à l'avenir faire l'objet d'échanges avec la communauté scientifique internationale.

Les bilans matière considèrent les gaz permanents (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6), les composés aromatiques majoritaires (benzène, toluène, o-xylène, phénol, o-crésol, indène, naphthalène, 1,2-methylnaphthalène, acenaphylène, phénanthrène), le charbon et l'eau. Ils sont compris entre 92 et 102% en fonction de la température du réacteur.

Les bilans molaires permettent d'expliquer (en partie) l'évolution des gaz de pyrolyse et notamment la production d'hydrogène.

L'hydrogène (H) initialement contenu dans le bois sec est principalement converti durant la pyrolyse en CH_4 (plus de 30%mol. de H à 900°C), H_2 (de 9% à 36%mol. de 700 à 1000°C), H_2O et C_2H_4 .

L'augmentation de la production d'hydrogène entre 800 et 1000°C (de 0,10 $Nm^3 kg^{-1}$ à 0,24 $Nm^3 kg^{-1}$ d.a.f. bois) ne peut être que partiellement expliquée par la conversion des composés hydrocarbonés analysés (CH_4 , C_2 , goudrons). Les étapes de pyrolyses primaire et/ou secondaire (conversion des goudrons primaires, non analysés) pourraient être modifiées et produire une quantité plus importante de H_2 lorsque la température du réacteur augmente.

Des expériences de pyrolyse couplées avec un spectromètre de masse et/ou un compteur radioactif sur des molécules modèles (glucose, celluloses, vanilline, etc.) marquées avec 2H ou ^{14}C pourraient apporter des éléments de compréhension nouveaux sur les mécanismes de pyrolyse du bois et sur la production d'hydrogène.

De plus, des relations entre le méthane et les composés aromatiques produits (notamment le benzène) ont été mises en évidence. Le méthane et l'éthylène pourraient être envisagés comme des indicateurs de la teneur en goudrons d'un gaz de pyrolyse. Des essais supplémentaires, sur d'autres réacteurs et pour d'autres conditions expérimentales, sont encore nécessaires pour confirmer ces relations.

E. CONVERSION DU METHANE EN PHASE HOMOGENE A HAUTE TEMPERATURE

Résumé

La conversion du méthane en phase homogène, au sein d'un gaz modèle représentatif d'un gaz de pyrolyse, a été étudiée en réacteur tubulaire à 1,3 bar (abs.) et pour un temps de séjour de 1,3 à 4s. Le taux de conversion du CH₄ varie de 5% à 95% de 1000 à 1400°C, pour un temps de séjour de 2s. L'effet des fractions volumiques de CH₄ (7 et 14%vol.), de H₂ (16 et 32%vol.) et de H₂O (15, 25 et 30 %vol.) sur le taux de conversion du CH₄ a été étudié et modélisé. L'hydrogène a un important effet inhibiteur sur la vitesse de conversion du méthane et la vapeur d'eau a peu d'effet, dans nos conditions. Une loi de vitesse globale permet de décrire la vitesse de conversion du CH₄, r , pour nos conditions expérimentales, telle que :

$$r = (4,7 \cdot 10^7 \exp \frac{-211000}{RT}) P_{CH_4}^{1,48} P_{H_2}^{-0,91} P_{H_2O}^{-0,11} .$$

3 modèles radicalaires de la littérature (DCPR, Konnov et GRI_{mech}) ont été comparés. Ils ont montré une bonne modélisation de la conversion du CH₄. Les analyses de vitesse des 3 modèles sont en accord sur les principaux mécanismes de conversion. L'oxydation (formation d'une liaison C-O) aurait principalement lieu par addition de radicaux OH sur des C₂. Les radicaux OH seraient principalement fournis par le CO₂ (CO₂+H=CO+OH) et non par H₂O à 1200°C.

I. Introduction

Dans le cadre de la thèse, l'installation PEGASE (**P**ure and **E**nergetic synthetic **G**AS **E**laboration ou **P**urification th**E**rmochimique des **G**Az de **S**ynthès**E**) est utilisée pour étudier la conversion du méthane en phase homogène, présent au sein d'un gaz modèle de pyrolyse, entre 1000 et 1500°C.

L'installation PEGASE est mise au point dans le cadre du programme BIOCARB du CEA qui vise à démontrer la faisabilité de la production de biocarburants par voie thermochimique et synthèse Fischer-Tropsch.

L'installation PEGASE peut être alimentée par :

1. un mélange de gaz de pyrolyse/gazéification modèle, mode utilisé durant la thèse,
2. les gaz produits par le LFHT (Lit Fluidisé à Haute Température, mis au point au CEA dans le même programme BIOCARB).

Pour ces deux cas, l'installation a pour objectifs :

1. de convertir le méthane et les goudrons présents dans les gaz (modèles ou réels) en CO et H₂, entre 900 et 1500°C en phase homogène,
2. de maintenir le gaz après traitement à 800/900°C pour étudier la condensation des inorganiques (dispositif COLINE), leur réactivité sur des matériaux SOFC (MATISSE) et des couplages avec des SOFC (programme européen Green Fuel Cell).

II. Matériel et méthode

1. Description de l'installation

Le schéma de principe de l'installation est présenté sur la figure 66.

Le panneau de commande du circuit des gaz de la Gestion Technique Centralisée (GTC) est présenté en annexe 7.

1.1. Alimentation et analyses des constituants

Les gaz modèles de pyrolyse/gazéification et l'eau sont alimentés à l'aide de débitmètres numériques massiques (Brooks).

L'eau est introduite et dosée depuis un réservoir sous pression en phase liquide.

Le débit maximum étalonné est présenté pour chaque composé dans le tableau 28.

Tableau 28. Débit maximal des débitmètres massiques sur l'installation PEGASE

Composé	Débit maximal	Unité
CH ₄	0,4	Nm ³ /h
H ₂ O	500	g/h
N ₂	3	Nm ³ /h
H ₂	1,5	Nm ³ /h
CO	1	Nm ³ /h
CO ₂	0,5	Nm ³ /h
Ar	2	Nm ³ /h

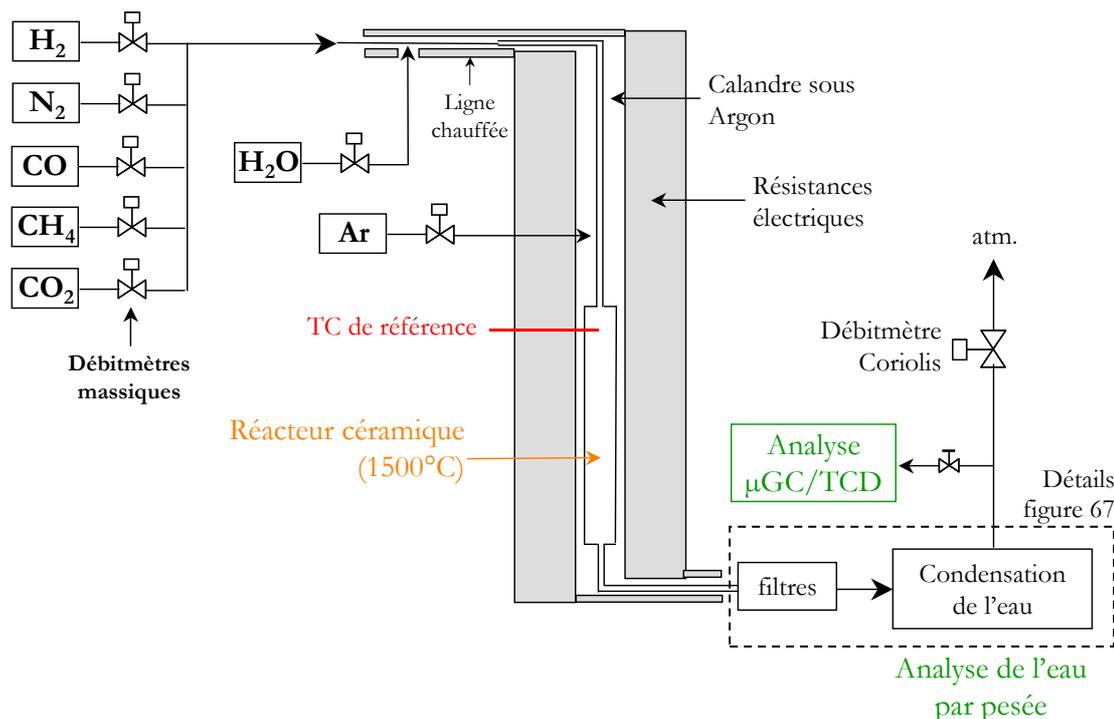


Figure 66. Schéma de principe de l'installation PEGASE

Le tableau de calcul des débits de gaz injectés en fonction du temps de séjour désiré et de la température du réacteur est présenté en annexe 8.

La composition nominale du gaz modèle générée est, comme justifié dans la partie C., telle que : CH₄ / 14% – CO / 19% – CO₂ / 14% – H₂ / 16% – H₂O / 25% – N₂ / 6,2% – Ar/5,8% vol. La teneur en eau est légèrement inférieure à celle justifiée en partie C. et utilisée dans les essais du CIRAD (30%vol. H₂O, partie F.) du fait de la nécessité d'apporter de l'argon (5%). Lorsque la pression partielle d'un composé a été modifiée, les pressions partielles des autres gaz ont été conservées par variation du % vol. de N₂.

Le débit massique des gaz en sortie du réacteur est mesuré par un débitmètre à effet Coriolis (Brooks). La composition des gaz en sortie (et entrée) du réacteur est quantifiée par μGC/TCD 3 voies : 2 tamis moléculaire 5A l'un avec gaz vecteur argon et l'autre avec gaz vecteur hélium, 1 colonne Poraplot U¹⁰ avec gaz vecteur hélium (Varian).

L'azote, introduit à l'entrée du réacteur, a été utilisé comme traceur pour quantifier le débit de gaz secs à la sortie du réacteur et le comparer avec la mesure du débitmètre Coriolis.

¹⁰ Type de colonne permettant notamment de séparer les C₂.

L'eau est condensée en sortie du réacteur par 2 échangeurs tubulaires (20°C puis 0°C) et est quantifiée en continu sur le premier condenseur par mesure de la pression de la colonne d'eau condensée et en mode intégral sur le second condenseur par pesée manuelle des condensats.

Des filtres à particules, représentés figure 67, sont placés à la sortie du réacteur afin de séparer les suies produites des gaz.

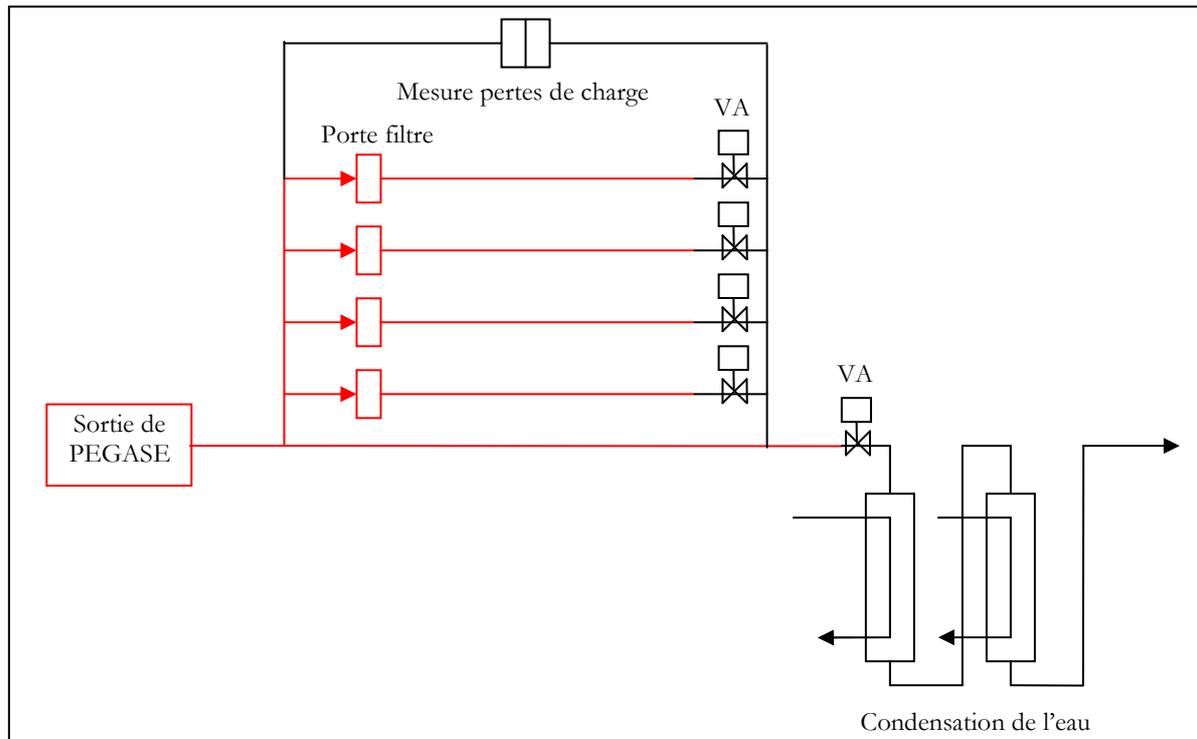


Figure 67. Schéma de principe du montage provisoire avec 4 porte filtres préchauffés à 200°C

1.2. Description du réacteur

Le réacteur est présenté sur la figure 68. Il est tubulaire et réalisé en alumine à 99,9% de pureté. Il a été dimensionné pour un temps de séjour des gaz de 1s à 1500°C pour un débit de gaz total de 2 Nm³/h, soit un volume de la zone isotherme de 3,23 L (838mm de longueur et 70mm de diamètre).

Sept zones de chauffe par éléments rayonnants KANTHAL sont installées pour assurer le préchauffage des gaz et le maintien de la zone isotherme du réacteur. Il n'est pas possible dans la configuration actuelle de mesurer la température le long du réacteur. Les thermocouples sont fixes. Nous considérerons dans la suite de ce mémoire la température donnée par le thermocouple, représenté sur la figure 66, pour déterminer la « température du réacteur ».

Le réacteur est placé à l'intérieur d'une calandre destinée à supporter la pression maximale de 4 bar (les essais ont été réalisés pour une pression du réacteur à 1,3 bar absolu) et à confiner la zone réactionnelle par un gaz neutre pour éviter l'entrée d'air. La calandre contient les résistances en MoSi₂ et est alimenté en argon. Elle ne possède pas de sortie de gaz. Le débit d'argon introduit en régime permanent (*en terme de débits, températures et pression de la calandre et du réacteur*) dans la calandre est donc le débit de « fuites » entre la calandre et le réacteur.

Remarques : spécificités du réacteur

L'installation PEGASE est une installation à l'échelle pilote. Sa dimension est donc bien différente des autres installations utilisées durant la thèse. Ce passage à une échelle pilote représente un fort intérêt pour la thèse et pour Gaz de France mais il implique une moins bonne maîtrise des paramètres du réacteur : étanchéité, temps de séjour des gaz, température, écoulement, etc.

De plus, la haute température (1500°C) a nécessité la mise au point, par les ingénieurs du CEA, de technologies particulières comme la calandre d'argon.

Les notations des pressions au sein du réacteur sont définies sur le schéma du réacteur (figure 68).

Un essai de caractérisation de l'étanchéité calandre/réacteur a été réalisé par P.Castelli et S.Thiery, sans débit à l'entrée du réacteur à 1000°C. La perte de charge $\Delta PC1$ (=PAC1-PAP1), qui indique dans ce cas le « niveau de fuites » entre la calandre et le réacteur, était de 7mBar pour un débit d'argon de 50NI/h.

Les fuites « calandre/réacteur » ont lieu sur l'ensemble des liaisons et emmanchements présentés sur le schéma du réacteur, ce qui induit une incertitude sur le temps de séjour des gaz dans le réacteur.

Le taux de dilution des gaz dans l'argon et leur temps de séjour dépendent de la variation du débit d'argon qui entre depuis la calandre dans le réacteur. Lorsque la pression dans le réacteur augmente, le débit d'argon injecté dans le réacteur diminue jusqu'à ce que le débit d'argon ne s'oppose plus au débit de fuite et le taux de dilution des gaz du réacteur dans l'argon devient alors nul. Durant les essais, le % vol. d'argon analysé en sortie du réacteur a varié de 7% à 0% ce qui entraîne une incertitude de l'ordre de 6% sur le temps de séjour des gaz. On peut noter que ce % vol. d'argon peut être un bon indicateur des fuites « réacteur/calandre ». Lorsqu'il est nul, les gaz réactifs doivent sans doute entrer dans la calandre.

Par ailleurs, lorsque le réacteur est alimenté, $\Delta PC1$ devient négatif car les pertes de charges entre PAP1 et PAP2 à l'entrée du réacteur sont supérieures à la perte de charge calandre/réacteur ($\Delta PC2 = PAC1 - PAP2$). Il faudrait donc que les pertes de charges calandre/réacteur soient largement supérieures aux pertes de charges du réacteur pour s'assurer qu'il n'y ait pas d'introduction de gaz dans la calandre, notamment à l'entrée du réacteur ($\Delta PC1 \sim \Delta PC2 > 50\text{mBar}$ et pour un débit le plus faible possible d'argon).

En outre, une certaine quantité de suies ou de carbone pyrolytique, détectée par l'augmentation des pertes de charges du réacteur, s'est déposée en sortie du réacteur durant certaines expériences. La quantité de suies produites a été suffisamment importante pour la plupart des essais et a imposé de filtrer les gaz avec les 4 filtres ouverts simultanément en parallèle (présentés figure 67) pour diminuer leur débit respectif de dépôt des suies et permettre l'analyse chromatographique des gaz sur un temps suffisant (supérieur à 10 min.).

Il a donc été difficile de réaliser des bilans carbone de la conversion des gaz au sein de ce réacteur car la masse de suies formées est seulement quantifiée par pesée des filtres, sans contrôle, voire quantification, des suies et du carbone pyrolytique déposé en amont de ces filtres. Néanmoins, deux essais d'oxydation des suies à l'air à la fin de 2 séries d'expériences ont montré par quantification du CO_2 formé que la quantité de carbone déposée en amont des filtres devait être relativement faible. La quantification des composés carbonés produits n'a pas été réalisée par oxydation pour chaque expérience (par manque de temps) bien que l'oxydation des suies entre chaque essai est une précaution prise par de nombreux auteurs pour étudier le craquage du méthane dans des conditions similaires (Germain, 1962, Eisenberg, 1967).

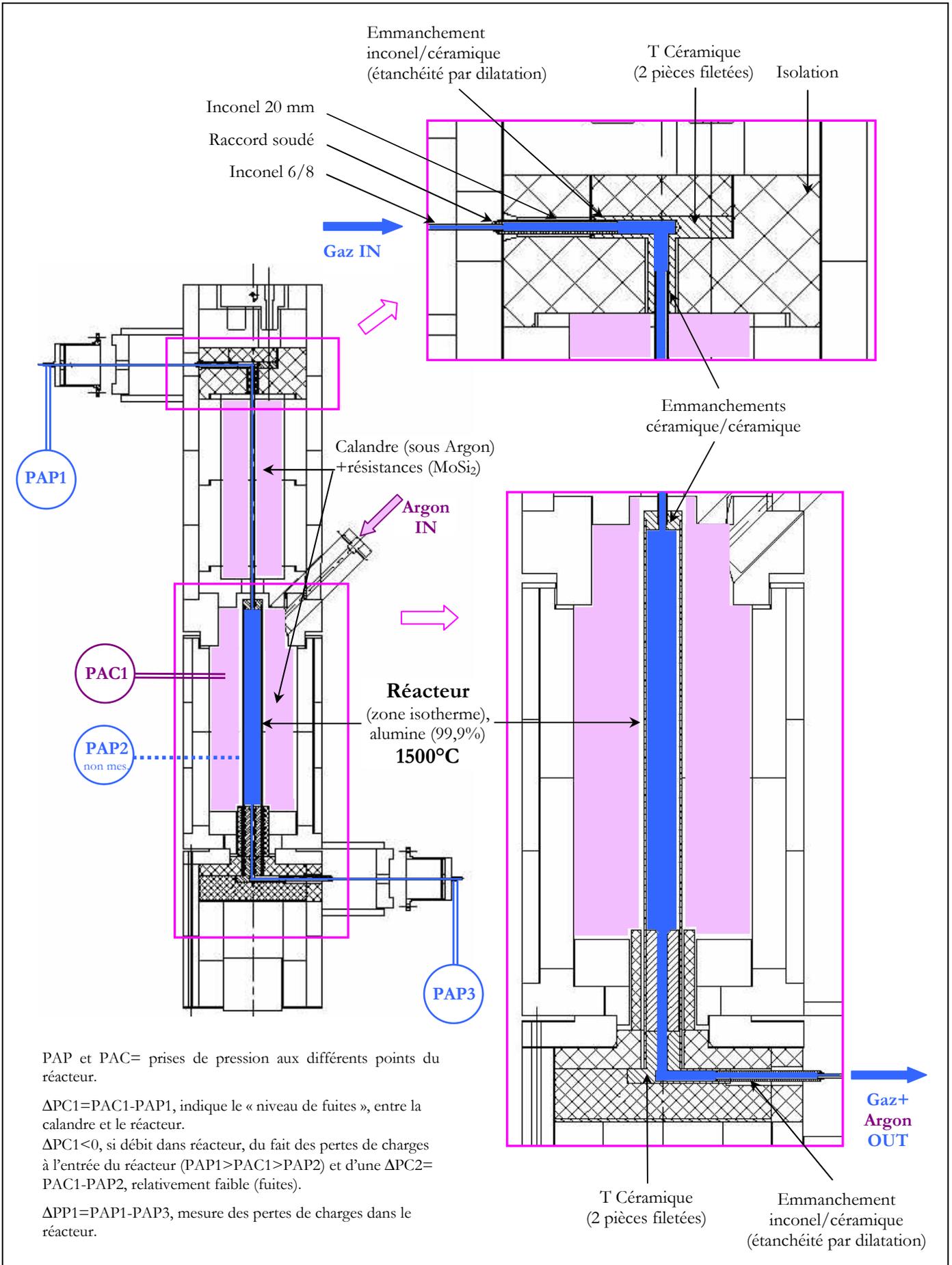


Figure 68. Schéma de principe du réacteur PEGASE

2. Procédure expérimentale

Chaque essai est défini par un code et une « fiche essai » présentés en annexe 3.

La procédure suivie lors des essais comporte les étapes suivantes :

1. Chauffage du réacteur balayé sous azote jusqu'à la température souhaitée.
2. Lorsque la température de consigne est atteinte, le débit d'argon défini pour l'essai ($0,08\text{Nm}^3/\text{h}$) est injecté dans la calandre et le débit d'azote est augmenté par pallier successif jusqu'à la valeur du débit total nécessaire pour l'essai. La modification des débits d'entrée doit être inférieure à $0,2\text{Nm}^3/\text{h}$ pour éviter une modification trop brutale des pressions du réacteur qui pourrait le détériorer.
3. Les débits définis en fonction du temps de séjour et des %vol. désirés des gaz réactifs : H_2 , CO , CO_2 , H_2O puis enfin CH_4 sont injectés successivement avec maintien du débit total par diminution de l'azote.
4. La composition des gaz en sortie du réacteur est analysée par μGC , avec un minimum de 3 injections μGC pour atteindre une stabilisation de la composition analysée. Le débit mesuré par le débitmètre Coriolis est noté simultanément lors de chaque injection μGC .
5. Pour la plupart des expériences, le temps d'injection du CH_4 était limité par le bouchage des filtres. L'injection du CH_4 doit être arrêtée pour une perte de charges aux bornes du filtre de 100mBar , valeur atteinte après environ 10 à 20 minutes d'injection du CH_4 en fonction des conditions expérimentales.
6. Arrêt des gaz réactifs puis balayage sous azote et arrêt du chauffage du réacteur (ou diminution de la température du réacteur jusqu'à 1000°C si un essai est prévu pour le lendemain) et des filtres.
7. Mesure de la masse des filtres avec les suies (masse des filtres neufs mesurée auparavant). Echantillonnage des suies sur les filtres.
8. Mesure de la masse d'eau condensée durant l'expérience dans le deuxième condenseur.

Les essais ont été réalisés avec P.Castelli, Ingénieur de recherche au CEA, durant la période du 22/05 au 7/06/07.

3. Traitements des données

Les débits de gaz injectés sont déterminés en fonction de la température et du temps de séjour de consigne, noté t_s , suivant le tableur présenté en annexe 8. Par ailleurs, le temps de séjour est donné à $\pm 2\%$ du fait des incertitudes des débitmètres ($\pm 1\%$) et de la température ($\pm 2\%$).

Les % vol. des gaz secs analysés à l'entrée et la sortie du réacteur par μGC sont dans un premier temps normés. On ne considère pas le pourcentage volumique d'argon pour normaliser les % vol. des gaz car celui-ci peut beaucoup varier durant un essai, durant le gonflage ou dégonflage de la calandre et notamment

lorsque des suies bouchent les filtres et augmentent la pression dans le réacteur. On considère donc les gaz injectés à l'entrée du réacteur, hors argon, comme un système fermé par rapport à l'argon injecté dans la calandre.

Le débit molaire total des gaz secs à l'entrée du réacteur est calculé en fonction du débit total injecté à l'aide des débitmètres numériques. Les débits molaires pour chaque gaz sont alors calculés avec leur %vol. mesuré normé (hors argon).

Le débit molaire d'azote est considéré constant entre l'entrée et la sortie du réacteur. Les %vol. normés de l'azote et des autres gaz à la sortie du réacteur permettent donc le calcul des débits molaires de chaque gaz.

Le débitmètre Coriolis en sortie du réacteur quantifie le débit massique total des gaz secs.

La masse molaire du gaz sec est calculée d'après les % vol. normés de chaque gaz (avec Ar) analysés avec la μ GC. Le débit molaire total des gaz secs en sortie du réacteur est alors déterminé avec la mesure du débitmètre Coriolis. Les débits molaires de chaque gaz analysés en sortie du réacteur sont ensuite calculés avec le « débit molaire total Coriolis » et les %vol. normés (avec Ar).

Les débits molaires de chaque gaz en sortie du réacteur calculés d'après le traceur N_2 sont comparés à ceux calculés d'après la mesure du débit par effet Coriolis.

Le tableur de calcul des bilans molaires sur les gaz secs est présenté en annexe 9.

L'eau en sortie du réacteur est quantifiée par mesure continue de la pression de la colonne d'eau condensée dans le premier condenseur et par pesée de l'eau condensée dans le deuxième condenseur.

L'eau condensée dans le premier condenseur est calculée telle que :

$$m_{H_2O} = 25,4 * \Delta P_{cond} \quad (1)$$

avec :

m_{H_2O} (g), la masse d'eau condensée,

ΔP_{cond} (mBar), la différence de pression entre le bas et le haut du condenseur, mesurée sur un pas de temps donné. Cette différence de pression correspond à la pression de la colonne d'eau condensée.

25,4 g d'eau/mBar de ΔP_{cond} est une valeur d'étalonnage du condenseur.

La masse de suies formées peut être approchée par pesée des filtres, mais cette masse ne prend pas en compte le carbone (suies et carbone pyrolytique) déposé en amont des filtres.

On définit ensuite :

- le taux de conversion d'un réactif (notamment le CH_4) i , X_i , tel que :

$$X_i = \frac{F_{i,in} - F_{i,out}}{F_{i,in}} \quad (2)$$

avec :

F_i , le débit molaire ($mol.h^{-1}$) du réactif i à l'entrée et la sortie du réacteur.

- le taux de variation du composé i , Y_i , tel que :

$$Y_i = \frac{F_{i,out} - F_{i,in}}{F_{i,in}} \quad (3)$$

Ce taux peut être négatif lorsque le composé *i* injecté est consommé par le système de conversion des gaz. Il devient positif si le composé est produit.

Le bilan matière, B.M. (%mas.), hors suies, intégré sur la durée totale d'une expérience est tel que :

$$B.M.=100-\frac{(m_{gazin}+m_{H_2Oin})-(m_{gazout}+m_{H_2Oout})}{m_{gazin}+m_{H_2Oin}}*100 \quad (4)$$

avec :

$m_{gaz\ in}$, la masse (g) de gaz secs injectés sur la durée totale d'une expérience,

$m_{gaz\ out}$, la masse (g) de gaz secs analysés en sortie du réacteur sur la durée de l'expérience,

$m_{H_2O\ in}$, la masse (g) d'eau injectée durant la durée d'une expérience,

$m_{H_2O\ out}$, la masse (g) d'eau quantifiée en sortie du réacteur durant la durée totale d'une expérience.

Le tableur de calcul du bilan massique et molaire global est présenté en annexe 9.

4. Bilan des essais réalisés et des paramètres étudiés

Le tableau ci-dessous résume les paramètres étudiés (non exhaustifs), qui peuvent avoir un effet potentiel sur la conversion du méthane.

Tableau 29. Principaux paramètres étudiés

Paramètres	Temps de séjour t_s (s)	Température T (°C)	Fraction volumique de CH ₄ alimenté (%vol.)	Fraction volumique de H ₂ O alimenté (%vol.)	Fraction volumique de H ₂ alimenté (%vol.)
Gamme étudiée	1,3-4	992-1372	7-14	15-30	16-32

Les essais réalisés sont présentés en annexe 10.

III. Résultats et discussion

Les expériences présentées ci-dessous ont été réalisées avec Pierre Castelli, Sébastien Thiery et Sylvie Valin du CEA Grenoble.

1. Caractérisation de l'écoulement au sein du réacteur

Afin de caractériser l'écoulement des gaz au sein du réacteur, un créneau d'hydrogène a été injecté à l'entrée du réacteur. Les résultats sont présentés en annexe 11. Ils n'ont pas permis de déterminer la distribution de temps de séjour du fait d'un temps de réponse de la chaîne analytique d'échantillonnage des gaz trop long.

Le nombre de Reynolds de l'écoulement a été déterminé pour 1200°C et un temps de séjour des gaz de 2s. Il est égal à :

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = 120 \quad (5)$$

avec :

ρ (kg.m⁻³), la masse volumique du gaz, considéré comme de l'azote, $\rho = 336,53/T$ à T, température du réacteur en K,

$v = 0,42$ m.s⁻¹, la vitesse du gaz au sein du réacteur,

$D = 0,07$ m, le diamètre du réacteur,

μ (kg.s⁻¹.m⁻¹), la viscosité dynamique du gaz, $\mu = 1,45 \cdot 10^{-5} + 2,73 \cdot 10^{-8} \cdot T$.

L'écoulement est donc laminaire. Il n'est donc pas possible de quantifier sa dispersion par un critère de Peclet qui caractérise la dispersion des gaz, par rapport à un écoulement piston idéal.

2. Bilans matière

Les bilans globaux présentés dans le tableau 30 considèrent les gaz et la vapeur d'eau mais pas les suies. La masse de suies formées peut être mesurée par pesée des filtres, mais la composition des gaz a le plus souvent été modifiée sans peser et changer les filtres, car leur refroidissement et leur démontage sont longs. Il n'est donc pas possible, suivant la procédure expérimentale adoptée, d'estimer la masse de suies produites, pour une condition expérimentale donnée. Pour cette raison, le bilan matière global d'une expérience et notamment le bilan carbone est difficile à boucler. Par ailleurs, aucune relation n'a été trouvée entre la masse de suies pesées et le bilan carbone.

Le bilan global massique varie de 81,8 à 107,8%mas. pour la méthode utilisant le traceur N₂ et de 77,6 à 98,3%mas. pour le débitmètre Coriolis. Le bilan matière de l'essai à faible temps de séjour (1,3s) est beaucoup plus faible que celui des autres essais du fait de pertes de charge trop importantes dans le réacteur et d'une diffusion des gaz dans la calandre.¹¹

¹¹ Les analyses pour cet essai ont donc été exploitées en supposant le débit de sortie égal au débit d'entrée, hypothèse assez bien vérifiée pour la plupart des essais.

Tableau 30. Bilans matière et C, H, O par quantification avec traceur N₂ et avec débitmètre Coriolis

Nom essai	temps séjour (s)	Temp. (°C)	P CH ₄ (%vol.)	PH ₂ O (%vol.)	PH ₂ (%vol.)	B.M. (%mas.)		Bilan C (%mol.)		Bilan H (%mol.)		Bilan O (%mol.)	
						Traceur N ₂	Coriolis						
HO_1000C_2s_1	2	992	7	25	16	92,5	92,8	94,4	94,8	91,4	91,7	91,7	92,0
			14			89,8	94,5	90,4	96,7	90,3	94,3	89,4	93,5
HO_1100C_2s_1	2	1090	7	25	16	95,5	94,1	95,9	94,0	95,1	94,0	95,4	94,2
			14			95,3	96,0	94,2	95,0	95,4	96,0	95,9	96,5
HO_1150C_2s_1	2	1137	7	25	16	94,5	94,7	94,8	95,0	92,6	92,7	94,6	94,8
			14			91,2	92,2	87,7	89,1	89,9	90,8	93,0	94,0
HO_1200C_2s_1	2	1187	7	30	16	98,0	92,2	99,8	92,0	93,1	89,1	97,8	92,6
			14			X	89,4	X	87,0	X	85,9	X	90,9
HO_1200C_CH4 7_ts_1	4	1187	7	25	16	107,8	97,3	106,0	92,5	105,0	97,5	109,0	99,3
	1,3					81,8	77,6	73,9	68,2	87,4	84,4	84,6	80,9
HO_1200C_CH4 7_pH2_1	2	1187	7	15	32	95,9	90,1	99,3	92,1	91,9	87,1	94,7	89,5
						16	96,7	95,6	95,3	93,9	97,7	94,8	97,6
HO_1200C_CH4 7_pH2O_1	2	1187	7	25	16	99,5	98,3	96,5	94,9	100,0	99,1	100,7	99,6
HO_1300C_2s_1	2	1290	7	25	16	95,0	91,5	95,3	90,6	92,0	89,5	95,2	92,1
			14			95,1	91,7	91,9	87,9	92,4	89,2	96,9	93,9
HO_1400C_2s_1	2	1372	7	25	16	96,0	94,4	96,1	94,0	93,3	92,2	96,2	94,8
			14			94,1	90,2	91,1	86,3	91,0	87,9	95,9	92,5

Les moyennes et les écart-types des bilans matière, C, H et O sont présentés dans le tableau 31 pour les 2 méthodes de traitements des données. Les bilans sont légèrement supérieurs avec la méthode utilisant le traceur N₂. L'écart-type est le plus important pour le bilan carbone sans doute du fait de la production de suies non quantifiées et fortement variables en fonction des essais.

Tableau 31. Moyenne et écart-type des bilans matière

Méthode	Nombre d'expériences		B.M. (%mas.)	Bilan C (%mol.)	Bilan H (%mol.)	Bilan O (%mol.)
Traceur N ₂	16	Moyenne	94,9	93,9	93,7	95,5
		Ecart-type (% de la moyenne)	5,6	7,2	4,6	5,4
Coriolis	17	Moyenne	92,5	90,8	91,5	93,4
		Ecart-type (% de la moyenne)	5,0	7,3	4,5	4,5

3. Evolution de la composition des gaz et de leur taux de variation

Les figures 69 (a, b) et 70 (a, b) présentent respectivement l'évolution de la composition des gaz pour CH₄=7%vol. (69, a), pour CH₄=14%vol. (69, b) et l'évolution des taux de variation des gaz pour CH₄=7%vol. (70, a), pour CH₄=14%vol. (70, b), en fonction de la température de consigne du réacteur.

La composition des gaz à l'entrée, hors CH₄, et le temps de séjour sont constants tels que : H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar & N₂ QS et t_s=2s.

La somme des pourcentages volumiques présentés sur les figures 69a et 69b n'est pas égale à 100%vol., car l'évolution des gaz neutres Ar et N₂ n'est pas représentée.

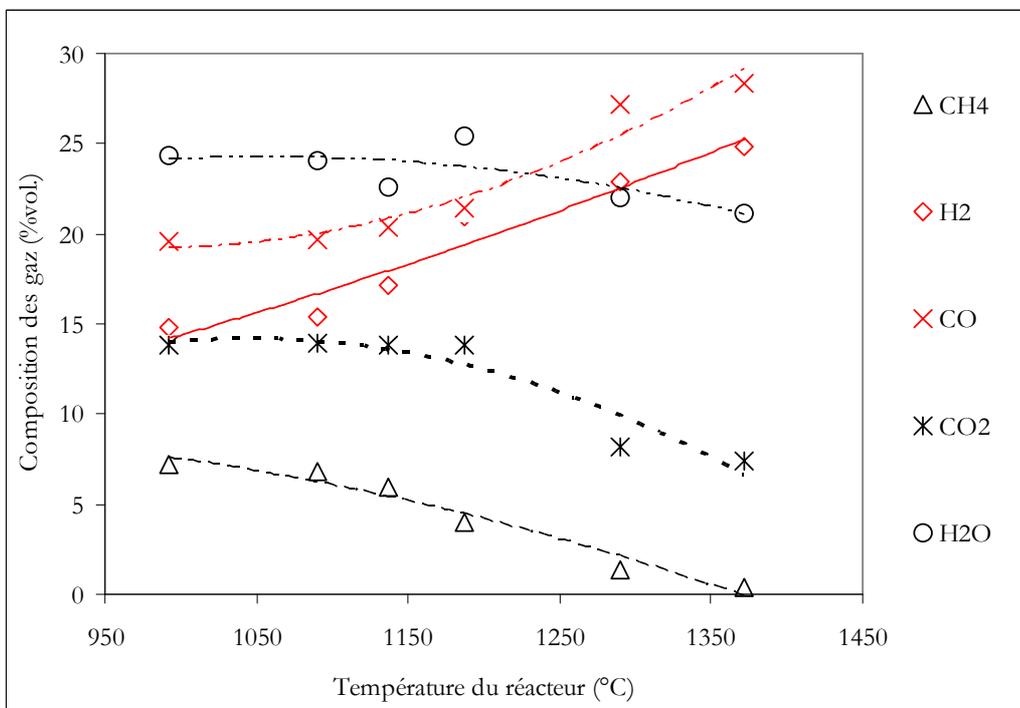
Les teneurs en H₂ et CO augmentent et celles de CO₂ et CH₄ diminuent avec la température du réacteur. La teneur en H₂O diminue moins que celle de CO₂. Nous expliquerons ce point lors de la modélisation radicalaire. Le gaz atteint, pour une température de réacteur de 1372°C, une teneur en H₂ de 25% et de 33%vol. pour une fraction volumique de CH₄ à l'entrée du réacteur respectivement de 7% et de 14%. Le rapport H₂/CO reste voisin de 1 pour les deux fractions volumiques de CH₄.

Les deux figures 70a et 70b montrent que H₂ est principalement produit par conversion du CH₄ et très peu par conversion de H₂O qui est très peu convertie même pour des températures de 1300-1400°C. Le CO est principalement produit à partir du CO₂ car le CO₂ est beaucoup plus converti que H₂O. Nous verrons lors de la modélisation radicalaire quelles réactions radicalaires permettent d'expliquer ces évolutions. Compte-tenu de ces évolutions, on peut déjà penser que les réactions « stœchiométriques » (qui n'ont en réalité pas lieu « directement » mais par de nombreux radicaux intermédiaires) de shift ou de vapo-reformage du CH₄ (CO+H₂O=CO₂+H₂ et CH₄+H₂O=CO+3H₂) sont peu importantes, ici, en phase homogène, même à des hautes températures.

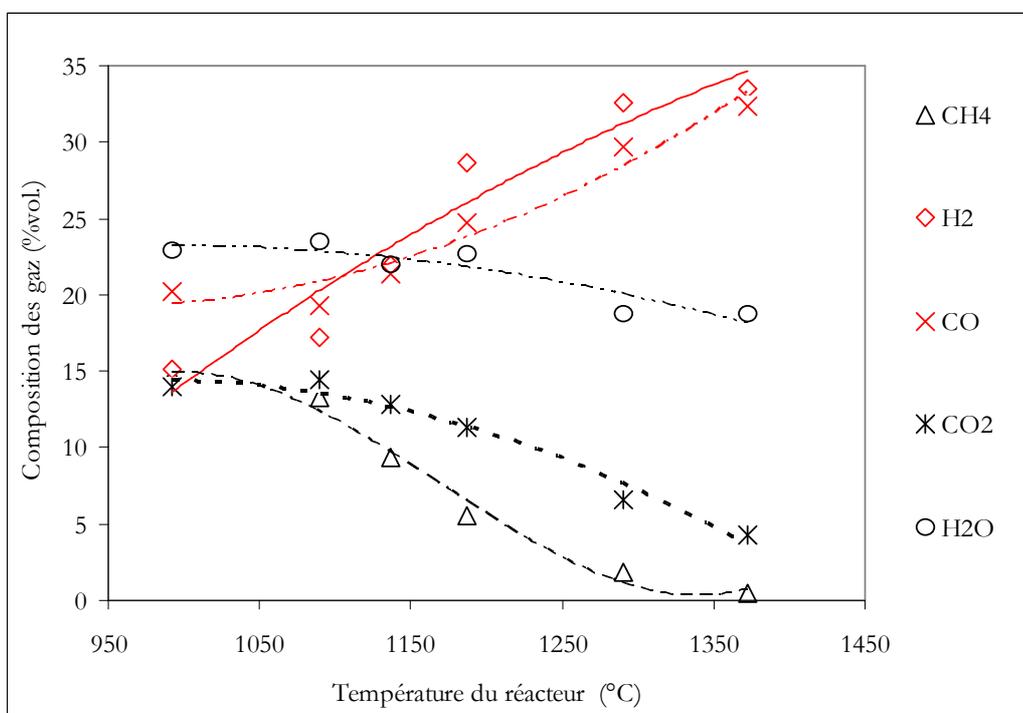
Par ailleurs, il faut noter que le système de mesure de H₂O (premier condenseur) ne permet de quantifier que de l'ordre de 95% de l'eau pour chaque condition, compte-tenu de l'eau résiduelle pesée dans le deuxième condenseur pour plusieurs conditions expérimentales. La consommation d'eau est donc en réalité encore

inférieure à celle affichée ici qui ne tient compte que de l'eau quantifiée (en continue) dans le premier condenseur.

Le taux de variation de H₂ atteint 160% à 1372°C, avec P_{CH₄}=14%vol. Le débit de H₂ introduit est donc multiplié par un facteur 2,6. L'évaluation du taux de conversion du CH₄ sera examinée avec plus de détails dans le paragraphe III.5.

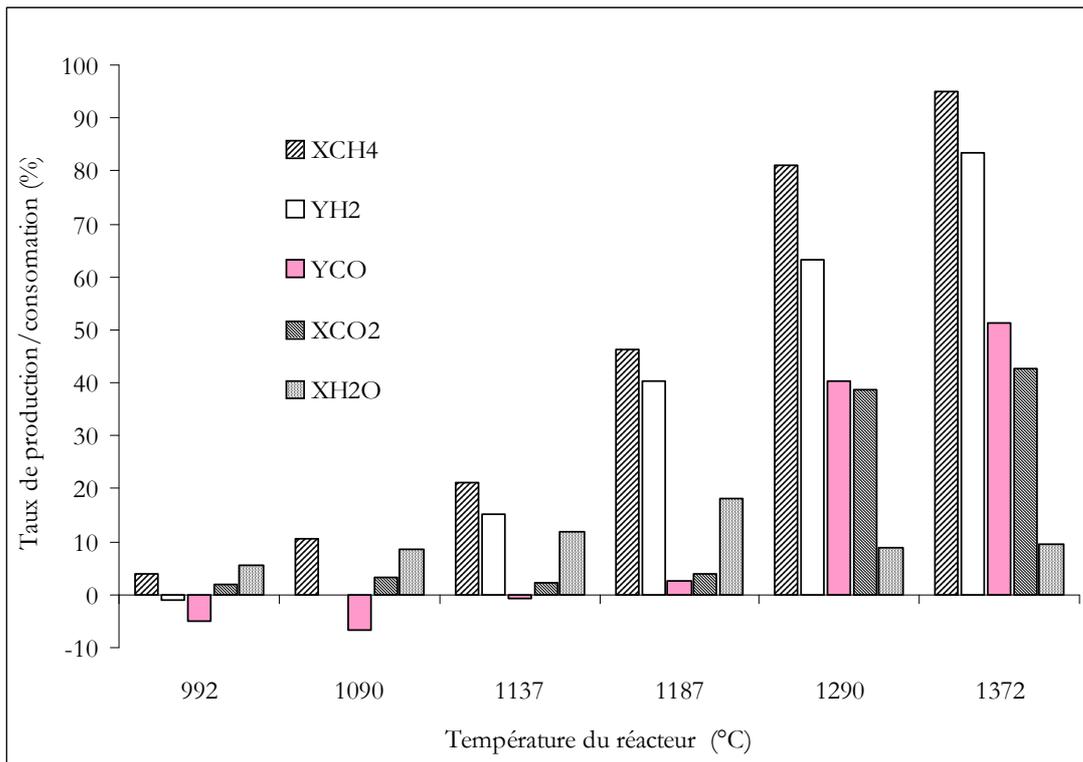


(a) CH₄/7%

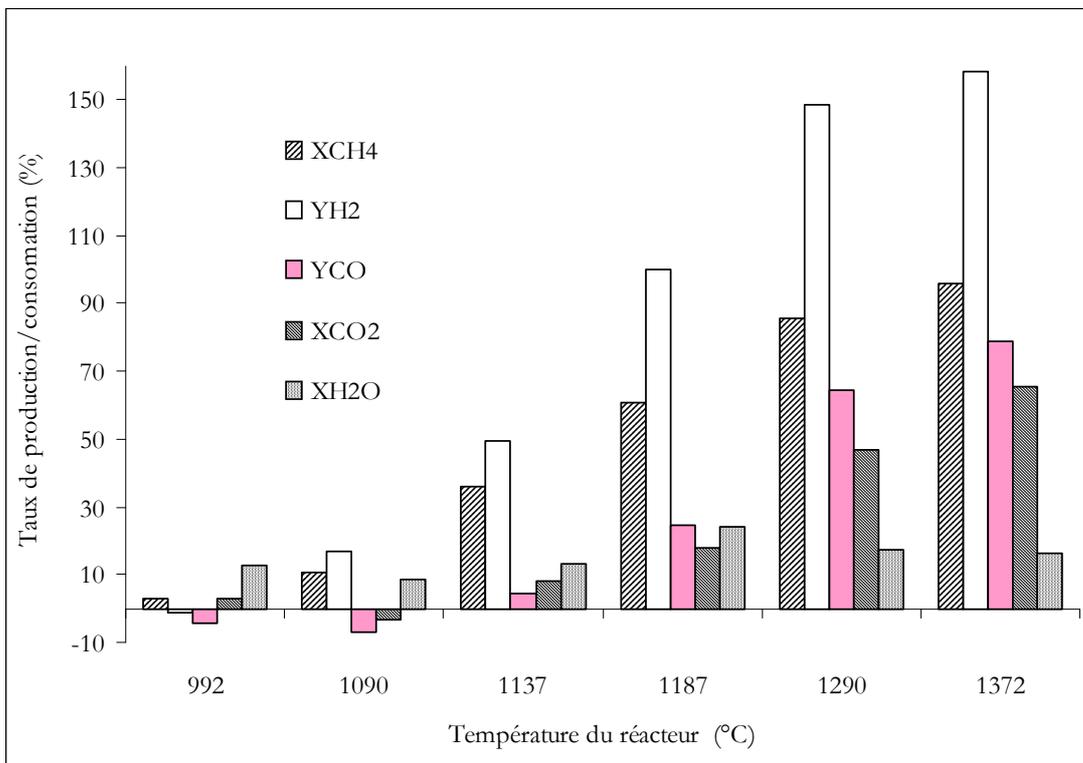


(b) CH₄/14%

Figure 69. Evolution de la composition des gaz en fonction de la température, $t_s=2s$, H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar et N₂ QS.



(a) CH₄/7%



(b) CH₄/14%

Figure 70. Evolution des taux de production et de consommation des gaz_x en fonction de la température, $t_s=2s$, H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar & N₂ QS.

4. Composition des gaz à l'équilibre thermodynamique

La composition des gaz à l'équilibre thermodynamique a été calculée à l'aide du logiciel Gaseq (Morley, 2005) en considérant les fractions volumiques des gaz introduits à l'entrée du réacteur comme données d'entrées et les espèces suivantes, comme composés potentiellement présents à l'équilibre thermodynamique : N_2 , H_2O , CO_2 , CO , O_2 , OH , H , O , H_2 , NO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 .

La composition des gaz à la sortie du réacteur (obtenue avec le mélange $CH_4/14\%$, $H_2O/25\%$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, Ar & N_2 QS, $t_s=2s$) est comparée à la composition des gaz à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température du réacteur (figure 71).

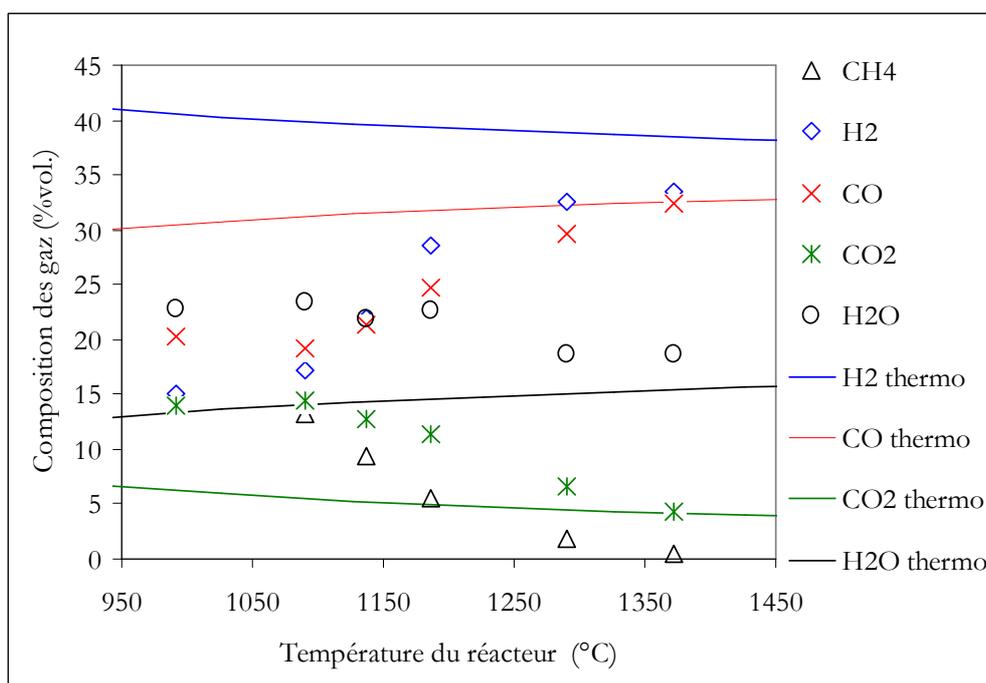


Figure 71. Composition des gaz à l'équilibre thermodynamique et à la sortie du réacteur (pour $t_s=2s$) en fonction de la température du réacteur

La fraction volumique de CH_4 à l'équilibre thermodynamique n'est pas représentée sur la figure 71 car elle est pratiquement nulle pour toutes les températures étudiées. Les fractions volumiques expérimentales de CO_2 et CO sont proches des fractions volumiques correspondant à l'équilibre thermodynamique à partir de $1300^\circ C$. Les fractions volumiques expérimentales de H_2 et de H_2O sont encore éloignées de celles prévues par l'équilibre thermodynamique jusqu'à $1400^\circ C$. Compte-tenu de cette observation et de la présence de CH_4 et de suies pour toutes les conditions expérimentales étudiées, le système réactif ne peut pas être considéré à l'équilibre thermodynamique. Il est donc nécessaire d'avoir une approche cinétique pour expliquer et prédire l'évolution de la composition des gaz.

5. Evolution du taux de conversion du CH₄

5.1. Effet de la température et de la pression partielle du CH₄ sur la conversion du CH₄

La figure 72 présente le taux de conversion du CH₄ en fonction de la température et de sa fraction volumique initiale, pour un temps de séjour des gaz de 2s et la composition nominale : H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar & N₂ QS.

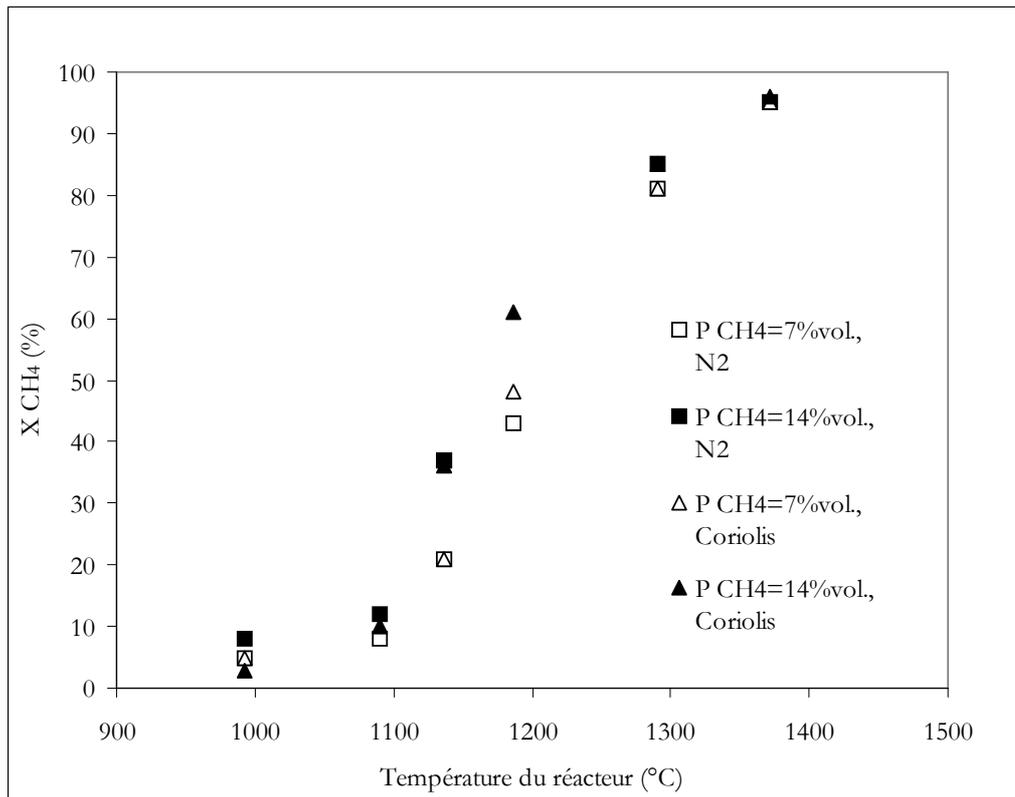


Figure 72. Evolution du taux de conversion du CH₄ en fonction de la température du réacteur et de sa pression partielle, $t_s=2s$

La différence entre les taux de conversion du CH₄ estimés avec les 2 méthodes « Traceur N₂ » et « Coriolis » est toujours inférieure à 10% de la valeur moyenne. Le système analytique de quantification du CH₄ est donc satisfaisant.

Le taux de conversion du CH₄ varie de 5% pour une température du réacteur de 992°C à 95% pour 1372°C. L'influence de la pression partielle de CH₄ est sensible pour des taux de conversion intermédiaires, entre 1137 et 1290°C. Dans nos conditions opératoires, le taux de conversion du CH₄ augmente avec la pression partielle du CH₄ alimentant le réacteur. Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux de la littérature car la conversion du CH₄ n'a jamais été étudiée, à notre connaissance, dans les mêmes conditions de composition des gaz et de température. Nous comparerons ces résultats avec des mécanismes radicalaires d'oxydation du CH₄, en paragraphe III.7.

5.2. Effet du temps de séjour des gaz sur la conversion du CH₄

L'effet du temps de séjour sur le taux de conversion du CH₄, résumé sur la figure 73, a été étudié à 1187°C, avec la composition des gaz suivante : H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, CH₄/7%vol., Ar et N₂ QS.

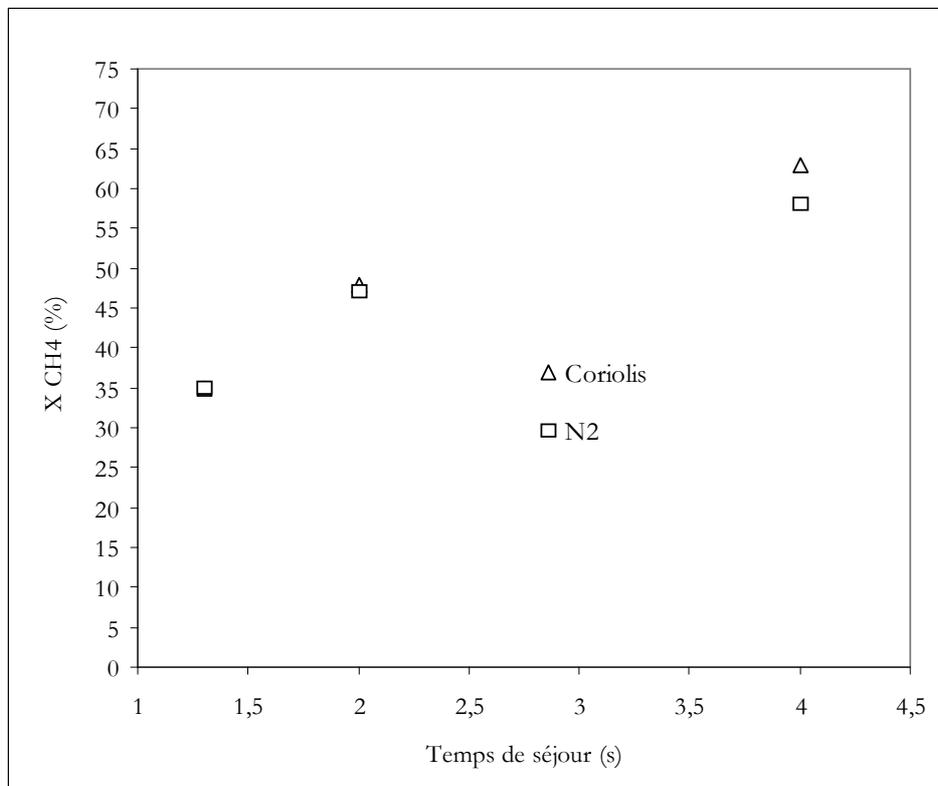


Figure 73. Effet du temps de séjour sur le taux de conversion du CH₄, 1187°C

Le temps de séjour des gaz n'a pas pu être modifié sur une plus large gamme car il est limité en valeur basse par les pertes de charges dans le réacteur et en valeur haute par l'étalonnage des débitmètres. Le taux de conversion du CH₄ dépend fortement du temps de séjour des gaz à 1187°C. Il varie de 35% pour un temps de séjour de 1,3s à 63% pour 4s.

5.3. Effet de la pression partielle de H₂ et H₂O sur la conversion du CH₄

La figure 74 présente l'effet des pressions partielles de H₂ et H₂O sur le taux de conversion du CH₄ pour une température de consigne du réacteur de 1200°C, un temps de séjour de 2s et avec la composition des gaz suivante : H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, CH₄/7%vol., Ar et N₂ QS.

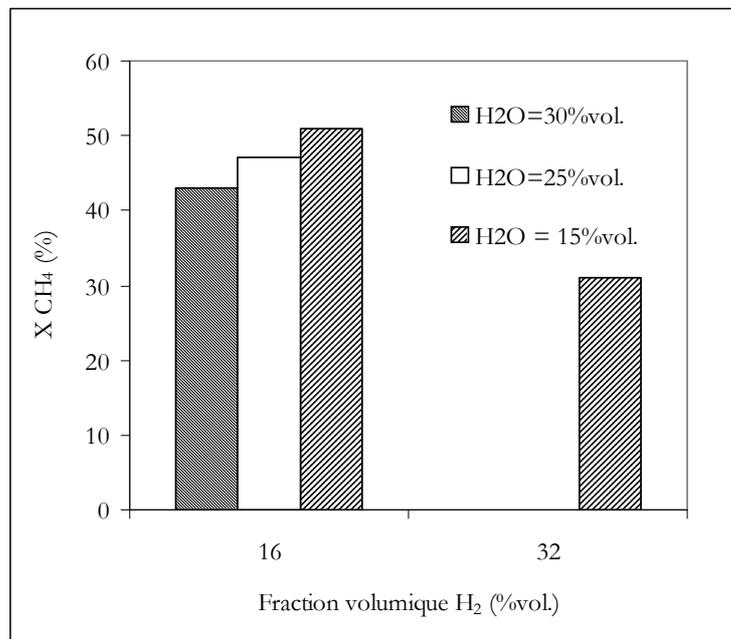


Figure 74. Evolution du taux de conversion du CH₄ en fonction de la pression partielle de H₂O et de H₂, 1187°C, t_s=2s

L'augmentation des fractions volumiques de H₂O et H₂ entraîne un effet inhibiteur sur la conversion du CH₄. Cet effet est beaucoup moins marqué pour la vapeur d'eau. L'effet inhibiteur de H₂ est en accord notamment avec Jess (1995) et Jonsson (1985). Aucune étude, à notre connaissance, a déjà mentionné l'effet légèrement inhibiteur de H₂O. Ces évolutions seront justifiées par la modélisation radicalaire paragraphe III.7.

6. Modélisation phénoménologique globale de la vitesse de conversion du CH₄

Une loi de vitesse phénoménologique est proposée dans ce paragraphe. Cette loi est valable seulement pour le réacteur PEGASE et dans la gamme de températures, de temps de séjour et de pressions expérimentés. Elle ne représente pas la réalité des réactions qui ont lieu à l'échelle moléculaire. Elle formalise seulement, suivant une approche simplifiée, la vitesse de conversion du CH₄.

La vitesse moyenne, r , de conversion du CH₄ sur le volume total du réacteur est écrite sous la forme :

$$r_{CH_4} = k P_{CH_4}^m P_{H_2}^n P_{H_2O}^p \quad (7)$$

avec :

r_{CH_4} (mole.m⁻³.s⁻¹), vitesse de conversion du CH₄,

P_i (atm.), la pression partielle moyenne du composé i entre l'entrée et la sortie du réacteur,

m , n et p , ordre cinétique apparent des composés i respectifs.

k (mole.m⁻³.s⁻¹.atm^{-(m+n+p)}), une constante de vitesse.

On parle ici « d'ordre apparent » de la réaction pour les coefficients m , n et p , car cette expression de la vitesse ne représente pas la réalité à l'échelle des réactions radicalaires.

On ne connaît pas le profil de concentration le long du réacteur, il est donc impossible d'intégrer la vitesse de conversion pour chaque élément dV de celui-ci. C'est pourquoi nous calculons une vitesse moyenne, définie telle que :

$$r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4 \text{ consommé}}}{V} = \frac{XF_{0CH_4}}{V} = \frac{XP_{0CH_4}Q_0}{RTV} = \frac{XP_{0CH_4}}{RTt_s} \quad (8)$$

avec :

P_{0CH_4} , la pression partielle de CH_4 à l'entrée du réacteur (atm.),

X , le taux de conversion du CH_4 ,

R , la constante des gaz parfaits ($8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T , la température du réacteur (K),

t_s , le temps de séjour des gaz au sein du réacteur (s).

La vitesse expérimentale, r_{CH_4} , est alors calculée pour l'ensemble de nos points expérimentaux.

La relation (8) peut être linéarisée en passant en coordonnées logarithmiques. La relation (9) permet alors de déterminer les ordres apparents, n , m , et p tels que :

$$\ln r_{CH_4} = \ln k + m \ln P_{CH_4} + n \ln P_{H_2} + p \ln P_{H_2O} \quad (9)$$

Les ordres m , n , et p , sont déterminés par régression linéaire à l'aide des points expérimentaux obtenus à 1200°C avec des pressions partielles moyennes d'un composé (CH_4 , H_2 ou H_2O), P_i , différentes, toutes autres grandeurs restant égales par ailleurs (P_i des autres composés et température).

Seulement 2 pressions partielles différentes ont été expérimentées pour P_{H_2} et P_{CH_4} , et 3 pour P_{H_2O} . Il faudrait réaliser des expériences supplémentaires sur une plus grande gamme de pressions partielles pour déterminer avec plus de précisions les ordres apparents.

A 1200°C , les valeurs optimales déterminées sont : $m=1,48$, $n= -0,91$, $p= -0,11$.

La constante de vitesse, k ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,46}$), est alors calculée pour tous les points expérimentaux par la relation :

$$k = \frac{r_{CH_4}}{P_{CH_4}^{1,48} P_{H_2}^{-0,91} P_{H_2O}^{-0,11}} \quad (10)$$

Nous admettons que la constante de vitesse, k , dépend de la température selon une loi d'Arrhénius, soit :

$$k = k_0 \exp \frac{-E}{RT}$$

avec :

k_0 , facteur pré-exponentiel ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,46}$),

E (kJ.mol⁻¹), énergie d'activation,

R , la constante des gaz parfaits, $R=8,314\text{J/mol}$,

T , la température du réacteur en K.

La figure 75 présente la droite d'Arrhénius, calculée avec l'ensemble des points expérimentaux obtenus avec la méthode « débitmètre Coriolis ».

L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont alors respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'Arrhénius.

La constante de vitesse est alors déterminée telle que :

$$k = 4,7.10^7 \exp \frac{-211000}{RT}$$

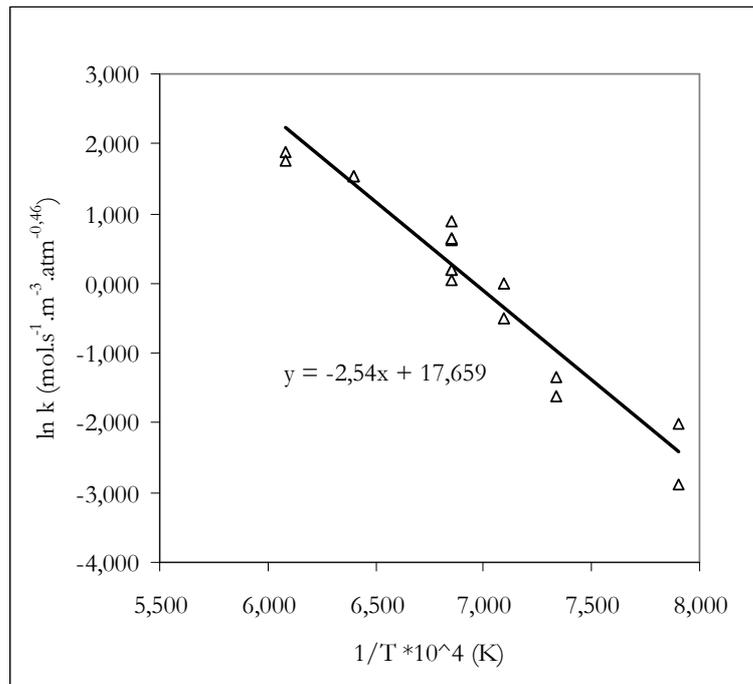


Figure 75. Droite d'Arrhénius de la constante de vitesse de conversion du CH₄

L'énergie d'activation obtenue (210kJ.mol⁻¹) est bien inférieure à celle déterminée notamment par Holmen et al. (1976) ou Bruggert et al. (1999), de l'ordre de 400 kJ.mol⁻¹, mais pour la décomposition du CH₄ pur, donc avec un mélange de gaz différents et pour des plus faibles taux de conversion que les nôtres. Compte-tenu de nos forts taux de conversion, les réactions d'amorçage, à énergie d'activation élevée, ne sont plus les réactions majoritaires et les réactions de propagation diminuent alors l'énergie d'activation apparente.

La vitesse de conversion du CH₄ peut donc être formalisée, seulement pour les conditions expérimentales rappelées tableau 32 et le réacteur PEGASE, telle que :

$$r = (4,7.10^7 \exp \frac{-211000}{RT}) P_{CH_4}^{1,48} P_{H_2}^{-0,91} P_{H_2O}^{-0,11}$$

Tableau 32. Gamme de validité de la loi de vitesse

Temps de séjour t _s (s)	Température T (°C)	Fraction volumique de CH ₄ alimenté (%vol.)	Fraction volumique de H ₂ O alimenté (%vol.)	Fraction volumique de H ₂ alimenté (%vol.)	Fraction volumique de CO alimenté (%vol.)	Fraction volumique de CO ₂ alimenté (%vol.)
1,3-2-4	1000-1400	7-14	15-25-30	16-32	19	14

La figure 76 compare les logarithmes des vitesses moyennes calculées avec le modèle global aux logarithmes des vitesses moyennes « réelles », déterminées avec les points expérimentaux.

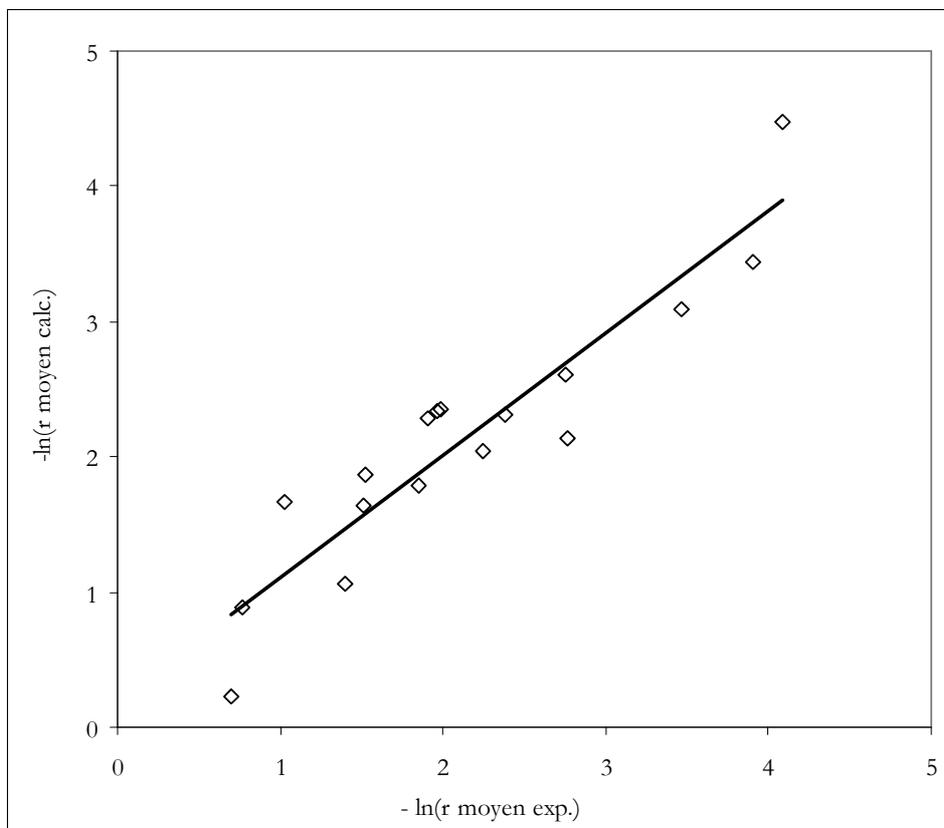


Figure 76. Comparaison des logarithmes des vitesses moyennes calculées avec le modèle global aux logarithmes des vitesses moyennes expérimentales

La dispersion homogène des points autour de la droite de régression montre que cette modélisation peut être considérée comme correcte sur l'ensemble de nos essais.

7. Modélisation radicalaire de la conversion du CH₄

Cette partie a été réalisée avec la collaboration de Pierre Alexandre Glaude, Chargé de Recherche CNRS au DCPR (Département de Chimie Physique de la Réaction, Nancy).

7.1. Introduction et présentation des modèles utilisés

Le modèle cinétique global présenté souffre de nombreuses insuffisances : il n'est valable que pour les conditions expérimentées et ne décrit pas la réalité chimique des réactions mises en jeu. Pour ces raisons, des modèles radicalaires (ou élémentaires) sont développés. L'intérêt d'un modèle radicalaire est qu'il décrit les réactions au niveau moléculaire. Il sera donc vrai pour toute condition expérimentale et pour tout réacteur.

Nos points expérimentaux ont été obtenus sur un pilote où les imprécisions sur l'écoulement et l'isothermicité du gaz ne nous permettent pas de déterminer des constantes de vitesses élémentaires. Ces incertitudes sur « la physique » du réacteur interdisent toute modification des cinétiques chimiques des réactions radicalaires.

Dans cette partie, l'objectif n'est donc pas de générer un nouveau mécanisme cinétique radicalaire en adaptant les constantes cinétiques par rapport à nos points expérimentaux mais d'identifier les réactions les plus importantes, les plus sensibles, en comparant entre-eux des mécanismes validés principalement dans des conditions d'oxydation du CH₄.

Trois modèles radicalaires ont été utilisés et comparés : « DCPR », « Konnov » et « GRImech3.0 ». Ces trois modèles sont évalués et comparés d'un point de vue quantitatif relatif (i.e. prédiction de l'effet d'un paramètre) et non d'un point de vue quantitatif absolu, compte-tenu des incertitudes sur le réacteur.

Le modèle « DCPR » version Gueniche (2006) a été développé par le DCPR (Fournet, 1999, Belmekki, 2002, Gueniche, 2006) et validé pour des expériences d'oxydation de CH₄ et de C₂H₆ en réacteur parfaitement agité (Barbé, 1995), d'oxydation en flamme laminaire de CH₄, C₂H₂, 1,3-butadiène (Fournet, 1999), en tube à onde de choc pour C₂H₂, propyne, allène et 1,3-butadiène (Fournet, 1999), 1-butyne et 2-butyne (Belmekki, 2002) et pour l'oxydation du CH₄ en flamme enrichie en composés jusqu'au C₄ (Gueniche, 2006). Il intègre 116 composés et 811 réactions radicalaires. Il se différencie des deux autres mécanismes par sa validation sur la formation et l'oxydation de composés du CH₄, C₂H₆ et de composés insaturés en C₃-C₄ jusqu'au benzène. Il prévoit donc bien l'évolution des précurseurs de suies (cf. paragraphe III.7.6.).

Le modèle « Konnov » version 0.5 a été développé par Alexander Konnov (Konnov, 2003). C'est un mécanisme détaillé pour l'oxydation des composés hydrocarbonés légers, du CH₄ au C₃, et des composés azotés plus légers que le N₂H₄. Il intègre 127 composés et 1213 réactions. Les principales sources de ce modèle sont les travaux de Borisov et al. (1982, 1990) revus avec les recommandations de Baulch et al. (1994). Les données thermodynamiques sont tirées de la base de Burcat & Mc Bride (1997). Le mécanisme de Konnov a été validé sur des expériences en tubes à ondes de chocs pour l'oxydation de H₂, CO et pour des composés azotés et sur des essais de flammes pour l'oxydation des composés hydrocarbonés de CH₄ à C₃H₈ (cf. références in Konnov, 2003). Il a été notamment validé pour l'oxydation en flamme laminaire du CH₄ dans l'air de 1 à 10atm.

Le modèle Konnov est le plus systématique de ces 3 modèles car il contient toutes les espèces jusqu'au C₃.

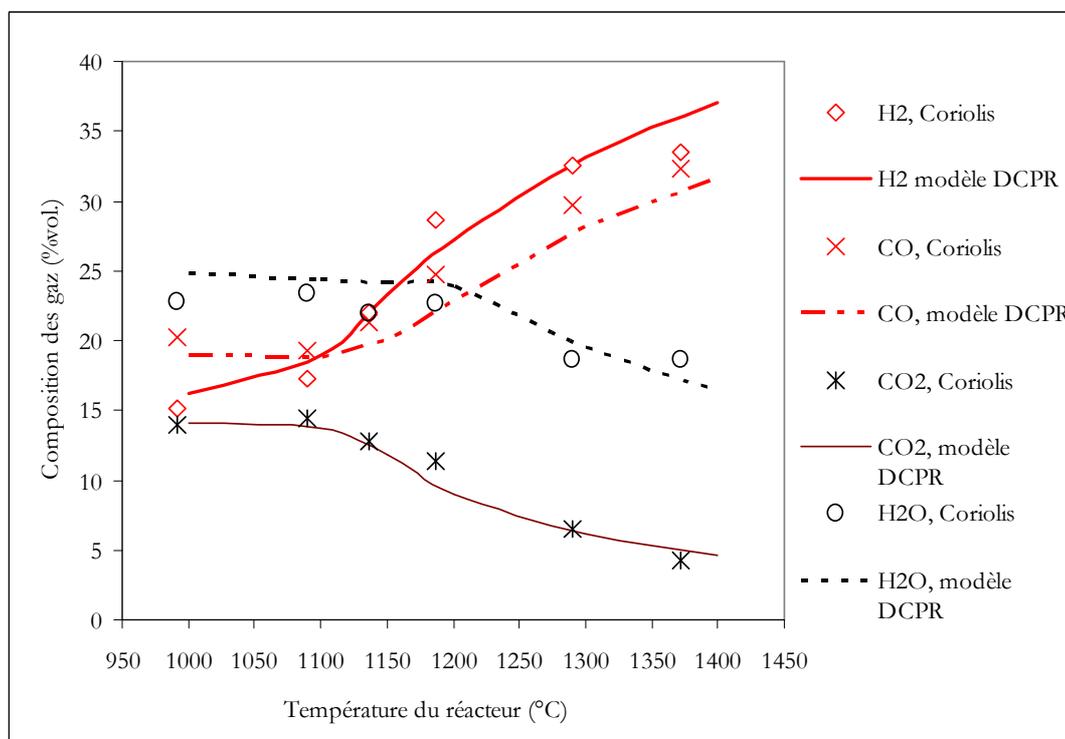
Le modèle « GRIMech » version 3.0 est un modèle principalement développé par le Gas Research Institute (Smith et al.) pour l'oxydation du CH_4 du gaz naturel avec un complément sur l'oxydation des C_2 et du propane, en tant que composés minoritaires présents dans le gaz naturel, et sur la formation des NO_x . Il prend en compte 52 composés et 325 réactions radicalaires. Il a été optimisé pour l'oxydation du gaz naturel sur une large gamme de conditions de 1000 à 2500K et de 0,013 à 10 atm. et pour des richesses de 0,1 à 5, en tubes à ondes de chocs et pour des expériences de flammes (cf. références in Smith et al.). Le modèle GRIMech ne contient pas de C_3+ (hors propane) et ne prévoit donc pas de grossissement.

7.2. Comparaison modèles/expériences

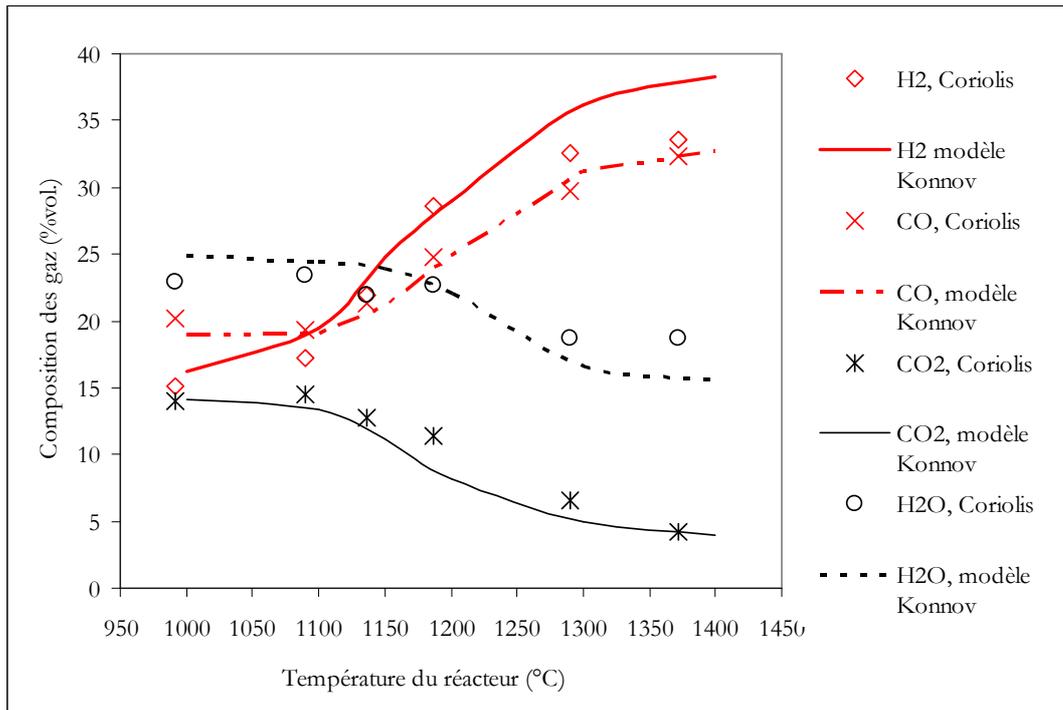
Le pilote est assimilé à un réacteur piston idéal isotherme. Les expériences ont été modélisées en système fermé en utilisant le module SENKIN de Chemkin II (Kee, 1993), qui permet de calculer l'évolution de la composition des gaz le long d'un réacteur piston en fonction du temps de séjour.

7.2.1. Modélisations de la composition des gaz

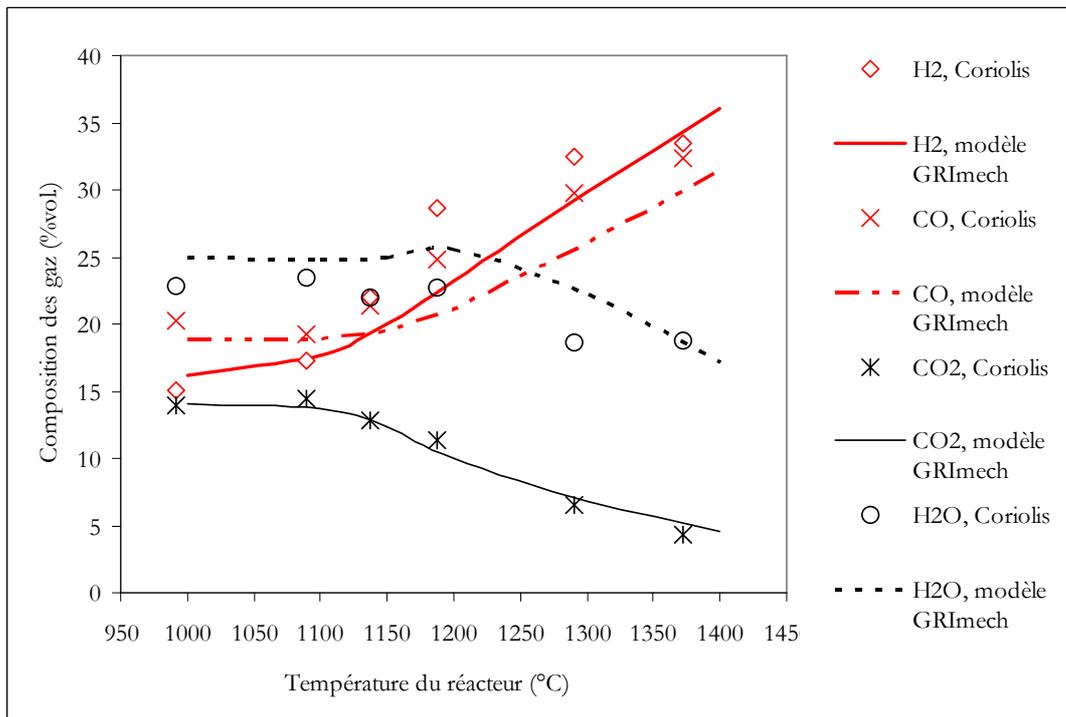
Les figures 77 a, b, c, présentent les résultats de modélisation de la composition des gaz, hors CH_4 , des 3 modèles DCPR, Konnov et GRIMech pour une fraction volumique de CH_4 d'alimentation du réacteur de 14%vol. Les points expérimentaux ont déjà été présentés paragraphe III.3. Le temps de séjour est de 2s et la composition des gaz à l'entrée du réacteur est : $\text{H}_2\text{O}/25\%$, $\text{CO}/19\%$, $\text{H}_2/16\%$, $\text{CO}_2/14\%$, $\text{CH}_4/14\%$ vol., Ar et N_2 QS. La pression totale est de 1,3atm.



(a) Modèle DCPR



(b) Modèle Konnov



(c) Modèle GRI mech

Figure 77. Modélisation radicalaire de la composition des gaz en fonction de la température du réacteur, $t_s=2s$, $H_2O/25\%$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/14\%$, Ar et N_2 QS

Les trois modèles reproduisent assez bien les résultats expérimentaux.

Le modèle DCPR prévoit relativement bien l'évolution de la teneur en CO_2 , CO , H_2 et H_2O hormis à $1400^\circ C$ où la production de H_2 et la consommation de H_2O sont légèrement sur-estimées.

Le modèle Konnov sur-estime encore plus que le modèle DCPR la production de H₂ et la consommation de H₂O à partir de 1300°C. Il sur-estime aussi légèrement la consommation de CO₂ entre 1100 et 1300°C.

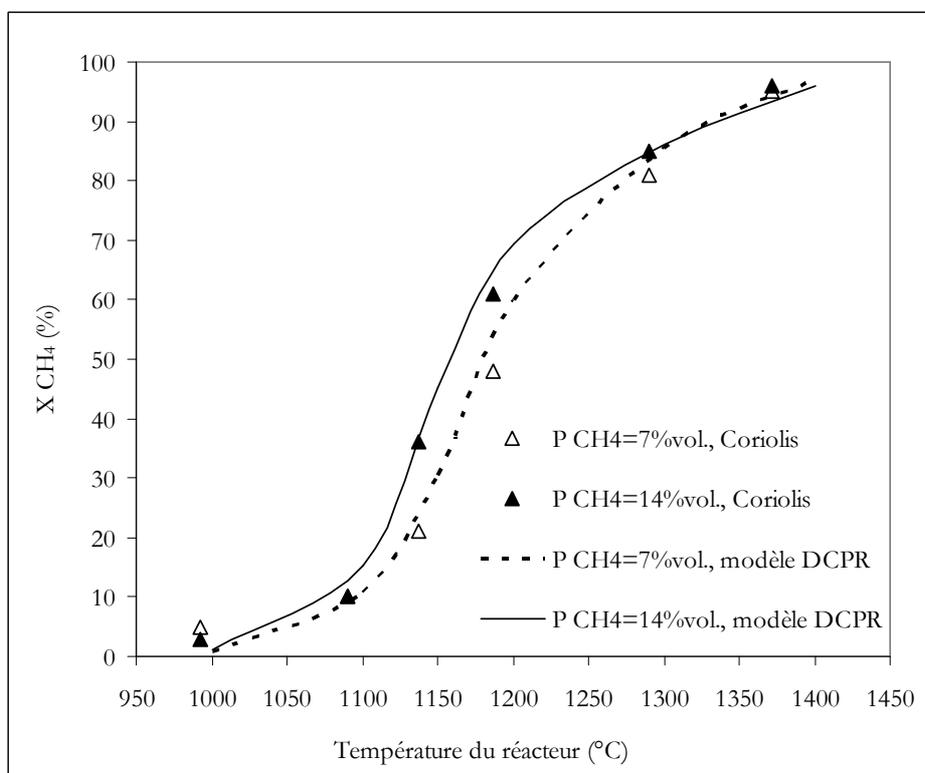
Le modèle GRI mech sous-estime la production de H₂ et de CO et la consommation de H₂O pour les températures comprises entre 1100 et 1300°C.

Tous les modèles prévoient un début de consommation de H₂O à environ 1200°C à des températures supérieures à celles de la consommation de CO₂ qui débute à environ 1100°C.

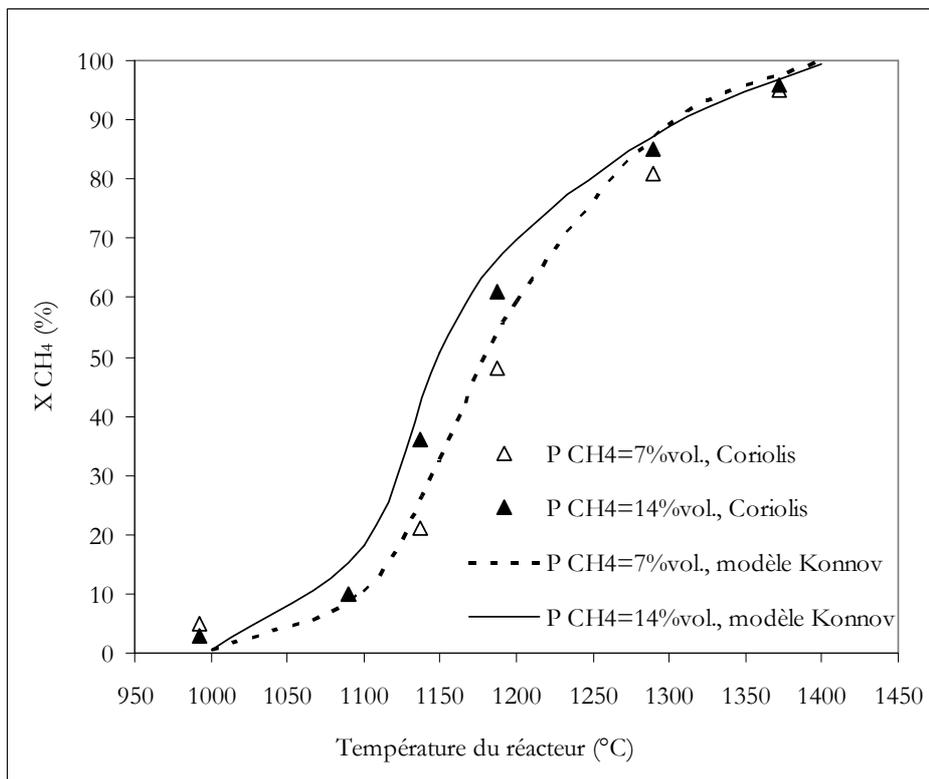
Nous montrerons à la suite de ce rapport les raisons de ces différences entre modèles. Or, comme nous l'avons déjà évoqué, on ne peut pas affirmer que les modèles soient décalés par rapport à « la réalité chimique » des expériences car on ne maîtrise pas suffisamment les paramètres « physiques », i.e. la température et l'écoulement des gaz au sein du pilote.

7.2.2. Modélisations du taux de conversion du CH₄

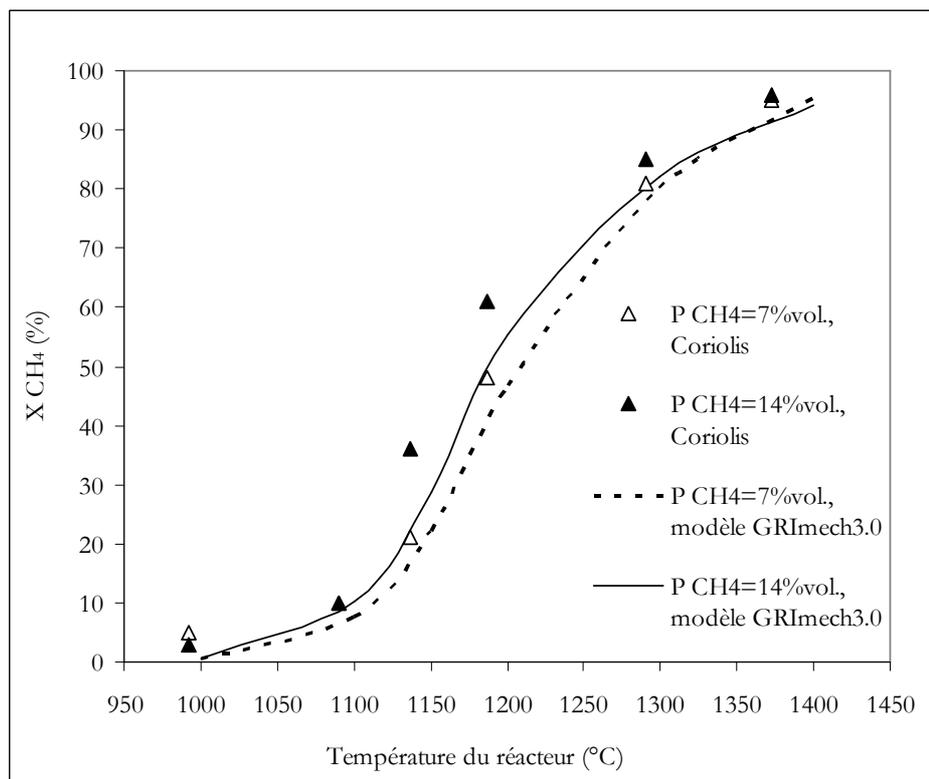
Les figures 78 (a), (b) et (c) décrivent l'évolution du taux de conversion du CH₄, en fonction de sa pression partielle initiale et de la température du réacteur, modélisée respectivement avec les modèles DCPR, Konnov et GRI mech. Le temps de séjour des gaz est de 2s et la composition des gaz à l'entrée du réacteur est telle que : H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar et N₂ QS.



(a)



(b)



(c)

Figure 78. Modélisation radicalaire du taux de conversion du CH₄ en fonction de sa pression partielle et de la température du réacteur, t_s=2s, H₂O/25%, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, Ar et N₂ QS

Les mécanismes DCPR (figure 78, a) et Konnov (78, b) sont très proches et prévoient très bien le taux de conversion du CH_4 . Ils surestiment légèrement le taux de conversion du CH_4 avec un décalage équivalent à 10°C .

Le mécanisme GRIMech sous-estime le taux de conversion du CH_4 avec un décalage de 10°C pour une fraction volumique de 7%vol. et de 25°C pour une fraction volumique de 14%vol. C'est le modèle qui rend le moins compte de l'effet de la pression partielle de CH_4 .

7.2.3. Modélisations de l'effet des pressions partielles de H_2 et H_2O et du temps de séjour sur la conversion du CH_4

Les figures 79 et 80 présentent les résultats de modélisation du taux de conversion du CH_4 , à 1187°C , en fonction de la pression partielle de H_2O , pour un temps de séjour de 2s, et en fonction du temps de séjour à 1187°C pour la composition $\text{H}_2\text{O}/25\%$, $\text{CO}/19\%$, $\text{H}_2/16\%$, $\text{CO}_2/14\%$, $\text{CH}_4/7\%$, Ar et N_2 QS.

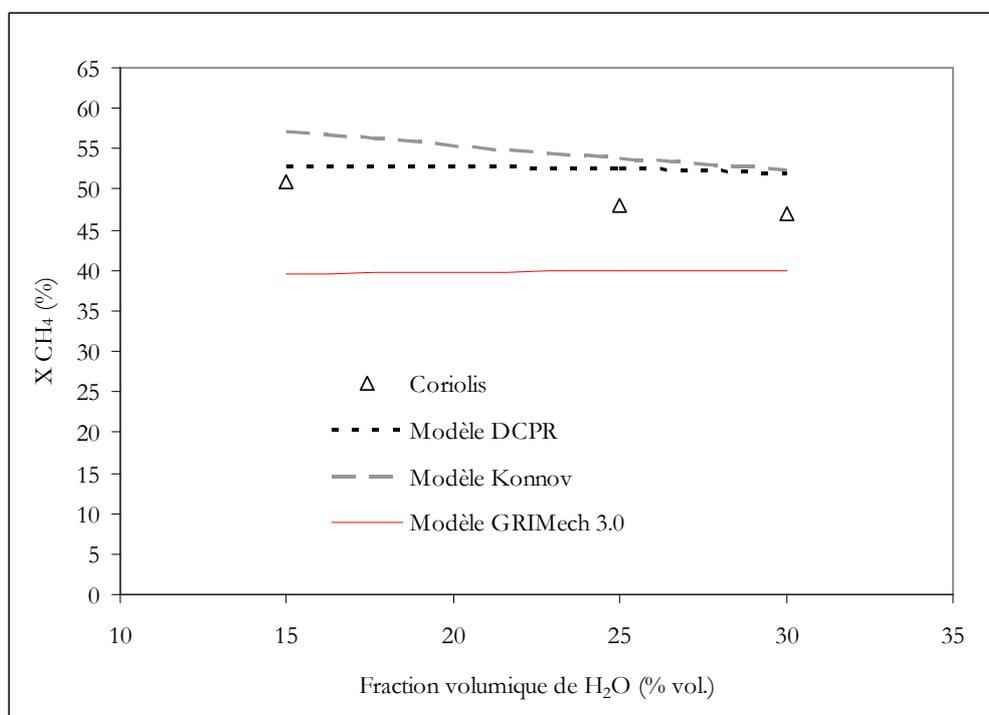


Figure 79. Modélisation de l'effet de la pression partielle de H_2O sur le taux de conversion de CH_4 , $t_s = 2\text{s}$, 1187°C , $\text{CO}/19\%$, $\text{H}_2/16\%$, $\text{CO}_2/14\%$, $\text{CH}_4/7\%$, Ar et N_2 QS

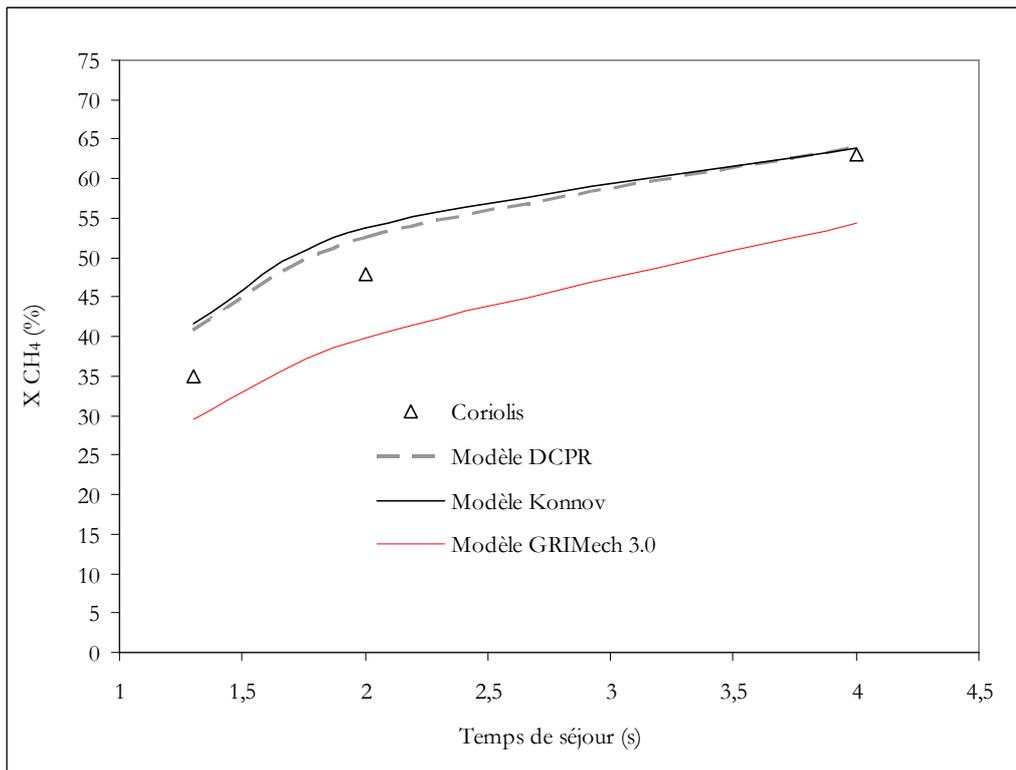


Figure 80. Modélisation de l'effet du temps de séjour des gaz sur le taux de conversion de CH_4 , 1187°C , $\text{CO}/19\%$, $\text{H}_2/16\%$, $\text{CO}_2/14\%$, $\text{CH}_4/7\%$, $\text{H}_2\text{O}/25\%$, Ar et N_2 QS

Le modèle Konnov est le seul modèle qui prévoit la très légère inhibition par H_2O pour la conversion du CH_4 à la température étudiée.

Les 3 modèles reproduisent bien l'effet du temps de séjour sur le taux de conversion du CH_4 (figure 80), mais avec une légère sur-estimation de la conversion d'environ 5% pour les modèles Konnov et DCPR pour des temps de séjour de 1,3 et 2s. Le modèle GRIMech sous-estime d'environ 10% le taux de conversion du CH_4 pour tous les temps de séjour et pressions partielles de H_2O étudiés.

La figure 81 présente les résultats de modélisation du taux de conversion du CH_4 en fonction de la pression partielle de H_2 , pour un temps de séjour de 2s, à 1187°C , et pour la composition d'entrée $\text{H}_2\text{O}/15\%$, $\text{CO}/19\%$, $\text{CO}_2/14\%$, $\text{CH}_4/7\%$, Ar et N_2 QS.

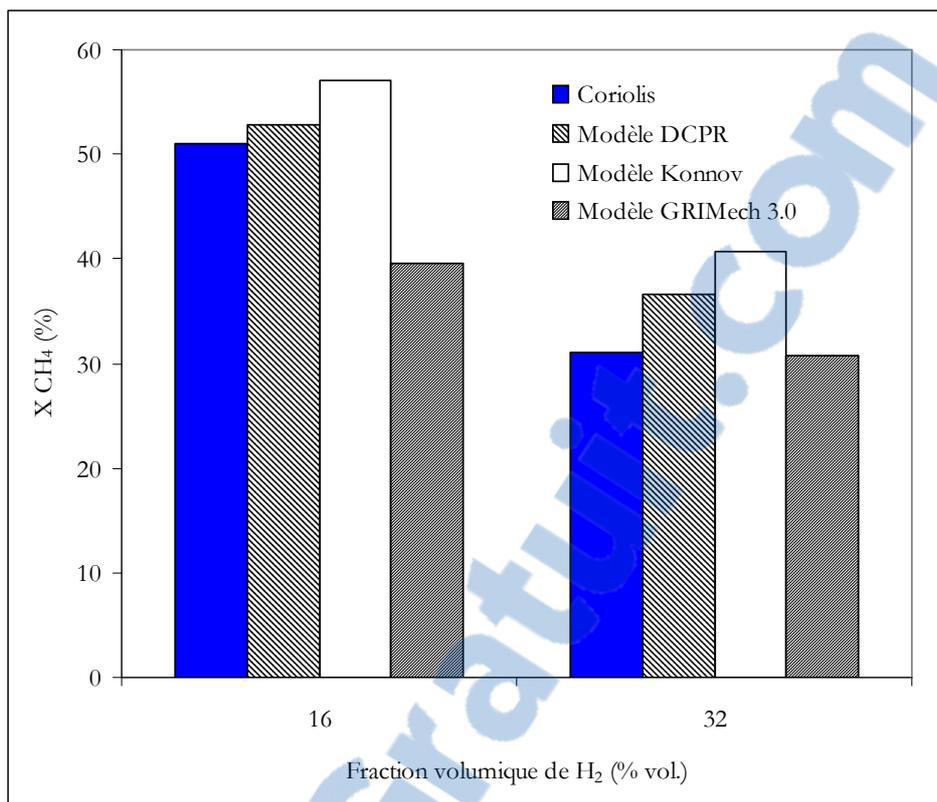


Figure 81. Modélisation de l'effet de la pression partielle de H₂ sur le taux de conversion de CH₄, 1187°C, t₃=2s, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/15%, Ar et N₂ QS

Les modèles DCPR et Konnov prévoient assez bien l'effet inhibiteur de H₂ mais avec une sur-estimation du taux de conversion de l'ordre de 5% pour la plus forte pression partielle de H₂. Le modèle GRIMech sous-estime la conversion du CH₄ de l'ordre de 10% pour une fraction volumique de H₂ de 16%vol. mais prévoit très bien le taux de conversion du CH₄ pour une fraction volumique de H₂ de 32%vol. C'est le modèle qui rend le moins compte de l'effet inhibiteur de H₂.

Globalement, les trois modèles représentent bien qualitativement l'ensemble des observations.

Les modèles DCPR et Konnov rendent mieux compte que le modèle GRIMech de l'effet inhibiteur de H₂ sur le taux de conversion du CH₄.

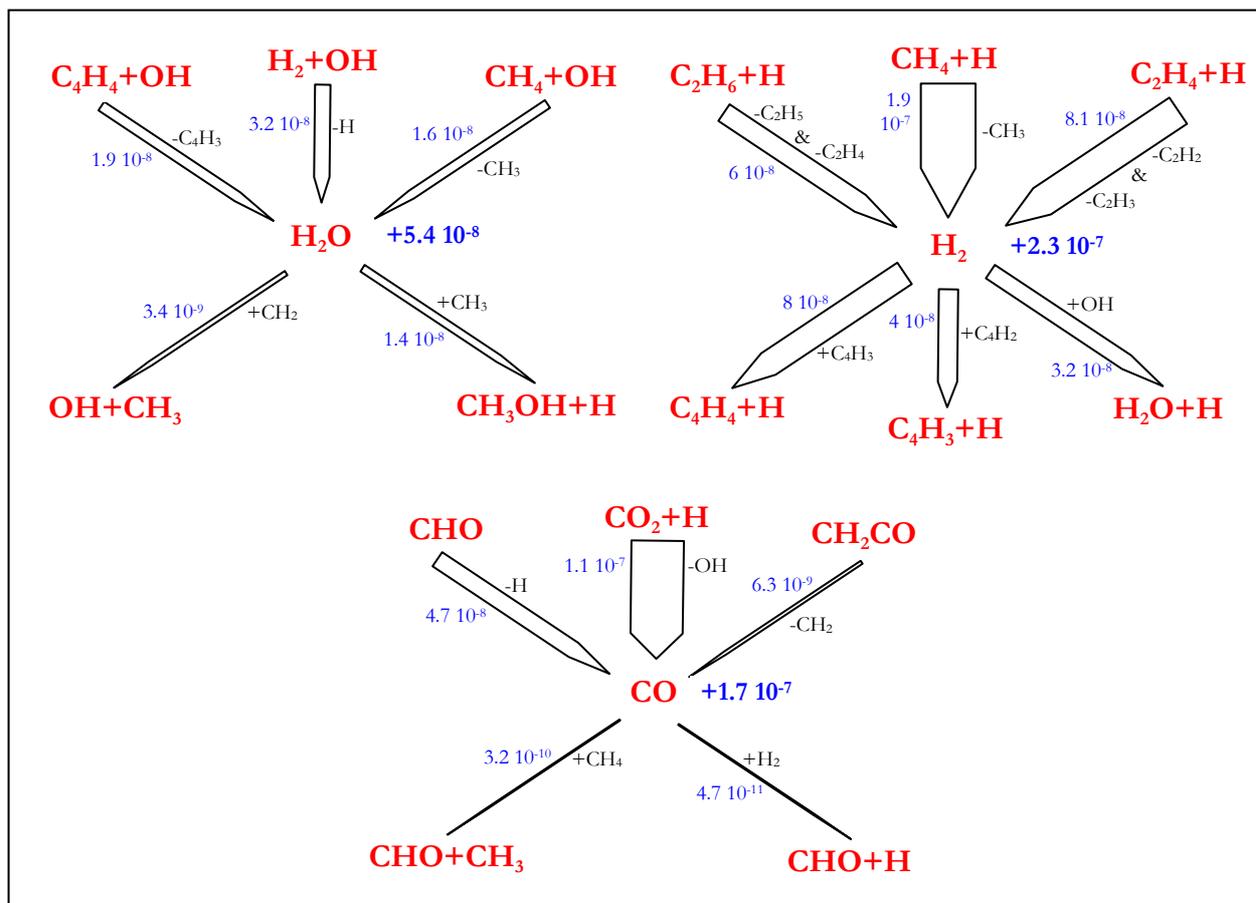


Figure 83. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H_2O , H_2 et CO , modèle DCPR, $1200^\circ C$, $t_s = 1,1s$, $H_2/16\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2 QS

Le modèle DCPR envisage principalement l'arrachement d'un radical H du CH_4 par un autre radical H suivant la réaction : $CH_4 + H = CH_3 + H_2$. Lorsque la concentration en radicaux H devient suffisante, cette réaction est plus facile que celle d'amorçage : $CH_4 = CH_3 + H$, car elle est globalement athermique. L'énergie de rupture de la liaison C-H de 440 kJ/mol est globalement fournie par l'énergie de la liaison H-H de 436 kJ/mol .

Seulement 1/10 du CH_4 serait directement oxydé par des radicaux OH. Les radicaux CH_3 produisent principalement de l'éthane (C_2H_6) qui se déshydrogène en éthylène (C_2H_4) puis en acétylène (C_2H_2). C_2H_4 et C_2H_2 sont relativement lentement oxydés par les radicaux OH et sont principalement utilisés pour une propagation en C_2 et en C_4 . La conversion du carbone en CO a principalement lieu via des réactions des radicaux OH sur C_2H_4 et de H_2O sur CH_3 . Le benzène, précurseur de suies, est principalement formé par le C_2H_2 via le C_3H_3 .

H_2O est principalement produite par la réaction $H_2 + OH = H_2O + H$ et est très peu consommée d'après le mécanisme DCPR (figure 83). H_2 est principalement produit par $CH_4 + H$ et par déshydrogénation des C_2 . Il serait consommé par les réactions de propagations en C_4 . CO et OH sont principalement produits par la réaction $CO_2 + H = CO + OH$ et seraient donc relativement indépendants de H_2O dans nos conditions de forte teneur en CO_2 .

7.3.2. Analyse de vitesses du modèle Konnov

Les figures 84 et 85 présentent les analyses de vitesses réalisées avec le modèle Konnov. Les réactions sensibles sont aussi présentées sur la figure 84 et seront discutées paragraphe III.7.5.

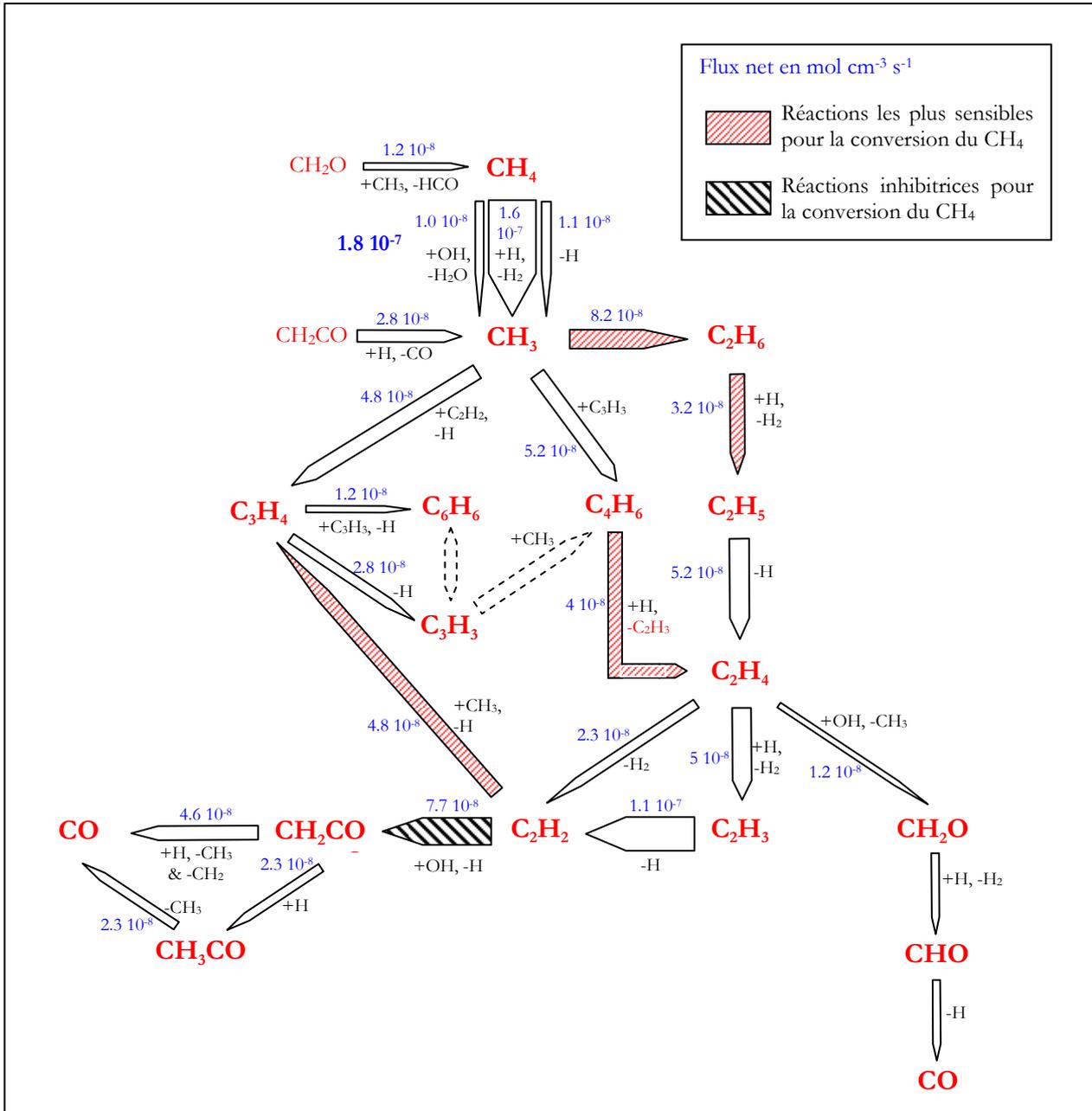


Figure 84. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH₄, modèle Konnov, 1200°C, t_s=1,1s
H₂/16%, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS

Le mécanisme Konnov fait principalement intervenir dans un premier temps la réaction d'arrachement d'un H du CH₄ par un autre radical H, comme pour le modèle DCPR. Le CH₃ produit ensuite directement des C₃ et C₄, par réaction avec des espèces en C₂ et C₃, mais aussi du C₂H₆. C₂H₆ et C₄H₆ vont alors produire du C₂H₂ qui sera en grande partie oxydé en CO. Une boucle de propagation tourne du C₄H₆ aux C₂ puis au C₃H₄.

H₂O se montre très peu réactive (figure 85), comme pour le modèle DCPR. H₂ est beaucoup accumulé et produit par les CH₄ et C₂. Il est très peu consommé par les réactions de propagation. CO est principalement produit par CO₂+H mais aussi par CHO et CH₂CO.

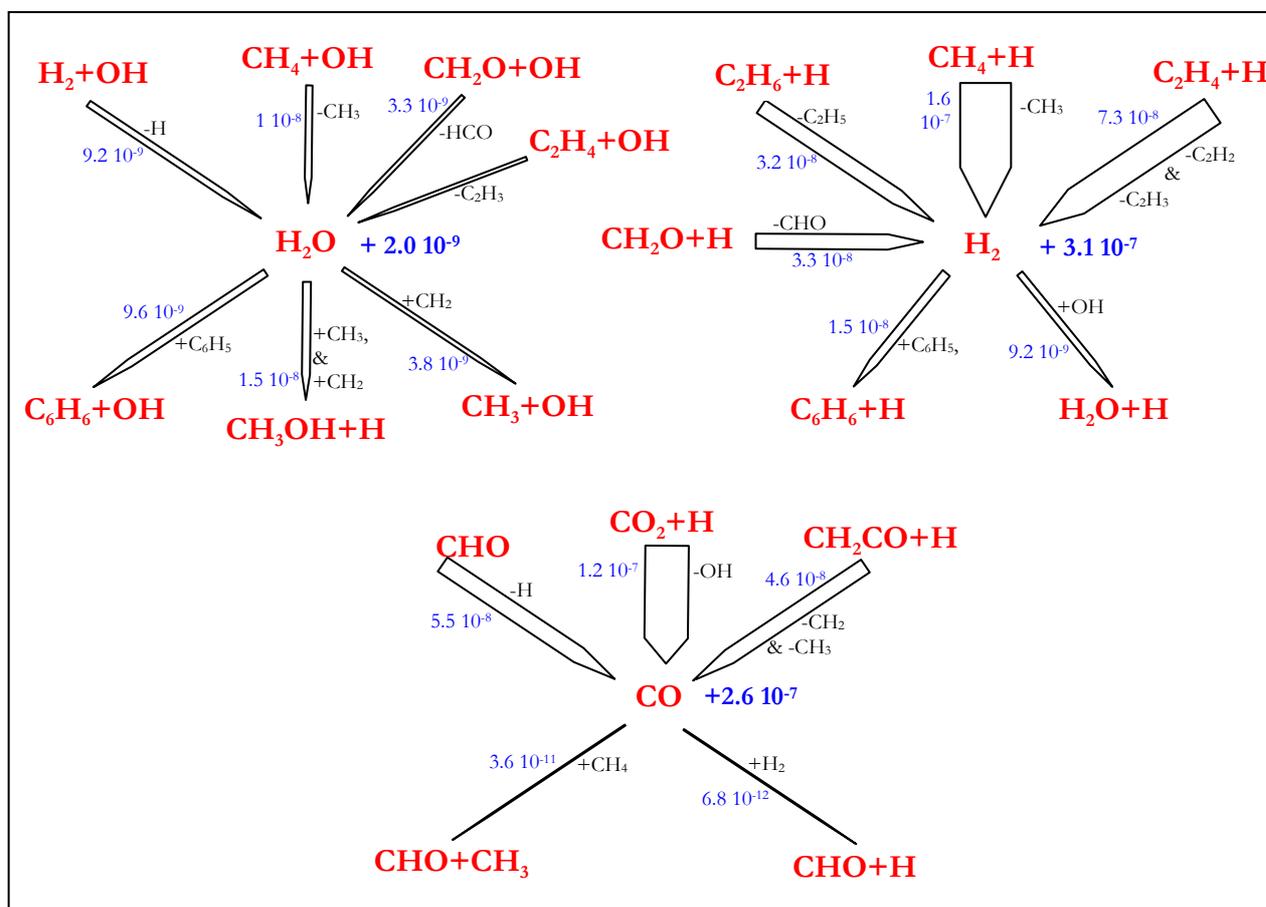
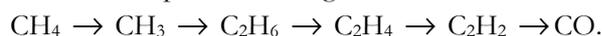


Figure 85. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H₂O, H₂ et CO, modèle Konnov, 1200°C, t_s=1,1s
H₂/16%, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS

7.3.3. Analyse de vitesses du modèle GRI mech

Les analyses de vitesses du modèles GRI mech sont présentées figures 86 et 87.

A ce niveau de la conversion du CH₄ (~30%), l'amorçage par CH₄=CH₃+H joue encore un rôle dans le modèle GRI mech. CH₄ est aussi décomposé par arrachement d'un H par un autre radical H. La propagation dans GRI mech est globalement plus simple que pour les autres mécanismes. Elle suit le schéma presque linéaire, avec peu de bouclage :



GRI mech ne prévoit pas de grossissement à partir des C₂ car il n'intègre pas de composés supérieurs au C₂ hormis C₃H₈ et C₃H₇. Il y a donc une forte accumulation de C₂H₂.

L'oxydation exclusivement de C₂H₂ produit peu de CO et beaucoup moins que la réaction CO₂+H=CO+OH. H₂O est encore peu réactive et principalement produite par H₂+OH=H₂O+H. H₂ est produit par CH₄+H et déshydrogénation des C₂. Il est consommé par H₂+OH.

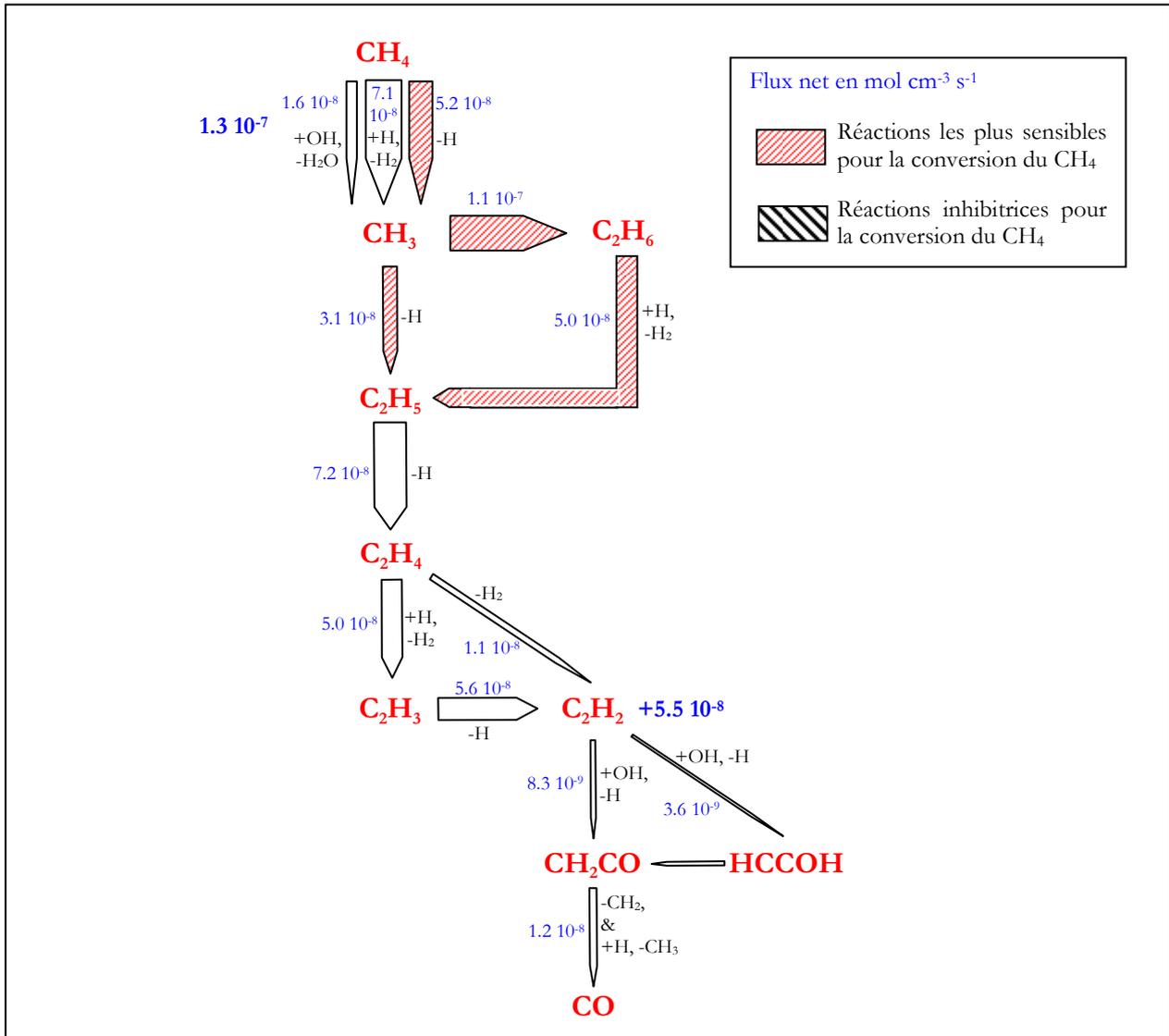


Figure 86. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH₄, modèle GRI_{mech}, 1200°C, t_s=1,1s
 H₂/16%, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS

7.4. Comparaison des mécanismes possibles de conversion du CH₄

7.4.1. Amorçage

La réaction d'amorçage est pour tous les modèles la réaction $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$. Or, cette réaction n'apparaît que dans l'analyse de vitesses de GRI_{mech} du fait d'une réactivité plus faible (moins de radicaux et donc moins de propagation). La conversion du CH₄ à 1200°C et à 1,1s de temps de séjour est déjà très avancée (~30%) et beaucoup de radicaux, notamment H, sont déjà générés. Cette réaction d'amorçage n'apparaît pas dans les analyses de vitesses des deux autres modèles car les réactions de propagation représentent alors une part beaucoup plus importante, en terme de flux, à ce niveau de conversion du CH₄ et de concentration en radicaux H.

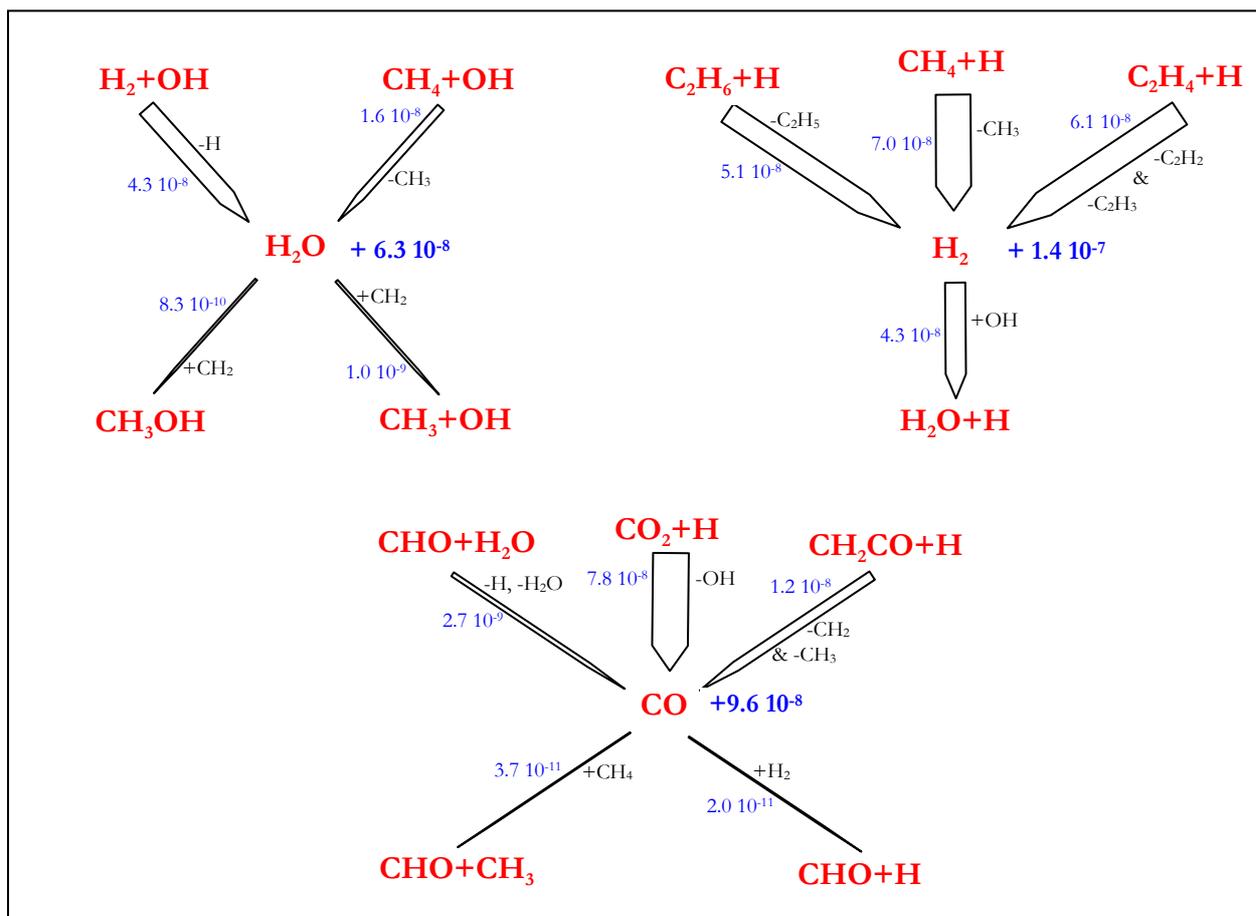


Figure 87. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H_2O , H_2 et CO , modèle GRI_{mech}, 1200°C, $t_s=1,1s$
 $H_2/16\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2 QS

7.4.2. Propagation

Dans tous les modèles, la propagation passe d'abord par CH_3 puis C_2H_5/C_2H_6 puis C_2H_4 . La propagation est ensuite différente en fonction des modèles.

Le modèle DCPR fait principalement intervenir des C_2 et C_4 pour les réactions de propagation. La conversion ultérieure des C_4 en C_2 est sans doute peu réaliste et plus douteux en terme de voies réactionnelles. Cependant, les réactions de propagation ont une importance limitée vis à vis de la cinétique de conversion du CH_4 , malgré leur flux important. Ce sont des réactions peu sensibles comme le montre l'analyse de sensibilité (remplissage des flèches sur la figure 82).

La propagation a plutôt lieu dans le modèle Konnov par l'intermédiaire de radicaux en C_3 , vs. DCPR plutôt en C_4 , ce qui est aussi peu réaliste.

Le modèle GRI_{mech} ne fait pas intervenir de grossissement mais seulement une propagation en C_2 avec accumulation de C_2H_2 ($+5.5 \cdot 10^{-8}$), ce qui est peu réaliste compte-tenu de la formation de suies observées expérimentalement et de la réactivité de cette espèce par addition de radicaux sur la triple liaison $C \equiv C$.

Dans tous les mécanismes, les réactions de propagations $CO_2 + H = CO + OH$ et $H_2 + OH = H_2O + H$ ont des flux relativement importants, sauf la dernière réaction dans le modèle Konnov. Nous montrerons par la suite (paragraphe III.7.4.5.) qu'elles sont importantes car elles consomment ou libèrent les radicaux OH,

nécessaires pour l'oxydation des C_2 , et les radicaux H, radicaux très réactifs notamment pour l'arrachement d'un H du CH_4 .

7.4.3. Oxydation

On définit ici une « oxydation » comme une réaction d'un radical OH sur un composé carboné formant une première liaison C-O.

Dans le modèle DCPR, l'oxydation est principalement réalisée par addition de radicaux OH sur les doubles liaisons insaturés de C_2H_4 ($2.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) et de C_2H_2 ($7.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Seulement environ 30% de l'oxydation a lieu directement sur les radicaux CH_3 ($1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), d'où la formation de suies par grossissement des C_2 formés et non oxydés.

L'accumulation de C_2H_2 dans GRImech, du fait de la non prise en compte du grossissement, est aussi la conséquence d'une trop faible oxydation.

L'oxydation principalement par addition de radicaux OH à H_2 et CH_4 conduit à une plus forte production de H_2O dans GRImech ($+6.3 \cdot 10^{-8}$) que pour les autres mécanismes mais à une plus faible production de CO ($+9.6 \cdot 10^{-8}$) du fait de la moindre oxydation des C_2 en CHO (DCPR) et CH_3CO (Konnov). GRImech n'envisage pas d'oxydation directe par H_2O de CH_3 contrairement au mécanisme DCPR, ce qui favorise la formation de C_2H_2 .

L'oxydation est plus importante dans le modèle Konnov (CO $+2.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $H_2O +2.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) que dans le modèle DCPR (CO $+1.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $H_2O +5.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) et que pour GRImech et produit plus de CO.

Le modèle Konnov fait intervenir une plus forte oxydation de C_2H_2 alors que DCPR privilégie celle du C_2H_4 .

Tous les mécanismes décrivent une oxydation du carbone principalement par addition de radicaux OH à des C_2 . L'oxydation directe du carbone de CH_4 ou de CH_3 est minoritaire pour tous les mécanismes. L'oxydation par OH de la double liaison C=C serait donc plus facile que celle de CH_3 . Ce mécanisme est semblable à celui d'oxydation du benzène, via la rupture de la double liaison C=C du cycle aromatique (Gueniche et al., 2006).

7.4.4. Terminaison

Dans les trois mécanismes, les réactions d'oxydation conduisent principalement à une terminaison en CO.

Néanmoins, certaines terminaisons, notamment la formation des insaturés et de composés plus lourds, ne sont pas réalistes car aucun des mécanismes n'intègre la formation des suies, alors que des suies ont été observées expérimentalement.

Le mécanisme Konnov développe peu la décomposition du C_6H_6 qu'il envisage seulement par scission en C_3H_3 ce qui est moins réaliste que le mécanisme DCPR qui envisage du grossissement. GRImech est le moins réaliste car il envisage une accumulation de C_2H_2 .

7.4.5. Effet des pressions partielles de H₂ et H₂O

a. Effet de la pression partielle en H₂

Les analyses de vitesses des trois modèles avec une teneur volumique d'alimentation de H₂ augmentée de 16% à 32%vol. sont présentées sur les figures 88 à 93. Les réactions dont les flux nets, par rapport à celui de décomposition du CH₄, sont les plus impactées par l'augmentation de la pression partielle de H₂ sont représentées avec des flèches de plus forte épaisseur. Les vitesses, obtenues pour 32%vol. de H₂, sont alors comparées et mises en évidence par rapport aux analyses de vitesse précédemment présentées, figures 82 à 87, pour 16%vol. de H₂.

Pour les 2 modèles DCPR et Konnov, la production d'hydrogène provient de l'arrachement de H du CH₄ par un radical H à 50% et par déshydrogénation des C₂H₄ et C₂H₆. Le modèle DCPR fait intervenir une plus forte consommation de H₂ par les C₄ que les 2 autres mécanismes.

Les radicaux OH sont nécessaires à l'oxydation des C₂, voie de purge du mécanisme de propagation par bouclage entre C₄ (DCPR), C₃ (Konnov) et C₂. Or lorsque H₂ augmente, ils sont beaucoup plus réactifs vis à vis de H₂ qui « monopolise » ces radicaux alors moins disponibles pour l'oxydation des C₂.

L'effet inhibiteur de H₂ sur la conversion de CH₄ est principalement dû à la consommation de radicaux OH par H₂ dans les modèles DCPR et Konnov, comme montré par l'analyse de vitesse à pour une teneur volumique de H₂ de 32%vol.

Les radicaux OH sont consommés par H₂+OH (réaction de water gas shift déplacée) et entraîne une forte production de H₂O (presque doublée dans le modèle DCPR de 16% à 32%vol. de H₂ et multipliée par 10 dans le modèle Konnov). Dans le modèle DCPR, l'oxydation directe de CH₃ par H₂O est alors favorisée au détriment des autres réactions de consommation du CH₃ sensibles pour la conversion du méthane. Le système est alors moins réactif.

Pour autant, dans les modèles DCPR et Konnov, l'importance de la réaction C₂H₄+OH=CH₂O+CH₃ (inhibitrice dans DCPR) est augmentée, car la production de C₂H₄ est augmentée par C₂H₂+H₂=C₂H₄ lorsqu'on augmente la pression partielle de H₂.

Dans Konnov, la part de la conversion de CH₄ par amorçage CH₄=CH₃+H augmente lorsque la pression partielle de H₂ augmente car la réaction CH₄+H=CH₃+H₂ est ralentie. Il y a donc moins de propagation et la part de l'amorçage augmente. La conversion de CH₃ en C₂H₆ augmente au détriment de la conversion de CH₃ en C₃ et C₄. La conversion de C₂H₆ (+H) serait la voie la plus sensible à l'augmentation des H libérés par H₂+OH lorsqu'on augmente la pression partielle de H₂.

Les réactions de production et conversion du C₂H₆ sont sensibles vis à vis de la conversion du CH₄. Ce point pourrait expliquer l'effet légèrement moins inhibiteur de H₂ dans le modèle Konnov que pour le modèle DCPR.

Dans GRImech, la consommation de H₂ est seulement envisagée par la seule oxydation des radicaux OH. La comparaison des analyses de vitesse à pour une teneur volumique de H₂ de 16% et 32%vol. montre que les radicaux OH sont peu consommés par des voies de purge (accumulation de C₂H₂). La forte diminution de OH due à sa consommation presque exclusive par H₂ a donc peu de conséquence sur l'ensemble des cinétiques.

La baisse, moins marquée que pour les autres modèles, de la conversion du CH_4 pour une pression partielle de H_2 plus élevée peut aussi s'expliquer par une plus faible importance dans le modèle GRImech de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ par rapport à celle d'amorçage $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$ encore relativement importante. La pression partielle de H_2 n'a pas d'influence directe sur cette réaction d'amorçage.

b. Effet de la pression partielle de H_2O

Les trois modèles ont globalement la même réponse à l'augmentation de la pression de la vapeur d'eau (cf. figure 79). En effet, la conversion du CH_4 est peu sensible à la concentration de H_2O car les radicaux oxydants OH sont principalement produits à 1200°C par $\text{CO}_2 + \text{H}$ du fait de la forte concentration en CO_2 dans le gaz et sont donc relativement indépendants de la concentration en H_2O . H_2O a néanmoins un effet thermique et sert de « caloporteur » du fait de son importante capacité calorifique. H_2O homogénéise la température des gaz ce qui diminue la formation des suies.

On peut par ailleurs noter une légère inhibition, pour le modèle Konnov, de H_2O sur la conversion du CH_4 sans doute du fait du déplacement de l'équilibre de la réaction $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{OH}$ lorsque H_2O augmente, qui consomme CH_3 et concurrence la formation de C_2H_6 .

Cependant, la modélisation de la composition des gaz (paragraphe III.7.2.1. figures 77) et des analyses de vitesses à plus haute température (modèle DCPR, $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$, non présentées) ont montré que l'eau devient beaucoup plus réactive et est consommée, à partir de 1300°C et d'un temps de séjour relativement faible de $0,4\text{s}$, par les réactions : $\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{OH}$ et $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$. Pour autant, la part du reformage « direct » par $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ reste toujours faible, même à 1300°C et $0,4\text{s}$, par rapport aux voies de consommation du CH_3 en C_2 et donc de formation des C_2 .

Il faudrait donc étudier plus en détails les cinétiques des réactions faisant intervenir l'eau, notamment à des températures de l'ordre de 1300°C à l'échelle du laboratoire, mais le vapo-reformage du CH_4 en phase homogène semble toujours passer principalement par l'addition de OH sur des C_2 .

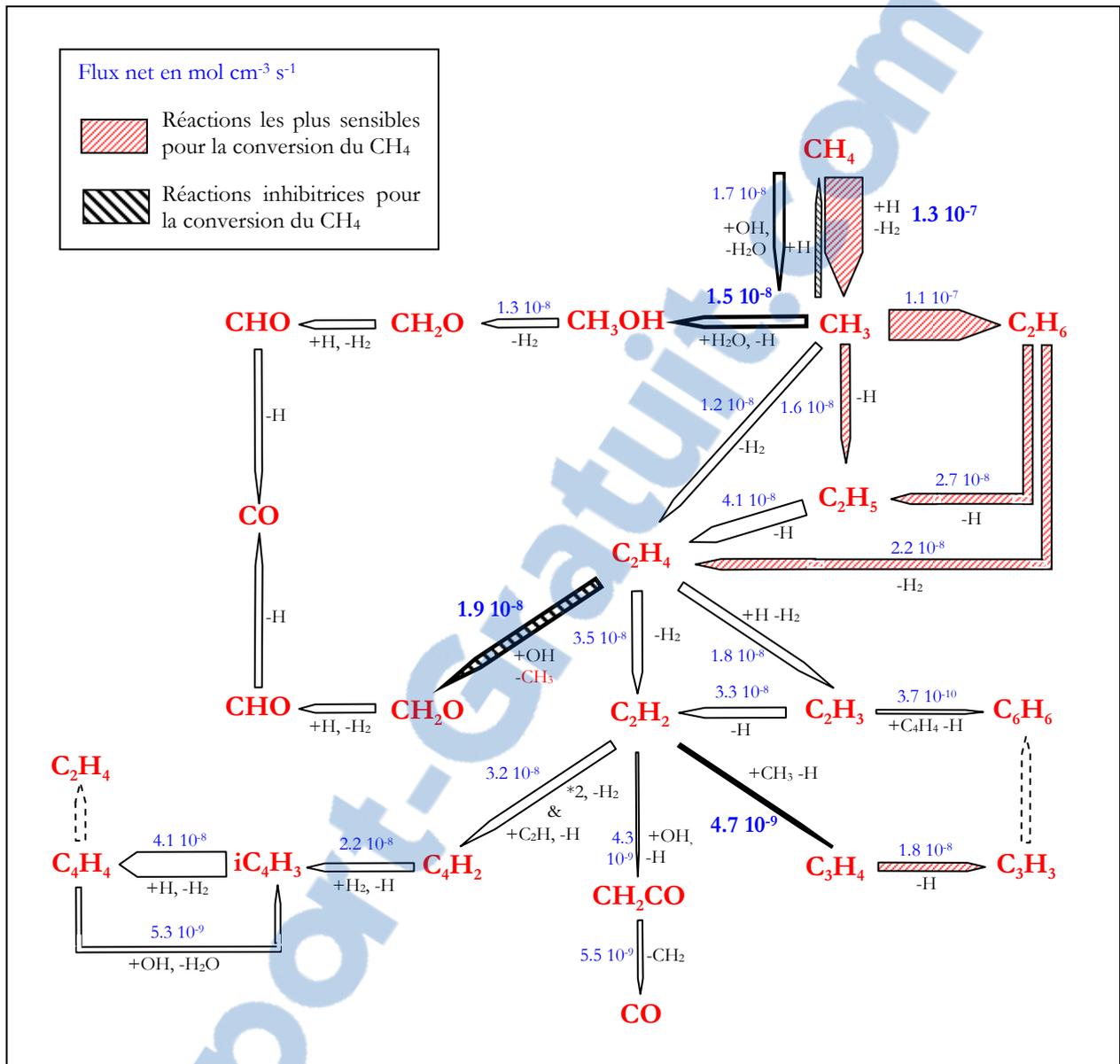


Figure 88. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH₄, modèle DCPR, 1200°C, t₃=1,1s
 H₂/32%, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS

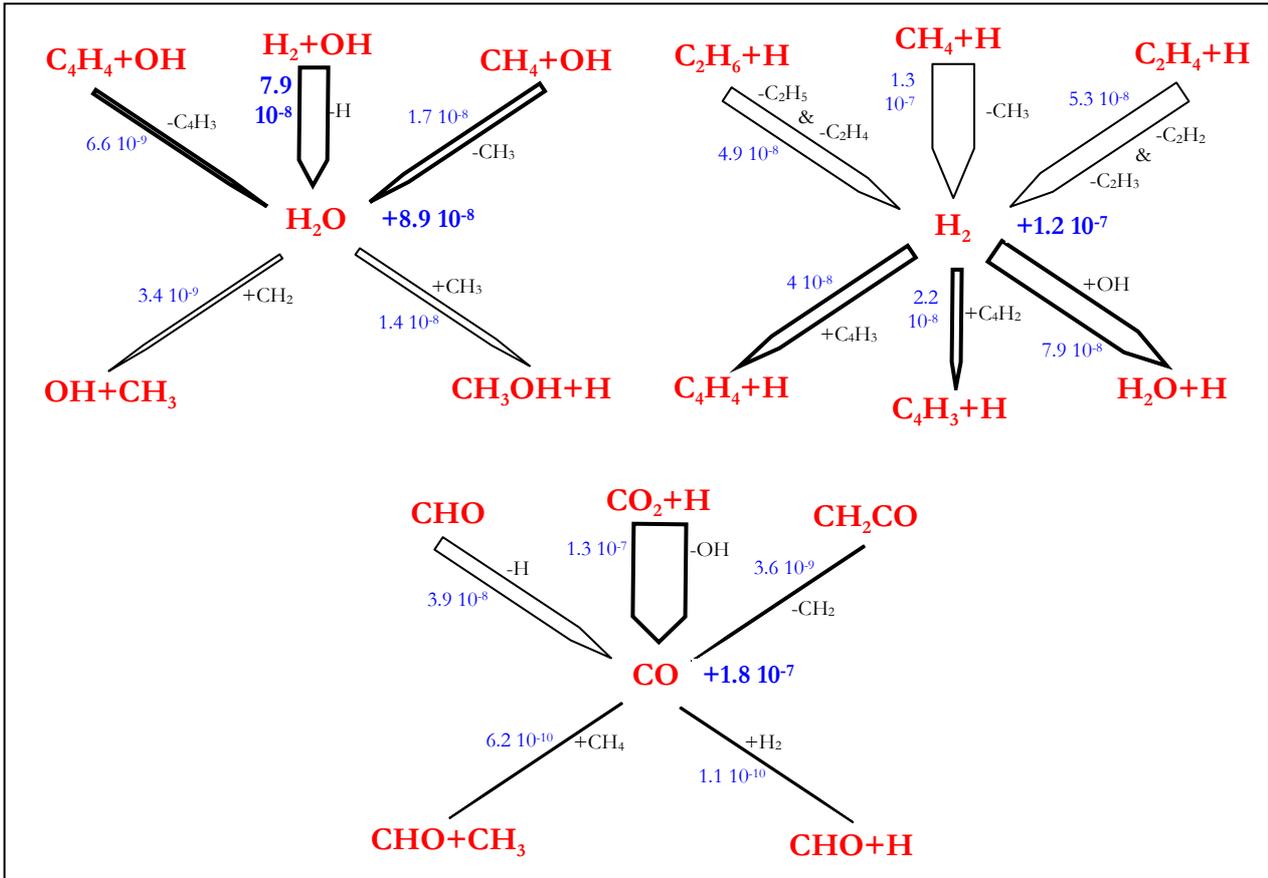


Figure 89. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H_2O , H_2 et CO , modèle DCPR, $1200^\circ C$, $t_3=1,1s$
 $H_2/32\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2_{QS}

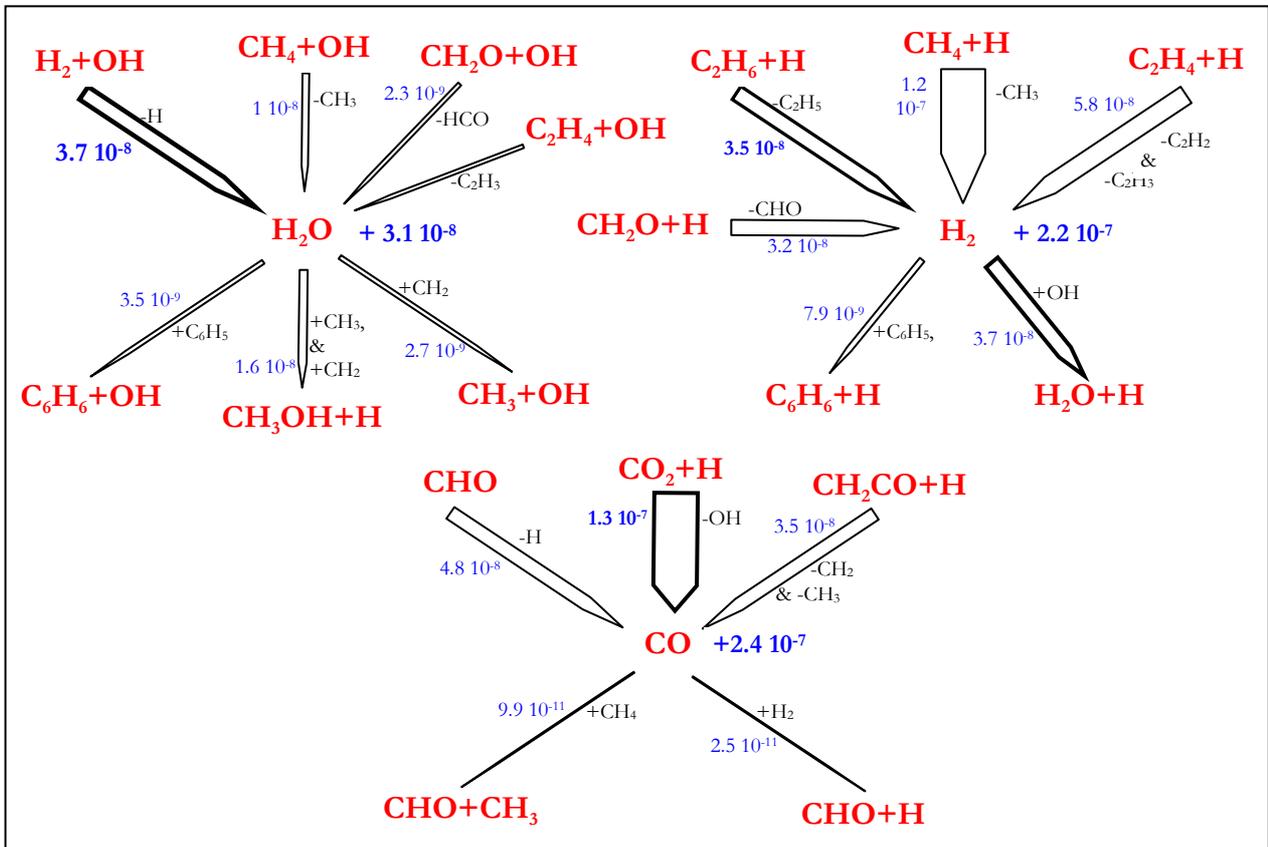
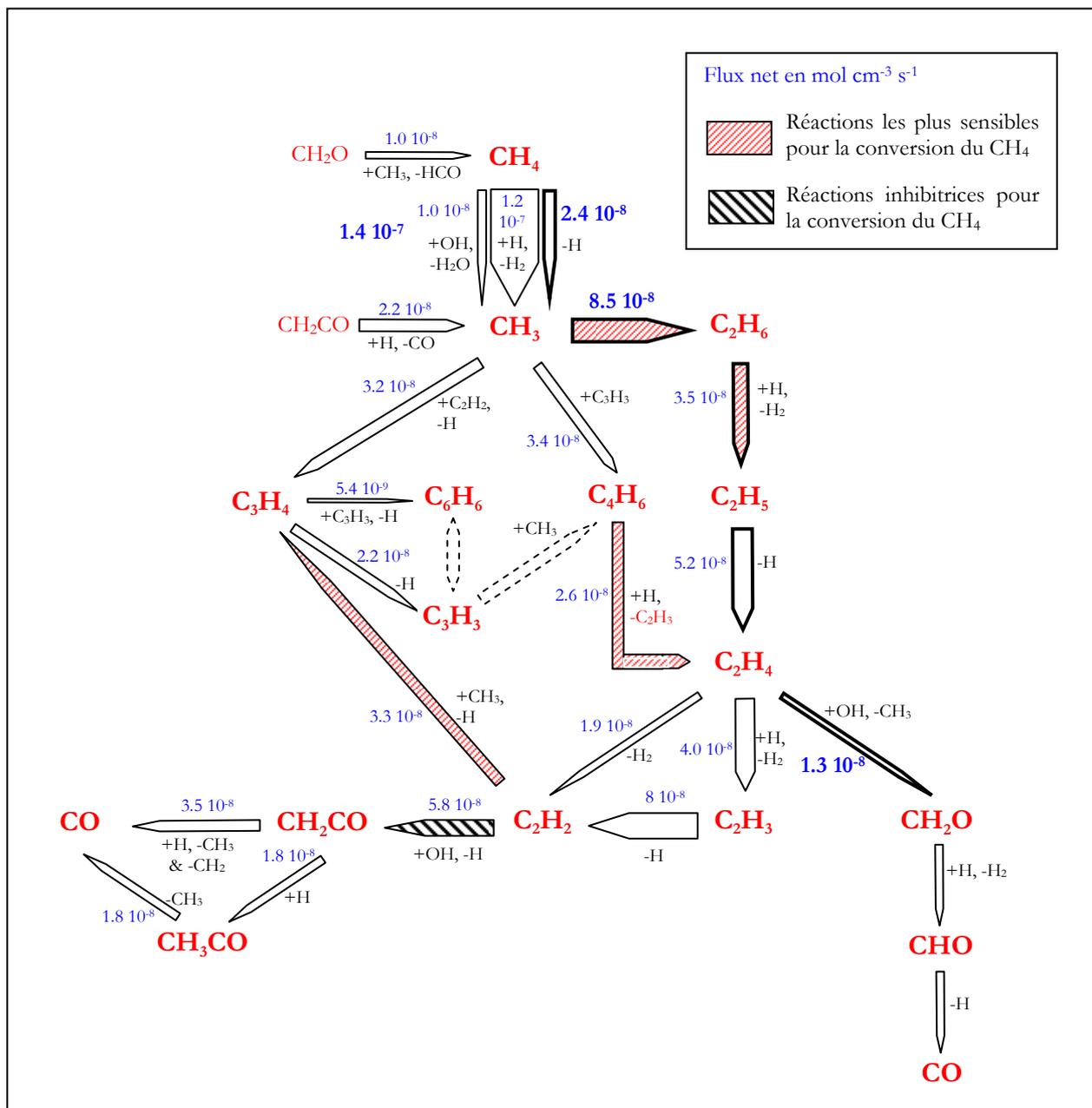


Figure 90. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H_2O , H_2 et CO , modèle Konnov, $1200^\circ C$, $t_3=1,1s$
 $H_2/32\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2_{QS}



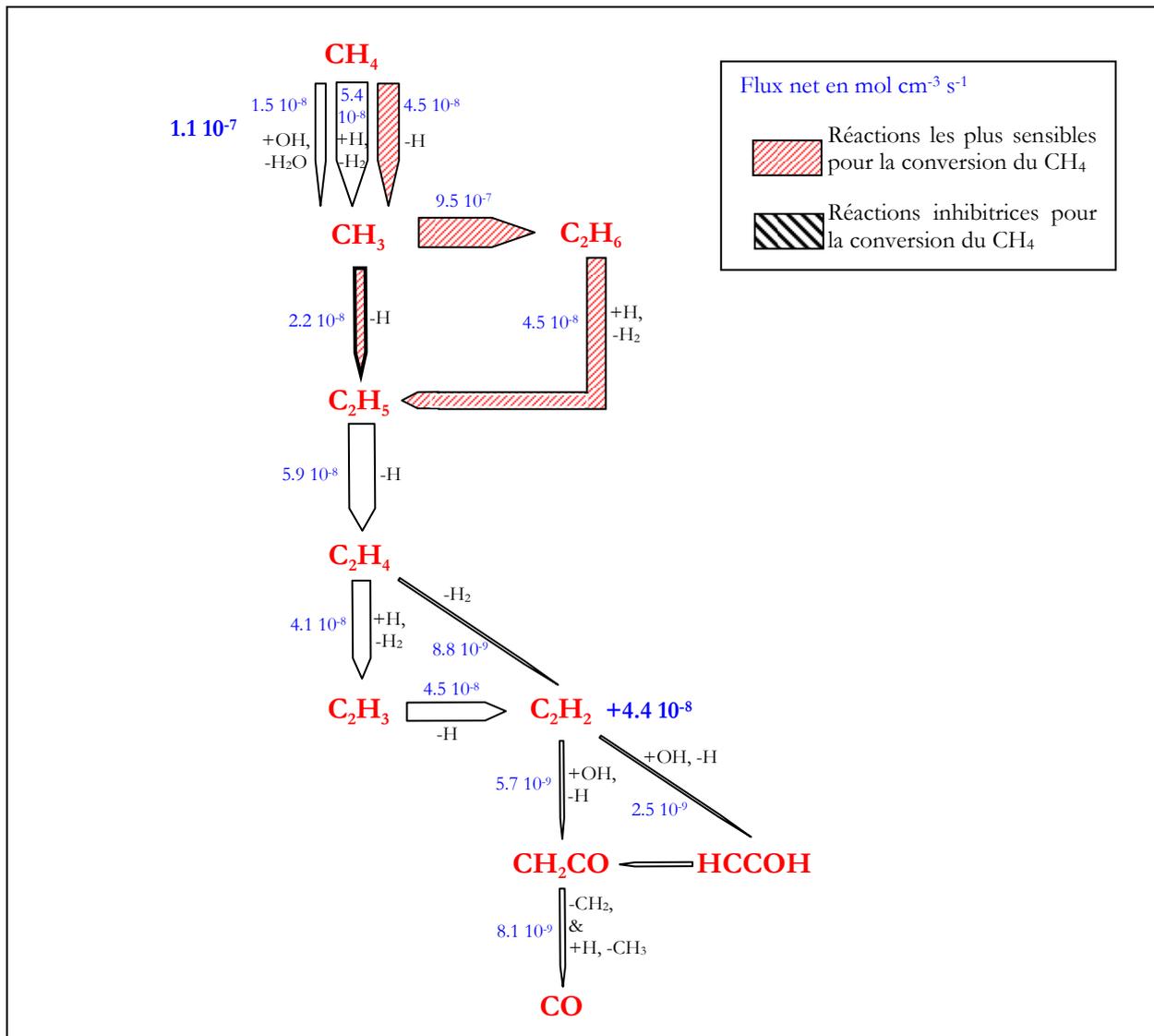


Figure 92. Analyse de vitesses des principales réactions de décomposition du CH₄, modèle GRImech, 1200°C, t_s=1,1s
 H₂/32%, CO/19%, CO₂/14%, CH₄/7%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS

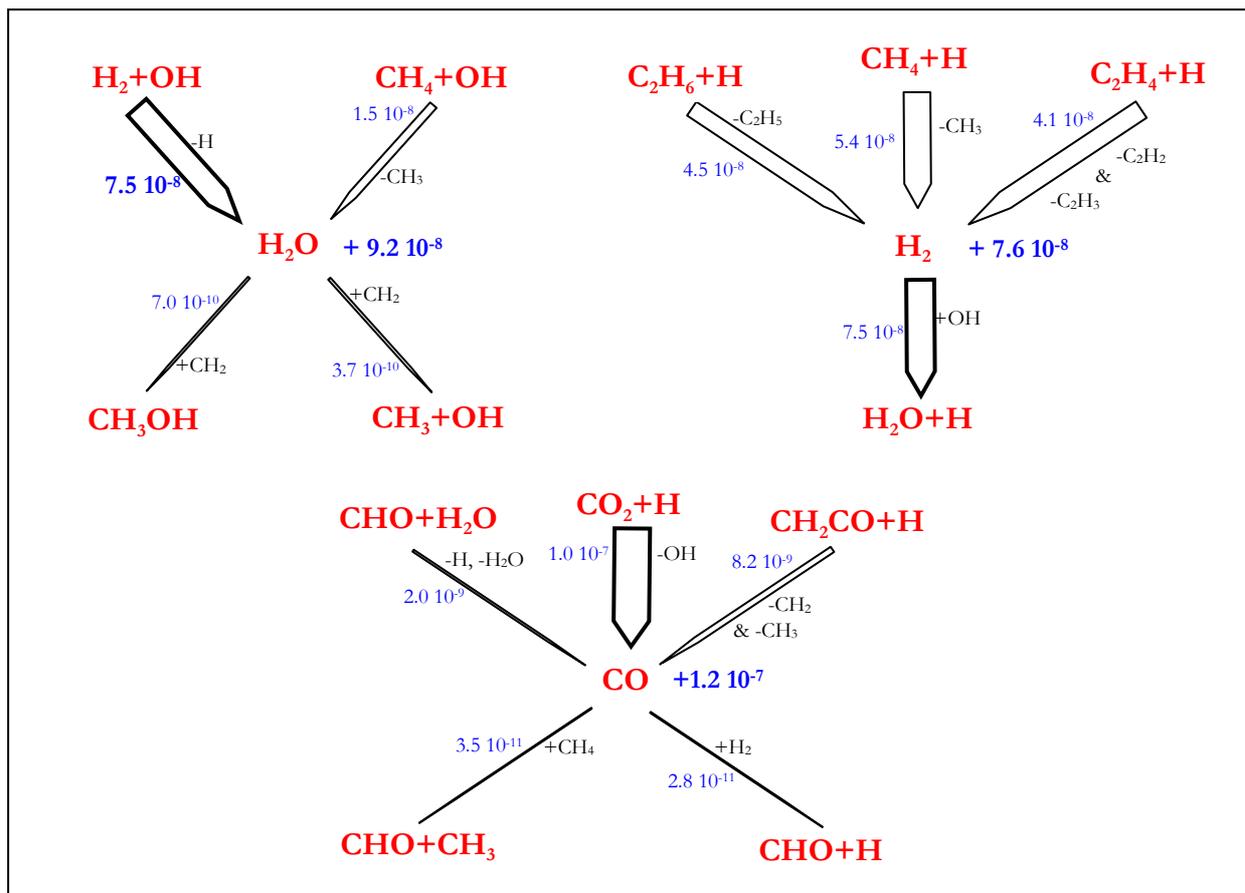


Figure 93. Analyse de vitesses des principales réactions de production/consommation de H_2O , H_2 et CO , modèle GRIMech, $1200^\circ C$, $t_3=1,1s$
 $H_2/32\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2QS

7.5. Analyse de sensibilité vis à vis de la conversion du CH_4

Les réactions les plus sensibles vis à vis de la conversion du CH_4 sont celles de formation et de consommation des radicaux CH_3 pour les trois modèles. Elles sont représentées sur les figures 82 à 87.

Le modèle Konnov est encore assez proche du modèle DCPR : on note une forte sensibilité de la consommation de CH_3 et de C_2H_6 pour la conversion du CH_4 pour ces 2 modèles.

L'analyse de sensibilité du mécanisme GRIMech ne montre pas de réactions inhibitrices de la conversion de CH_4 .

7.6. Discussion sur les précurseurs de suies

L'un des intérêts majeurs d'un modèle radicalaire applicable à la conversion du méthane dans un gaz de pyrolyse serait sa capacité à « prédire » la formation de suies, principal verrou technologique pour l'épuration des gaz de pyrolyse à haute température en phase homogène.

Des théories sur la formation des suies ont été développées depuis près de deux siècles (Arnott, 1833, Berthelot 1869). Il est désormais acquis, notamment depuis les travaux de Bradley et Kistiakowsky (1961) et de Homann et Wagner (1965,1967), que l'acétylène (C_2H_2) est l'un des principaux précurseurs de suies. Il est donc intéressant de comparer les modélisations de la concentration en C_2H_2 donnée par les différents modèles (figure 94).

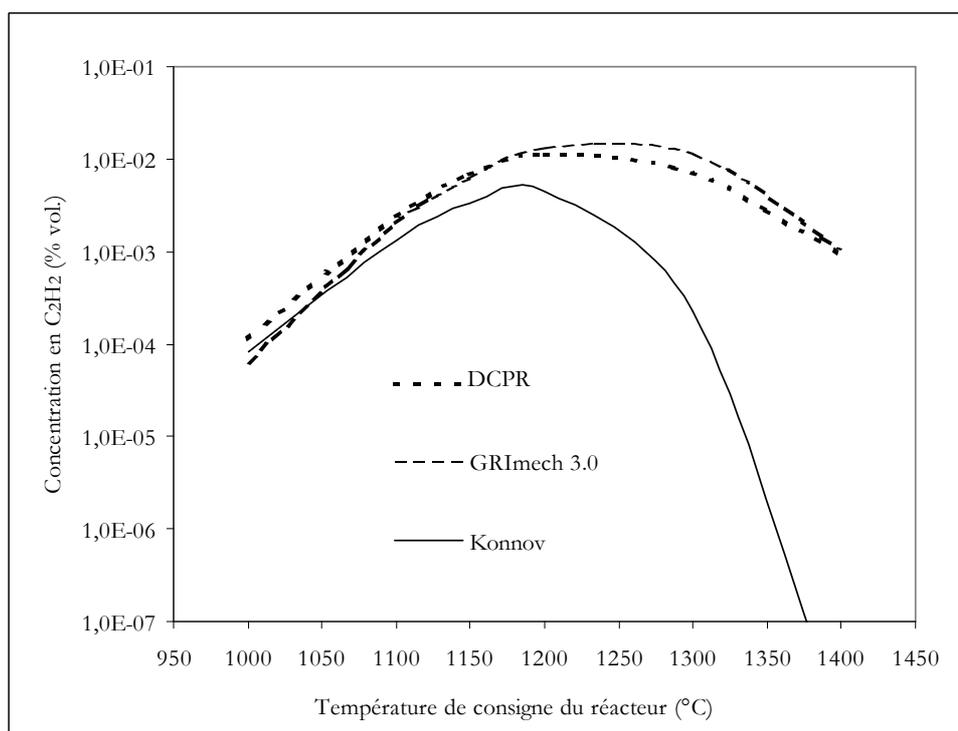


Figure 94. Evolution de la concentration en C_2H_2 des 3 modèles, $t_r=2s$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et $N_2 QS$

La fraction molaire maximale d'acétylène est proche pour les trois modèles et est atteinte à 1200°C. Ce point est en accord avec de nombreuses expériences d'oxydation (Richter et Howard, 2000). Il est en effet admis que les suies sont principalement formées à des températures de l'ordre de 1200°C par grossissement de composés aromatiques (benzène puis HAP) formés à partir de composés insaturés.

Tous les modèles surestiment néanmoins les %vol. de C_2H_2 par rapport à ceux des expériences. A 1200°C, les modèles prévoient une concentration de C_2H_2 de l'ordre de 1%vol. contre environ 0,3%vol. analysé, peut être du fait d'une trop forte accumulation du C_2H_2 dans les modèles et d'une trop faible prédiction de sa conversion en composés plus lourds. Les cinétiques de formation et de conversion du C_2H_2 pourraient être précisées à l'échelle laboratoire au DCPR.

Le modèle Konnov prévoit une consommation beaucoup plus rapide du C_2H_2 au delà de 1250°C car l'oxydation du C_2H_2 par les radicaux OH est plus rapide dans ce modèle.

Le modèle DCPR est le seul qui prend en compte la formation et la conversion du benzène, c'est pourquoi il est utilisé pour la suite de l'analyse. La figure 95 présente les modélisations réalisées avec le modèle DCPR pour les concentrations de C_2H_2 , C_2H_4 et benzène.

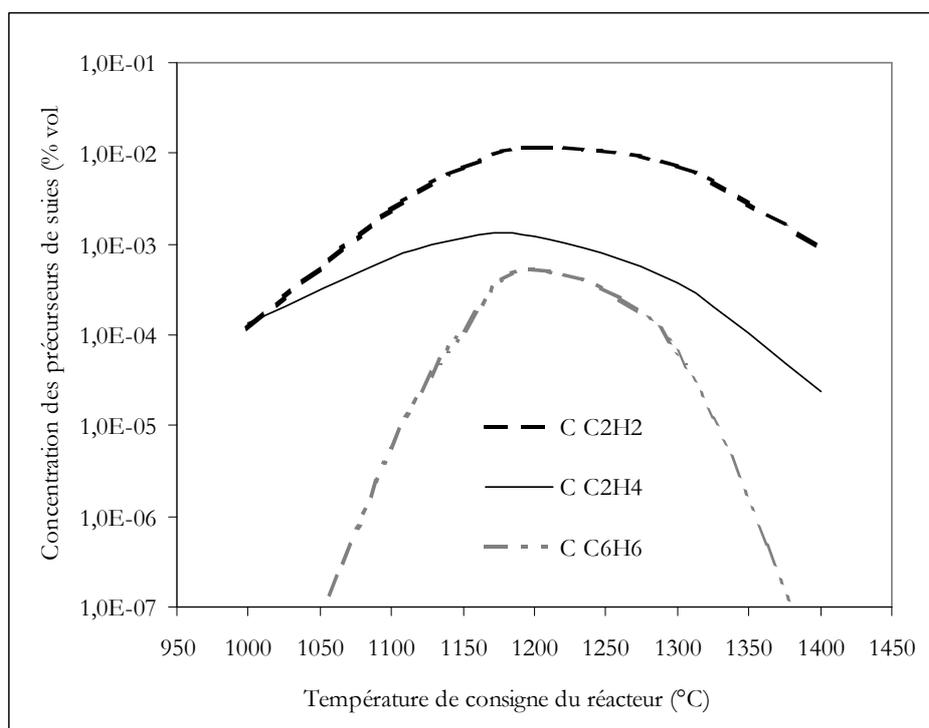


Figure 95. Concentrations de C_2H_2 , C_2H_4 et benzène, modèle DCPR, $t_s=2s$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/7\%$, $H_2O/25\%$, Ar et N_2/QS

Le modèle DCPR est en accord avec l'expérience d'un point de vue qualitatif pour les températures inférieures à $1300^\circ C$. Jusqu'à $1200^\circ C$, la teneur en C_2H_2 analysée a été supérieure à celle du C_2H_4 mais d'un facteur 2 et non d'un facteur 10 comme le prévoit le modèle à partir de $1200^\circ C$. La μGC n'était pas étalonnée dans une gamme suffisamment faible de concentrations pour quantifier les concentrations de C_2H_2 à des températures supérieures à $1300^\circ C$. Il serait intéressant de réaliser une campagne d'essais, à l'échelle du laboratoire, plus ciblée sur ces composés et sur la quantification par la méthode SPA (présentée partie D. paragraphe II.2.3.1.) du benzène et du naphthalène pour développer un mécanisme de formation de suies validé dans les conditions d'un gaz de pyrolyse. Le benzène pourrait être aussi utilisé comme indicateur de suies (Roesler 2003, Richter 2000).

Si on considère le schéma cinétique simplifié rapporté sur la figure 96, justifié par les analyses de vitesses, le flux k_2 de production de CO normé par rapport au flux k_1 de conversion du CH_4 pourrait être un indicateur de la production de suies. Lorsque k_2 augmente, la production de suies diminue. Ce flux k_2 d'oxydation des composés hydrocarbonés est égal au flux de production totale de CO, k , moins celui de consommation du CO_2 , k_3 .

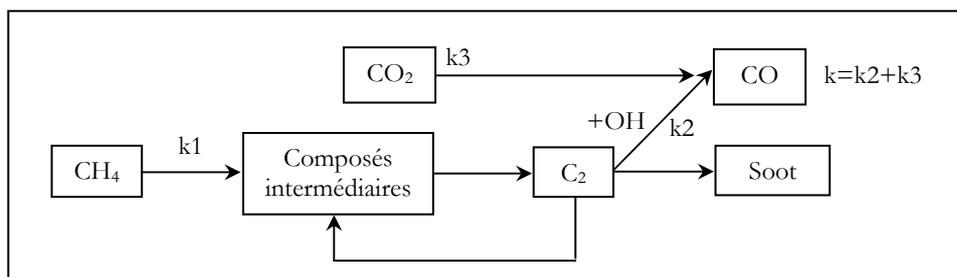


Figure 96. Schéma cinétique simplifié de la production de suies et de CO à partir du CH_4 présent au sein d'un gaz de pyrolyse

Nous n'avons pas remarqué de tendance nette en calculant le rapport k_2/k_1 avec le modèle DCPR. Toutefois, si les vitesses notamment de conversion des C_2 étaient validées, ce rapport pourrait être un bon indicateur de la production de suies. Il faudrait modifier les paramètres du réacteur, notamment température et pressions partielles de H_2O ou de CO_2 , et quantifier la production de suies pour valider cet indicateur. Par ailleurs, le schéma simplifié (figure 96) n'envisage pas la consommation des suies après leur formation, par oxydation hétérogène. Il manque des données, à notre connaissance, concernant la gazéification des suies à des températures supérieures à $1200^\circ C$. D'après un essai qualitatif sur PEGASE, il semblerait que les suies pourraient être consommées (ou non produites) à $1500^\circ C$, avec la composition du gaz nominale et un temps de séjour de 4s. En effet, dans ces conditions, le bouchage des filtres était presque nul.

Des clichés MEB de suies sont présentés en annexe 12.

7.7. Modélisation de l'effet de C_2H_4 sur le taux de conversion du CH_4

Le gaz modèle utilisé durant les essais ne contenait pas de goudrons, de C_2 ou d'autres composés, présents dans un gaz réel de pyrolyse, qui pourraient modifier les vitesses de conversion du CH_4 .

A titre d'exemple, des composés tels que l'hydrogène sulfuré (H_2S) sont très réactifs pour la conversion des goudrons. Une teneur de H_2S de l'ordre de 200ppm peut assurer une conversion des composés phénoliques de plus de 70%, par rapport à la teneur sans H_2S (Vassilatos, 1990). Le radical HS serait très réactif. Il serait produit par scission du H_2S en phase homogène. La chimi-sorption et dissociation de H_2S sur les composés (Ni, Cr, Mo ou Fe) des parois du réacteur peut aussi former des sulfites (notamment de fer) qui seraient alors des sites très actifs pour l'hydrocraquage des composés aromatiques (Sweeny et al., 1987).

Il pourrait en être de même pour la conversion du CH_4 . L'apport d'un composé initiateur, moins contraignant pour la conduite des procédés que le H_2S , pourrait être une voie à envisager pour augmenter les cinétiques de conversion des goudrons ou du CH_4 ou pour orienter les produits de la conversion (Niclause et al., 1976), vers moins de suies et plus de CO par exemple.

On a donc cherché un composé présent dans le gaz réel (analysé partie D.) qui pourrait modifier la vitesse de conversion du CH_4 . Le benzène (à 0,3%vol.) n'a aucun effet sur la cinétique de conversion du CH_4 , d'après le modèle DCPR.

La figure 97 montre l'effet (modélisé mais non expérimenté) de l'apport de C_2H_4 sur le taux de conversion du CH_4 , au sein du gaz modèle : $H_2O/25\%$, $H_2/16\%$, $CO/19\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/14\%$, $C_2H_4/3\%$, Ar et N_2 QS, pour un temps de séjour de 2s et d'après le modèle DCPR.

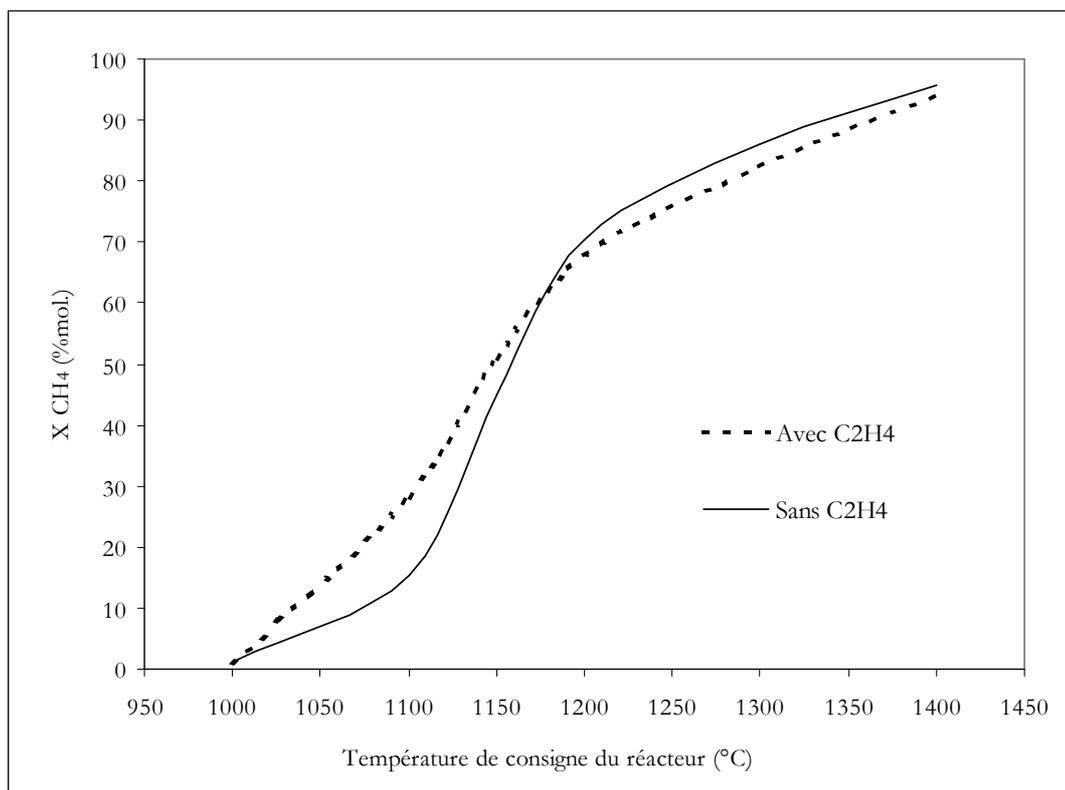


Figure 97. Modélisation radicalaire (modèle DCPR) de l'effet de C_2H_4 sur le taux de conversion du CH_4 , $t_s=2s$, $H_2O/25\%$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, $CH_4/14\%$, $C_2H_4/3\%$ ou 0% , Ar & N_2 QS

C_2H_4 favorise la conversion du CH_4 pour les températures inférieures à $1200^\circ C$. Le taux de conversion du CH_4 est doublé à $1100^\circ C$ avec 3% de C_2H_4 . C_2H_4 favorise la production de radicaux H par la production de C_2H_3 par arrachement d'un atome H par un radical. C_2H_3 produit encore un radical H par C_2H_2+H alors que CH_3 a plutôt tendance à reformer du CH_4 par la réaction : $CH_3+H_2 = CH_4+H$. Le système est alors plus réactif et les radicaux H favorisent $CH_4+H=CH_3+H_2$ puis les autres réactions de propagation. L'effet de C_2H_4 diminue quand la pression partielle de H_2 augmente (non représenté) car H_2 inhibe la conversion de C_2H_4 par déplacement de l'équilibre $C_2H_2+H_2=C_2H_4$. Quand la température augmente, la réaction C_2H_4+OH inhibe alors légèrement la conversion du CH_4 (cf. figure 82).

7.8. Conclusion sur les mécanismes radicalaires de conversion du CH₄

Les analyses de vitesses et de sensibilité comparées pour les trois modèles ont montré la nécessité de préciser les constantes de vitesses des réactions de propagation et des réactions sensibles pour la conversion du CH₄ afin de mettre au point un modèle radicalaire validé sur des conditions de gaz de pyrolyse. Ces précisions seront prochainement réalisées par le DCPR sur un réacteur à l'échelle laboratoire, dont l'écoulement et l'isothermicité sont mieux maîtrisés.

Pour autant, la cinétique de conversion du CH₄ est peu sensible à ces réactions de propagation, sans doute peu réalistes, en C₄ dans le modèle DCPR et en C₃ dans le modèle Konnov, et les modèles prévoient relativement bien la conversion du CH₄.

Certaines terminaisons des modèles ne sont pas non plus réalistes car aucun modèle n'envisage la formation de suies.

Par ailleurs, les cinétiques de conversion et de formation du C₂H₂, précurseur de suies, demandent à être précisées car tous les modèles sur-estiment la concentration en C₂H₂ à 1200°C. Il pourrait être intéressant de quantifier le benzène et le naphthalène avec la méthode SPA développée à Epinal (partie D.) afin d'approcher les mécanismes et les cinétiques de formation des suies.

Les trois modèles montrent que l'oxydation directe de CH₄ ou de CH₃ est minoritaire dans les conditions d'un gaz de pyrolyse à 1200°C et pour une conversion moyenne du CH₄ de 50%mol. L'oxydation a principalement lieu par addition de radicaux OH sur des C₂. Ce mécanisme n'avait encore jamais été mis en évidence, à notre connaissance.

Par ailleurs, H₂O a peu d'effet chimique à 1200°C car les radicaux OH sont principalement produits par CO₂+H=CO+OH. Il faudrait étudier plus en détails les cinétiques des réactions faisant intervenir l'eau, notamment à des températures de l'ordre de 1300°C à l'échelle du laboratoire.

Enfin, la conversion du CH₄ a été expérimentée et modélisée à partir d'une composition d'un gaz modèle. Le gaz modèle ne contenait pas de C₂, de goudrons ou d'autres composés qui peuvent modifier les schémas réactionnels et le taux de conversion du CH₄. Il faudrait donc valider les mécanismes sur des gaz réels de pyrolyse.

8. Approche de faisabilité : bilan matière-énergie

Comme nous l'avons déjà justifié partie C, on envisage la production d'un gaz de pyrolyse par un lit fluidisé double de type TNEE ou Güssing. Le gaz de pyrolyse serait traité ensuite par une installation du type PEGASE en phase homogène. Le bilan matière-énergie d'un tel procédé, adapté avec certaines données et le retour d'expérience de TNEE, est présenté sur la figure 98, pour un débit de bois sec de 1 kg/s. Les bilans molaires de la pyrolyse sont issus de la partie D. Les principales hypothèses de calculs sont présentées en annexe 17. L'analyse présentée dans ce paragraphe n'est que partielle et dépend des hypothèses simplificatrices. Une modélisation du procédé (sous logiciel de type HYSYS ou Simapro) est nécessaire pour l'évaluer de manière plus complète.

Comme nous le décrirons par la suite (partie F, paragraphe III.12.2.), le caloporteur du lit double pourrait être le charbon de bois ou un lit de sable de type alumine ou olivine, etc. Pour mieux comparer les 2 méthodes de conversion du CH₄, en phase homogène et en phase hétérogène sur lit de charbon, on a considéré le même réacteur de production des gaz de pyrolyse. Le caloporteur considéré ici est du charbon, seulement par souci de cohérence avec la partie F, et non pour des raisons techniques. La température du réacteur de craquage a été fixée à 1250°C afin de comparer les 2 méthodes pour le même taux de conversion du CH₄ (70%mol.) (cf. partie F, paragraphe III.12.2.).

Le rendement « facial » du procédé présenté figure 98 serait donc de 37,4% (PCI H₂/PCI bois sec), hors pertes thermiques, avec une production de 55,9gH₂/kg bois sec. Or, une importante quantité de chaleur reste disponible (6,85 MW). La valorisation de cette chaleur sera envisagée (partie G.) pour la production d'électricité nécessaire à la compression des gaz (~25Bar) en amont du réacteur de shift, très coûteuse en électricité (Spath et al., 2005) et non considérée ici.

Par ailleurs, on a fixé une valeur relativement faible de l'humidité du bois (7% sur brut) dans la configuration figure 98. La teneur en eau du bois influe fortement sur la chaleur latente nécessaire pour son séchage. Avec un bois à 30% d'humidité (sur brut), le bilan énergétique passerait à 41,9% (PCI H₂/PCI bois sec) hors pertes thermiques. L'hydrogène produit serait de 63g de H₂/kg bois sec. La chaleur disponible serait de l'ordre de 6,6MW. Le rendement PCI H₂/PCI bois sec serait donc augmenté malgré le séchage du bois du fait de la plus forte production de H₂ par H₂O dans le réacteur de craquage, en considérant un taux de conversion de H₂O constant. L'eau évaporée lors du séchage du bois et non convertie est ensuite utilisée pour la réaction de shift. L'apport d'eau complémentaire au réacteur de shift diminue donc lorsque la teneur en eau du bois augmente. C'est pourquoi, et compte-tenu de nos hypothèses simplificatrices, le rendement PCI H₂/PCI bois sec est peu impacté ici par la teneur en eau du bois.

Spath et al. du NREL ont déterminé des rendements de production d'hydrogène par gazéification de biomasse sur un procédé Batelle. Deux configurations ont été définies. La configuration « current design » couple le lit double Batelle à un lit fluidisé bouillonnant de craquage catalytique puis un vapo-reformeur. Le taux de conversion du CH₄ après ces 2 étapes est alors de 60%. La configuration « goal design » prévoit un lit de craquage plus performant entraînant un taux de conversion du CH₄ de 80% en une seule étape, i.e. sans vapo-reformeur.

Avec un taux d'humidité initial du bois de 50% (sur brut), le NREL détermine un rendement « facial » de 50% (PCI H₂/PCI bois sec) pour la configuration "current design" et de 53,5% pour celle "goal design". En revanche, le rendement global de leur procédé, i.e. si l'on rajoute notamment les consommations d'électricité

et de gaz naturel, est de 45,6% pour le « current design » et de 47,8% pour le « goal design ». La configuration "current design" produirait 77,6gH₂/kg bois sec et la "goal design" 83,7gH₂/kg bois sec.

A 50% (H₂O sur brut), le rendement « facial » (PCI H₂/PCI bois sec) serait dans notre cas de 49,1%, soit 73gH₂/kg bois sec, avec un surplus de 6,3MW en chaleur. Il est donc très proche de celui déterminé par le NREL, si on ne considère pas la valorisation de cette chaleur pour la production d'électricité et la consommation d'électricité (cf. partie G.).

Le NREL envisage une section dédiée à la génération d'électricité à partir d'une turbine à vapeur. Néanmoins, encore 1/4 du besoin en électricité doit être importé malgré cette turbine : 45kWe/MW H₂ importés sur un besoin de 180kWe/MW PCI H₂ produit. La compression du bois (par piston par exemple) pourrait être envisagée et serait moins coûteuse que la compression des gaz, mais elle impliquerait de réaliser des lits fluidisés sous pression, technologie très difficile à mettre au point avec peu de retour d'expérience en biomasse (Foster Wheeler, cf. partie B., paragraphe IV.2.2.).

Ces rendements restent inférieurs à ceux des procédés industriels de production d'hydrogène par vapo-reformage de Gaz Naturel, qui ont un rendement « facial » de 70 à 72% (PCI H₂/PCI GN) et un rendement global de 84 à 87 % (PCI H₂ + vapeur)/ PCI GN) en considérant la production de vapeur (Gaz de France). Mais il faudrait considérer les externalités (CO₂, épuisement des ressources fossiles, etc.), les différents coûts des installations et matières premières pour comparer plus en détail ces procédés, notamment à l'aide d'un logiciel de type HYSYS ou Aspen.

Les problèmes technologiques liés à un lit fluidisé double seront discutés partie E, paragraphe III.12.2..

La principale contrainte technique du réacteur de conversion des gaz en phase homogène est l'apport d'énergie. L'énergie ne peut pas, dans notre cas, être apportée par oxydation des gaz dans le réacteur car le rendement hydrogène en serait fortement diminué. L'apport d'énergie pourrait être envisagé par plasma, comme l'avait breveté Framatome (1985), ou par résistance électrique. La production d'énergie électrique avec un rendement de l'ordre de 25% (kWélec/kWth.) devrait fortement réduire le rendement énergétique et environnemental de la filière (à analyser sur l'ensemble du cycle de vie).

L'apport de chaleur pourrait aussi être envisagé par des tubes de fumées mais ce qui impliquerait une température de fumées de l'ordre de 1400°C et de fortes pertes thermiques. Le bilan simplifié figure 98 considère des échangeurs « idéaux » et ne rend pas compte des pertes thermiques. Il serait intéressant de réaliser un bilan exergetique du procédé afin de tenir compte de la « qualité » de l'énergie thermique (de son niveau d'entropie associée) fonction de son niveau de température.

La formation de suies est une autre contrainte de ce type de réacteur. Le craquage pourrait avoir lieu à 1500°C et à un temps de séjour de 4s, conditions pour lesquelles la production de suies, avec la composition du gaz, CO/19%, H₂/16%, CO₂/14%, CH₄/14%, H₂O/25%, Ar et N₂ QS, était moins importante que pour des températures plus faibles. Or, une température aussi élevée devrait diminuer le rendement énergétique de l'installation. De plus, les suies peuvent être considérées comme une « perte d'énergie ». Les 80g de suies/kg bois sec estimés pour conservation du bilan matière (sans doute surestimés) représentent une perte de l'ordre de 15%PCI suies/PCI bois sec. Il faudrait préciser les quantités de suies produites et la perte énergétique engendrée.

Une autre solution pourrait être de séparer les suies en sortie de réacteur à l'aide de 2 filtres haute-température (~1000°C, à définir) montés en parallèle et fonctionnant « en alternance ». La filtration des gaz aurait lieu sur le premier filtre pendant que le deuxième serait régénéré par oxydation. Les vannes d'isolement à haute température de ces filtres et le fonctionnement en discontinue engendrent de nouvelles difficultés techniques.

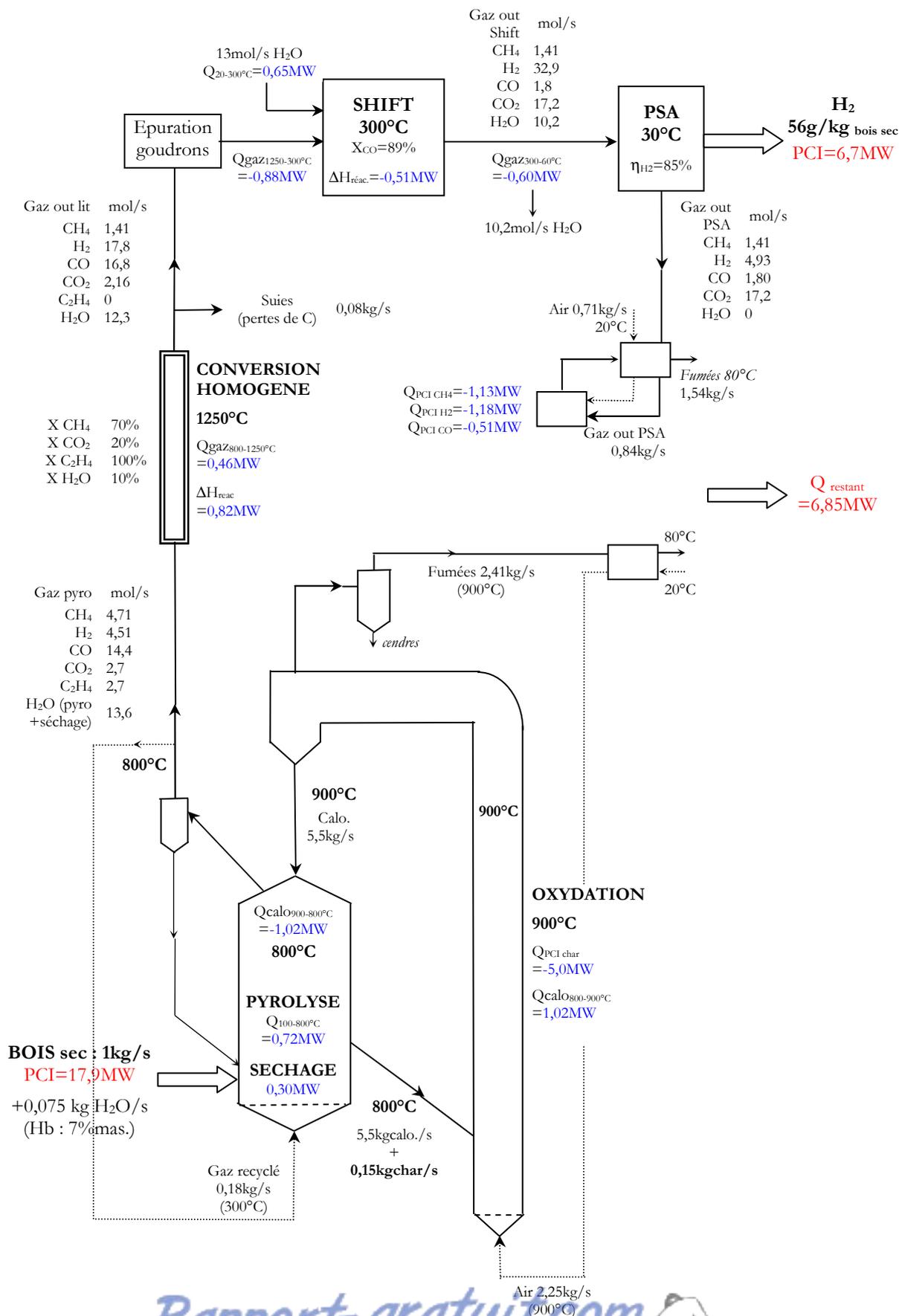


Figure 98. Bilan matière-énergie d'un lit fluidisé double couplé avec un réacteur de craquage en phase homogène (hors besoins auxiliaires, cf. paragraphe G.II ; cf. hypothèses de calculs, annexe 17)

IV. Conclusion et perspectives

Les essais sur l'installation PEGASE, mise au point par le CEA, ont démontré la faisabilité technique, à l'échelle pilote, de la conversion du CH₄ au sein d'un gaz modèle de pyrolyse.

Le taux de conversion du CH₄ varie de 5% à 95% de 1000 à 1400°C, pour un temps de séjour de 2s.

Les modèles DCPR, Konnov et GRI_{mech} ont montré une bonne modélisation de la conversion du CH₄, dans nos conditions de gaz de pyrolyse, avec un décalage inférieur à 10°C, pour les 2 premiers modèles, par rapport aux taux de conversion expérimentaux. Les réactions de terminaison de ces 3 modèles ne tiennent pas compte de la production de suies, pourtant observées expérimentalement. Les analyses de vitesse des 3 modèles décrivent le même mécanisme : l'oxydation directe de CH₄ ou de CH₃ est minoritaire dans les conditions d'un gaz de pyrolyse à 1200°C et pour une conversion moyenne du CH₄ de 50%mol. L'oxydation aurait principalement lieu par addition de radicaux OH sur des C₂. Ce mécanisme n'avait encore jamais été mis en évidence, à notre connaissance.

Par ailleurs, l'eau est peu réactive à 1200°C et est consommée qu'à partir de 1300°C, contrairement au CO₂ qui produit principalement les radicaux OH à 1200°C.

Le mécanisme DCPR sera prochainement modifié et validé par le DCPR sur des expériences à l'échelle du laboratoire, avec un écoulement mieux maîtrisé.

La production de suies est une contrainte technique majeure pour le craquage en phase homogène. Le modèle validé pourrait prédire les conditions expérimentales qui minimisent la production de suies.

Les problèmes d'obstruction des filtres suite à la production de suies pourraient être limités en augmentant la température de craquage jusqu'à 1500°C. Cette température devrait modifier le schéma cinétique vers une plus forte oxydation et une diminution du grossissement. La cinétique d'oxydation hétérogène des suies formées (en moindre quantité) devrait être de plus augmentée.

Des essais à l'échelle laboratoire avec quantification des précurseurs de suies (benzène, naphthalène) à l'aide de la méthode SPA développée à Epinal (partie D.) pourraient permettre de développer un modèle validé pour la formation des précurseurs de suies.

Une autre contrainte du craquage des gaz en phase homogène est le fort niveau de température nécessaire pour atteindre un taux de conversion suffisant (> 70%) avec un temps de séjour compatible à une échelle industrielle (~ 2s). La haute température nécessite des matériaux coûteux et devrait entraîner de fortes pertes exergetiques (à quantifier). L'apport de chaleur pourrait être envisagé par plasma, résistances électriques ou par tubes de fumées. Une analyse du cycle de vie de l'ensemble de la filière de production de H₂ permettrait de quantifier l'impact de cet apport d'énergie sur le bilan environnemental et exergetiques.

Le bilan matière-énergie montre qu'il serait envisageable en couplant un lit fluidisé double et un réacteur de conversion en phase homogène à 1250°C de produire 55,9gH₂/kg bois sec à un rendement énergétique de l'ordre de 37,4% (PCI H₂/PCI bois sec), hors pertes thermiques et avec un bois à 7% d'humidité sur brut.

Les avantages et inconvénients du traitement en phase homogène seront comparés à ceux du traitement en phase hétérogène sur lit de charbon, notamment d'un point de vue énergétique (partie G).

F. CONVERSION DU METHANE SUR UN LIT DE CHARBON

Résumé

La conversion du méthane sur un lit fixe de charbon de bois, au sein d'un gaz modèle représentatif d'un gaz de pyrolyse, a été étudiée entre 800 et 1000°C, à pression atmosphérique et pour des temps de contact de 40 à 190 ms (équivalent à une vitesse d'espace de 1 à 4,8 NL g⁻¹ h⁻¹). Le taux de conversion du CH₄ varie de 50% à 80% pour un temps de contact de 40ms à 190ms, à 1000°C. Le taux de cendres du charbon (de 2,6% à 8,5%mas.) n'a pas un effet significatif sur le taux de conversion du CH₄ dans nos conditions opératoires (1000°C, tc=120ms). L'activation au CO₂ et à H₂O permet de conserver la surface accessible au CH₄, suivant les réactions de gazéification, et donc de maintenir un niveau élevé de conversion du CH₄. La désactivation du charbon sans ces gaz oxydants est due au bouchage des pores par le carbone pyrolytique, déposé lors du craquage du CH₄. Dans nos conditions expérimentales, les fonctions de surface sont formées lors de l'oxydation du charbon puis décomposées (à 1000°C). Ce mécanisme a été mis en évidence par des analyses FTIR et TPD des charbons, par la production de CO et la perte de masse des charbons. Les sites actifs de chimisorption et décomposition du CH₄ sont sans-doute des atomes de carbone labile générés par la décomposition des fonctions de surface.

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la conversion du CH₄ en phase hétérogène, dans le même contexte que l'étude de la conversion en phase homogène : on envisage toujours le même gaz modèle, riche en méthane et potentiellement produit par un lit fluidisé double.

L'intérêt potentiel d'utiliser un lit de charbon pour décomposer le méthane a été mis en évidence dans la partie B. (Analyse bibliographique). Des essais de conversion du méthane sur un lit de charbon ont donc été réalisés au CIRAD de Montpellier. Leur objectif était d'évaluer l'intérêt et la faisabilité d'utiliser un lit de charbon pour convertir le méthane présent au sein d'un gaz de pyrolyse modèle.

II. Matériel et méthode

1. Matériel

1.1. Dispositif expérimental de conversion des gaz sur un lit

1.1.1. Description de l'installation

L'installation mise au point durant la thèse au CIRAD/Montpellier pour étudier la conversion du méthane est présentée figure 100. L'installation permet aussi d'étudier la conversion de goudrons. Cette utilisation n'est pas présentée dans ce rapport.

Les gaz modèles de pyrolyse/gazéification sont reconstitués à l'aide de débitmètres numériques massiques (Brooks Instrument, Veenendaal, The Netherlands) alimentés par 3 bouteilles de gaz CH₄, N₂ et H₂/CO/CO₂ (Air Liquide, Marseille, France). La proportion H₂/CO/CO₂ est fixe et telle que : 33,09/37,78/29,13 % vol. respectifs. La plage de débit des débitmètres est pour chaque gaz :

- CH₄ : 0,01-1 NL/min,
- N₂ : 0,03-3 NL/min,
- H₂/CO/CO₂ : 0,03-3 NL/min.

La composition nominale du gaz modèle générée est, comme justifié dans la partie C., telle que : CH₄ / 14% – CO / 19% – CO₂ / 14% – H₂ / 16% – H₂O / 30% – N₂ / 7% vol. Lorsque la pression partielle d'un composé a été modifiée, les pressions partielles des autres gaz ont été conservées par variation du % vol. de N₂.

Les gaz permanents sont enrichis en vapeur d'eau par barbotage ou à l'aide d'une seringue automatisée Avantec KDS 100 (Illkirch, France). La seringue automatisée permet l'injection de liquide de 0,1 µL/h à 426 mL/h en fonction de la taille de la seringue et de sa vitesse d'avancée. Avec une seringue de 5 mL, la gamme de débit est 0,03– 87mL/h.

Le débit nominal total des gaz humides est fixé à 430 Nml/min.

Pour l'ensemble des essais présentés, l'eau est injectée à l'aide de la seringue automatisée (6,2 ml/h soit 30 % mol. sur gaz humide, 430 Nml/min gaz totaux), plus précise que le barboteur. La masse d'eau injectée est vérifiée par pesée différentielle de la seringue, au début et à la fin de chaque injection.

Les gaz et la vapeur d'eau sont mélangés à environ 250°C puis injectés par le haut du réacteur sur le lit.

Le réacteur de craquage est réalisé suivant une géométrie « simple », développée par le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Nancy. Il est en quartz avec un fritté de « porosité 1 » (soit des diamètres de pores compris entre 100 et 160µm) et a un diamètre interne de 20 mm (un second réacteur a un diamètre de 25 mm) et une hauteur de 150 mm. Le diamètre des tubes d'alimentation et de sortie du réacteur sont de 6mm. Les liaisons entre tube quartz et tube inox (6mm) sont réalisées à l'aide de ferrules graphite et de raccords Valco. Un réacteur particulier a été monté avec un diamètre de tube d'alimentation plus important de 12 mm et une connexion par « Tombak » (raccord soudé quartz/pyrex/inox avec soufflet inox), afin de tester des particules de plus forte granulométrie. Ces deux types de liaisons sont illustrées figures 99 a et b.



(a) Liaison quartz/inox par raccord Tombak



(b) Liaison quartz/inox par ferrule graphite et raccords Valco

Figure 99. Illustrations des raccords quartz/inox

Les gaz permanents (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_4 et C_2H_6) sont analysés à l'entrée et en sortie du réacteur, après condensation dans les barboteurs à environ 0°C, par $\mu\text{GC}/\text{TCD}$ (Varian, Palo Alto, CA, USA) équipé de deux voies : un tamis moléculaire 5A et une colonne Poraplot Q.

L'eau est quantifiée par Karl Fischer en sortie du réacteur, après condensation dans les barboteurs, le premier à 20°C et le deuxième à 0°C.

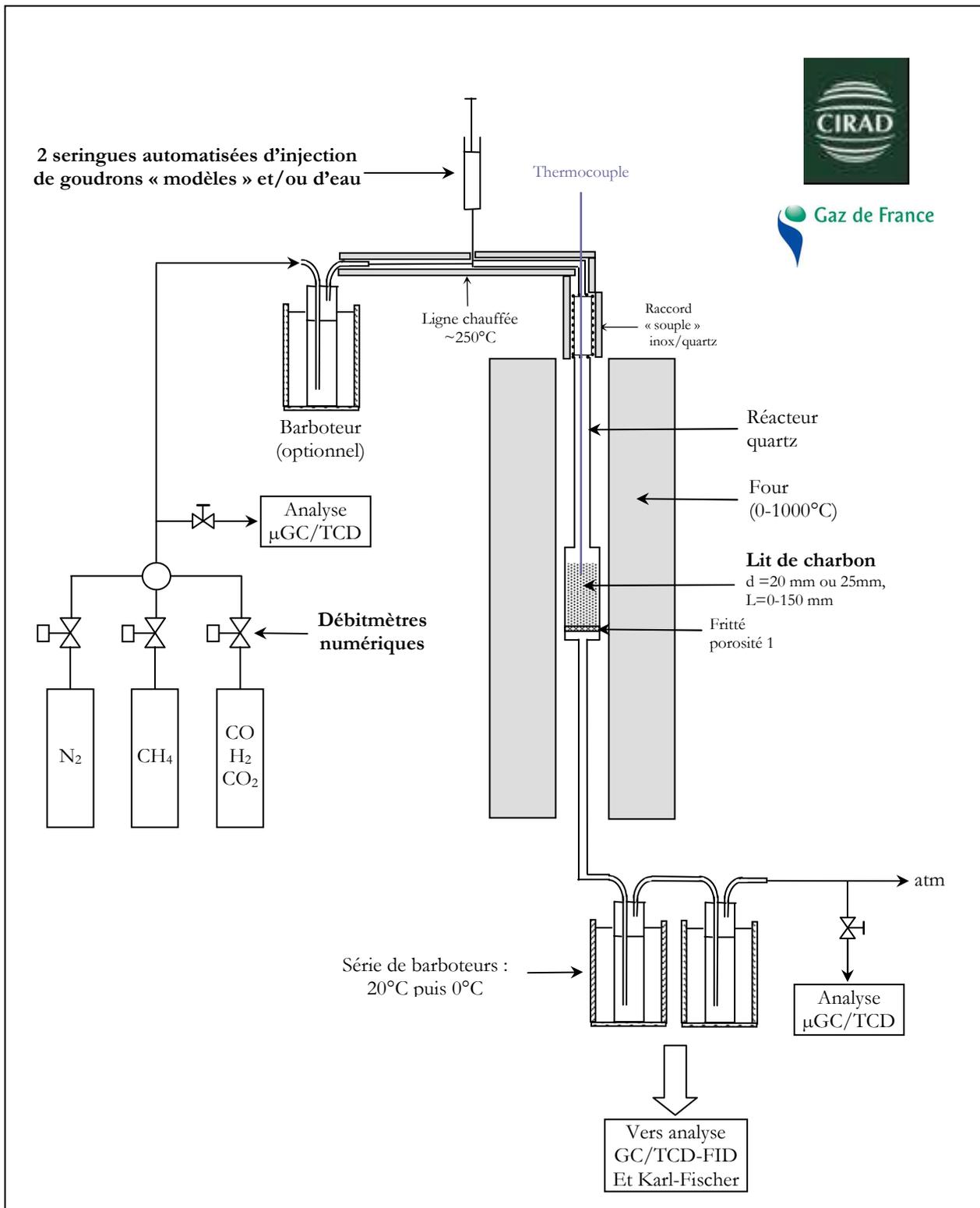


Figure 100. Installation de craquage sur un lit du CIRAD/Montpellier

1.1.2. Caractérisation du profil de température au sein du réacteur

Un thermocouple mobile (type K) permet de contrôler la température de la ligne d'injection des gaz modèles et du lit. Il est retiré du lit pour chaque essai de conversion du méthane pour éviter tout effet catalytique éventuel et est placé en haut du réacteur pour vérifier la température de mélange eau/gaz sec.

Les profils de température au sein du réacteur, balayé par 430 NL/min d'azote puis par le même débit nominal des gaz humides, sont présentés figure 101.

L'isothermicité du réacteur dans la zone du lit est satisfaisante avec le balayage sous azote (zone entre les pointillés). Cependant, on mesure une diminution de la température du lit de 40°C sur les quatre premiers centimètres d'attaque du lit lors du balayage par le gaz modèle humide du fait des réactions endothermiques notamment de gazéification. La température moyenne sur les 10 cm du lit est alors de l'ordre de 985°C. Le profil de température n'a pas été intégré dans l'approche cinétique développée, suivant par exemple la démarche d'Eisenberg et Bliss (1967)¹², car notre objectif n'est pas de fournir un mécanisme cinétique précis.

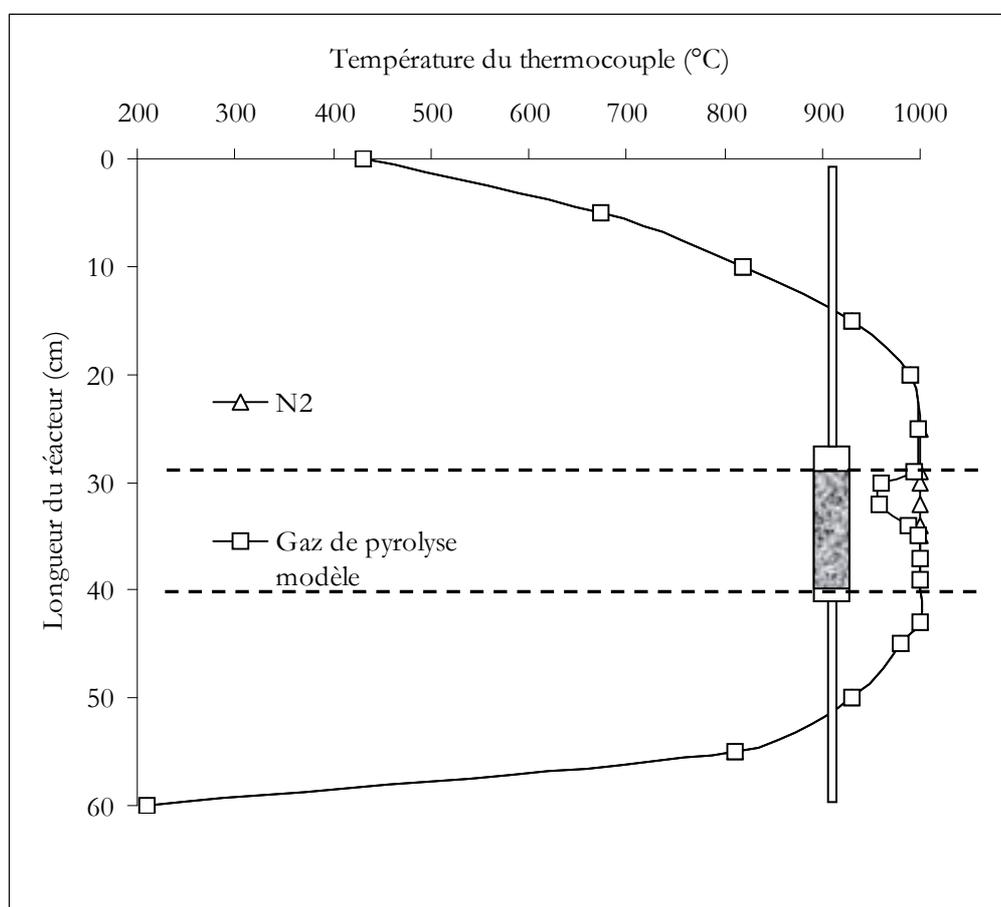


Figure 101. Gradient de température au sein du réacteur

¹² Eisenberg et Bliss déterminent une température « effective », i.e. la température pour laquelle un même taux de conversion du méthane est obtenu dans le cas d'un réacteur isotherme.

1.2. Production et caractérisation des charbons utilisés

1.2.1. Production et lavage des charbons de pyrolyse

Le charbon utilisé est du charbon obtenu à partir de la pyrolyse de plaquettes de pin maritime, d'épaisseur moyenne 1,7mm (JP Tagutchou) dans le réacteur à vis du CIRAD « Pyrotar » (75kWth) (Fassinou et al., 2005). La vitesse de chauffe des particules est de l'ordre de 20 K/min jusqu'à une température finale du réacteur de 750°C. Le temps de séjour des particules solides est d'environ 1 heure.

Le charbon a été ensuite tamisé entre 0,2-0,4 mm et 0,4-1 mm, pour limiter les pertes de charge dans le lit et les passages préférentiels. Le charbon est ensuite traité au four à moufle à 1000°C afin d'éliminer les fractions volatiles restantes (de l'ordre de 18 %).

Pour certains essais spécifiques, des charbons à plus faible taux de cendres ont été produits. Un échantillon de charbon non prétraité à 1000°C de granulométrie 0,4-1mm a été déminéralisé par le Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) de Metz suivant la procédure publiée par Starck (2004). Le charbon a été dans un premier temps lavé dans une solution d'acide chlorhydrique 5N durant 24h puis filtré sous vide (Starck, 2004), rincé à l'acétone, lavé dans une solution d'acide fluorhydrique 5N durant 24h puis lavé une seconde fois dans une solution d'acide chlorhydrique 5N durant 24h, filtré, lavé à l'acétone puis enfin lavé à l'eau déminéralisée. Ce traitement permet de dissoudre la majeure partie des oxydes métalliques par l'acide chlorhydrique et le reste des oxydes après dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique.

1.2.2. Caractérisation physico-chimique des charbons

La texture des pores des échantillons et la dispersion des cendres ont été évaluées qualitativement par microscopie électronique à balayage (MEB, HITACHI, S 4800, Berkshire, UK) équipé d'un module EDX au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de Nancy.

La composition des cendres a été déterminée par ICP-AES¹³ (Inductively Coupled Plasma and Atomic Emission Spectrometry, Varian Vista, USA) suivant la procédure interne du CIRAD (Cirad), après oxydation à l'air.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central d'analyses du CNRS (Solaize).

Les surfaces spécifiques des échantillons ont été calculées d'après la méthode BET (Brunauer et al., 1938) appliquée sur des isothermes de sorption d'azote à 77K, réalisées sur un appareil Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan, Waltham, MA, USA) au LCSM. L'exploitation des isothermes de sorption a été réalisée par V.Fierro, chargée de Recherche au CNRS rattachée au LCSM.

Le volume des micropores a été calculé suivant la méthode Dubinin – Radushkevitch (1989). Le volume des pores de diamètres supérieurs à 1,7nm a été estimée par la méthode BJH (Barrett et al., 1951). La distribution des diamètres de pores a été réalisée à l'aide du seul modèle applicable pour les micro et mésopores : le modèle DFT (Density Fonctionnal Theory) développé par Tarazona (1995) en considérant le modèle développé pour les charbons et considérant des pores en fente.

Le volume de Gurvitch est défini comme le volume correspondant à la somme des volumes des micro et mésopores (Gregg, 1982).

¹³ = torche à plasma générant des ions ensuite détectés par un système optique, ici, un détecteur « CCD » (Coupled Charge Device, Varian).

Les fonctions de surface peuvent être quantifiées par la méthode de Boehm, par FTIR, par TPD (Thermal Programmed Desorption) et par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (J.L. Figueiredo, 1999). La méthode de Boehm nécessite une masse trop importante (>5g) d'échantillon et n'est pas adaptée à notre application. La méthode XPS n'a pas été expérimentée par manque de temps. Les fonctions de surface ont donc été étudiées par TPD et par IRTF.

Les essais TPD ont été réalisés au LCSM sur un appareil SETARAM (Ecully, France) 92-16.18. Des échantillons de l'ordre de 20 mg, placés dans un creuset en alumine, ont été traités sous un débit d'argon (Patm., 2 NL.h⁻¹) à 20°C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 1000°C puis à 5°C.min⁻¹ de 1000°C à 1500°C. Les essais IR ont été réalisés en transmission sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100 au LERMaB de Nancy sur des disques de KBr dans lesquels 0,1 % massique de poudre de charbon a été dispersé.

Les résultats de ces caractérisations physico-chimiques sont présentés dans les paragraphes III.5.1. et III.6.3.

2. Méthode

2.1. Procédure expérimentale

Chaque essai est défini par un code et une « fiche essai » présentés en annexe 3.

La procédure simplifiée suivie lors des essais est présentée ci-dessous. Une procédure plus détaillée est présentée en annexe 13.

1. Le charbon est traité au four à moufle à 1000 °C au sein de creuset en céramique durant 10 min pour éliminer les matières volatiles restantes¹⁴.
2. Le charbon est refroidi à l'étuve puis au dessiccateur.
3. Le réacteur est rempli de charbon à la hauteur désirée puis pesé (pesée du réacteur+charbon).
4. Il est mis en place dans le four et balayé à l'azote (30 NmL./min).
5. Un test d'étanchéité est réalisé : montée en pression (~0.3 bar) du réacteur (sortie bouchée) et quantification du débit de fuite à l'aide du débitmètre d'azote (les essais sont réalisés à P < 0,1 Bar).
6. Le four est mis en chauffe jusqu'à la température désirée (pas de contrainte sur la rampe de chauffe).
7. Après stabilisation de la température, un nouveau test d'étanchéité est réalisé (toujours à l'azote) puis le mélange de gaz modèles (avec ou sans eau) est injecté dans le réacteur.
8. Les gaz sont analysés en sortie des barboteurs. L'analyse des gaz par μ GC nécessite au moins trois analyses successives pour obtenir une valeur stable (jusqu'à stabilisation de trois résultats). Une analyse sur la μ GC dure environ 3 minutes.
9. Arrêt de l'essai : l'injection des gaz modèles et le four sont arrêtés. Un balayage à l'azote est réalisé immédiatement afin de purger le lit des gaz réactifs. Le balayage à l'azote est conservé jusqu'au refroidissement complet du four.
10. Après refroidissement, le réacteur est démonté et pesé.

¹⁴ La perte de masse du charbon durant cette opération est de l'ordre de 18% (fin de pyrolyse et oxydation du charbon en surface). Il serait préférable d'utiliser un four sous balayage de N₂ pour réaliser la pyrolyse et le refroidissement du charbon et réaliser le prétraitement avec une durée de balayage sous N₂ précise car elle peut avoir un impact sur la désorption des fonctions de surfaces du charbon (cf. paragraphe III.6.3.2.).

2.2. Détermination des débits molaires des gaz secs

Les pourcentages volumiques des gaz secs (CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂) sont analysés à l'entrée et à la sortie du réacteur, après condensation de l'eau, par μ GC. L'éthylène et l'éthane analysés en sortie du réacteur ont toujours des teneurs inférieures à 0,1%vol. et ont donc été négligés dans cette étude.

Le débit molaire total des gaz secs, $F_{g, in}$ (mmol/min), à l'entrée du réacteur est calculé en fonction du débit total injecté à l'aide des débitmètres numériques, $Q_{g, in}$ (NmL/min), tel que :

$$F_{g, in} = Q_{g, in} / 22,4 \quad (1)$$

Les débits molaires, $F_{i, in}$ (mmol/min), d'entrée pour chaque gaz, i , sont alors calculés avec leur pourcentage vol. mesuré par μ GC, $C_{i, in}$:

$$F_{i, in} = F_{g, in} * C_{i, in} \quad (2)$$

Le débit molaire d'azote est considéré constant entre l'entrée et la sortie du réacteur. Le pourcentage vol. de l'azote mesuré à la sortie du réacteur, $C_{N_2, out}$, permet donc le calcul du débit molaire total des gaz secs, $F_{g, out}$, à la sortie du réacteur, tel que :

$$F_{g, out} = F_{N_2, in} / C_{N_2, out} \quad (3)$$

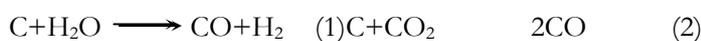
Les pourcentages vol. mesurés de chaque gaz en sortie du réacteur, $C_{i, out}$, permettent alors de déterminer les débits molaires, $F_{i, out}$ (mmol/min) :

$$F_{i, out} = F_{g, out} * C_{i, out} \quad (4)$$

Le tableur de calcul des bilans molaires sur les gaz secs est donné en annexe 14.

2.3. Détermination des avancements généralisés des principales réactions mises en jeu

Compte-tenu de la composition des gaz d'alimentation et des gaz de sortie, les principales réactions indépendantes considérées sont présentées ci-dessous. Elles sont déduites de la revue bibliographique et sont justifiées plus en détails partie III.4.



La réaction de water gas shift n'est pas considérée lorsque l'ensemble des réactifs, i.e. CH₄, CO₂/CO/H₂, H₂O, sont introduits car elle n'est pas indépendante de ces 3 réactions.

La consommation du carbone étant relativement lente sur une période de plusieurs minutes, un régime pseudo-stationnaire sur la phase gazeuse est observé. Dans ces conditions, l'évolution du mélange réactionnel peut être caractérisé par les avancements généralisés X_1 , X_2 , X_3 des réactions (1), (2) et (3) (Villermans, 1993).

Les débits molaires des différents constituants peuvent être exprimés en fonction des avancements, soit :

$$F_{CH_4 out} = F_{CH_4 in} - F_0 X_3 \quad (5)$$

$$F_{CO_2 out} = F_{CO_2 in} - F_0 X_2 \quad (6) \quad F_{CO out} = F_{CO in} + F_0 X_1 + 2F_0 X_2 \quad (7) \quad F_{H_2 out} = F_{H_2 in} + 2F_0 X_3 + F_0 X_1 \quad (8)$$

$$F_{H_2O_{out}} = F_{H_2O_{in}} - F_0 X_1 \quad (9)$$

avec :

F_i , débit molaire (mmol/min) de chaque constituant,

F_0 , débit molaire total de référence identique pour tous les essais.

Les expressions (5), (6) et (7) permettent de déterminer respectivement les débits (mmol/min) $F_0 X_3$, $F_0 X_2$, $F_0 X_1$.

Lorsque l'une des réactions (1) ou (2) n'a pas lieu (pas d'alimentation en H_2O ou CO_2), la réaction équilibrée de water gas-shift doit être associée aux 2 autres réactions telle que :



Par exemple, lorsque les gaz réactifs alimentés ne contiennent pas le mélange $CO_2/CO/H_2$, l'équilibre de la réaction de shift favorise la production de CO_2 et le débit de consommation du carbone $F_0 X_1$ devient :

$$F_{CO_{out}} = F_0 X_1 - F_0 X_4 \quad (10)$$

$$F_{CO_2_{out}} = F_0 X_4 \quad (11)$$

Cependant, la réaction de shift reste toujours négligeable face aux réactions (1) ou (2) et (3). Le taux d'avancement de la réaction (4) a toujours été relativement faible par rapport aux 2 autres taux d'avancement.

2.4. Détermination d'indicateurs adimensionnels

La connaissance des débits molaires et des avancements des réactions permet d'estimer les grandeurs suivantes :

- le taux de conversion du méthane, X_{CH_4} , tel que :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4_{in}} - F_{CH_4_{out}}}{F_{CH_4_{in}}} \quad (12)$$

- le taux de variation de l'hydrogène, Y_{H_2} , tel que :

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2_{out}} - F_{H_2_{in}}}{F_{H_2_{in}}} \quad (13)$$

Ce taux peut être négatif lorsque l'hydrogène injecté est consommé par le système de conversion des gaz. Il devient positif si de l'hydrogène est produit.

- un rapport, R_{H_2} , de la production d'hydrogène produit par conversion du méthane (réaction 3) par rapport à l'hydrogène totalement produit par la conversion du carbone et du méthane (réactions 1 et 3), tel que :

$$R_{H_2} = \frac{2 * F_0 X_3}{F_0 X_1 + 2 F_0 X_3} \quad (14)$$

LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES



- un rapport, R_C , de la conversion du CH_4 (réaction 3) par rapport à la consommation du carbone par les réactions de gazéification (1) et (2), tel que :

$$R_C = \frac{F_0 X_3}{F_0 X_1 + F_0 X_2} \quad (15)$$

Cet « indicateur de réactivité du charbon » a été proposé par A. Linares-Solano et P.L. Walker (1987). Il compare le débit de dépôt du carbone pyrolytique (par la réaction 3) au débit de consommation du carbone (pyrolytique et charbon de bois) (réactions 1 et 2).

Pour nos objectifs, i.e. l'optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane, ces 4 indicateurs doivent être maximisés. Par exemple, si le rapport R_C augmente, le charbon devient alors plus réactif pour la conversion du méthane que vis à vis de sa gazéification. Lorsque R_{H_2} augmente, cela signifie que la part d'hydrogène produite par conversion du méthane augmente par rapport à celle produite par vapo-gazéification.

2.5. Détermination de la masse de carbone consommé

Sur la période du régime pseudo-stationnaire, la masse de carbone consommé, m_C (g), peut être évaluée à partir des analyses en phase gazeuse par la relation suivante :

$$m_C = (F_0 X_1 + F_0 X_2 - F_0 X_3) * M_C * \Delta t = [(F_{CO_{out}} + F_{CO_{2out}} + F_{CH_4_{out}}) - (F_{CO_{in}} + F_{CO_{2in}} + F_{CH_4_{in}})] * 1000 * M_C * \Delta t \quad (16)$$

avec :

M_C , masse molaire du carbone (12 g/mol),

Δt (min), la période durant laquelle le système est pseudo-stationnaire.

Le taux de conversion du charbon est estimé, toujours pour un système pseudo-stationnaire, tel que :

$$X_C = \frac{m_{Cini} - m_C}{m_{Cini}} \quad (17)$$

avec,

m_{Cini} , la masse (g) de charbon initiale, au début de la période pseudo-stationnaire.

2.6. Détermination du bilan matière

Le bilan massique global, B.M.(%/mas.), sur la période pseudo-stationnaire, est également évalué, soit :

$$B.M. = \frac{m_{Cf} + (m_{CH_4} + m_{CO_2} + m_{CO} + m_{H_2} + m_{H_2O})_{out} - (m_{CH_4} + m_{CO_2} + m_{CO} + m_{H_2} + m_{H_2O})_{in}}{m_{Cini} + (m_{CH_4} + m_{CO_2} + m_{CO} + m_{H_2} + m_{H_2O})_{in}} * 100 \quad (18)$$

avec,

m_{Cf} , la masse (g) de charbon finale.

Les masses (g) de chaque constituant gazeux, à l'entrée et en sortie du réacteur sont évaluées à partir de leur débit molaire, de leur masse molaire et de la durée de la période pseudo-stationnaire, soit par exemple pour le méthane :

$$m_{CH_4} = F_{CH_4} * 1000 * M_{CH_4} * \Delta t \quad (19)$$

Les masses finales du charbon et de l'eau ne sont mesurées qu'à la fin d'une expérience, alors que les masses des constituants gazeux sont estimées sur les périodes pseudo-stationnaires, plus courtes, à l'aide de l'analyse μ GC.

La mesure de la masse du charbon à la fin d'une expérience, après refroidissement sous azote, et la quantification de l'eau en sortie du réacteur par Karl Fischer permettent de réaliser un bilan molaire et massique global sur l'ensemble des produits : gaz secs, charbon et H_2O . Le tableur de calcul du bilan massique et molaire global est donné en annexe 14.

2.7. Détermination des temps de passage et de contact des gaz

D'une façon générale, le temps de passage des gaz dans le lit de charbon est donné par la relation :

$$t_s = \frac{V_{poreux}}{Q_{gaz}} = \frac{\epsilon V_{lit}}{Q_{gaz}} \quad (20)$$

avec :

t_s , le temps de passage des gaz en s,

V_{poreux} , le volume poreux du lit en L,

ϵ , la porosité totale inter et intragranulaire du lit,

V_{lit} , le volume du lit en L,

Q_{gaz} , le débit volumique total de gaz en $L.s^{-1}$ à l'entrée du lit.

Le lit étant constamment consommé au cours d'une expérience suivant les réactions (1) et (2) de gazéification, il serait donc nécessaire de recalculer pour chaque analyse de gaz (en sortie du réacteur) la hauteur du lit et sa porosité pour déterminer le temps de passage.

Or, il est difficile d'évaluer l'évolution de la porosité et de la hauteur du lit.

On a alors défini le temps de contact tel que :

$$t_c = \frac{V_{solide}}{Q_{gaz}} \quad (21)$$

avec :

t_c , le temps de contact en s,

V_{solide} , le volume du charbon du lit en L.

En considérant, que la masse volumique spécifique du charbon reste constante (2000kg.m^{-3}), le temps de contact peut être relié au taux de conversion du charbon par la relation :

$$t_c = t_{ci}(1 - X_c) \quad (22)$$

avec :

t_{ci} , le temps de contact initial en s.

Le volume de solide initial est déterminé tel que :

$$V_{solide} = \frac{M_{lit}}{\rho_c} \quad (23)$$

avec :

ρ_c , la masse volumique spécifique du carbone estimée à 2000 kg.m^{-3} .

L'évolution du temps de contact est plus facile à estimer que celle du temps de séjour car le taux de conversion du charbon est évalué pour chaque période pseudo-stationnaire suivant la méthode précédemment décrite.

Le temps de contact est plus souvent déterminé en considérant le débit volumique d'un réactif, soit : $t_c = V_{solide}/Q_{réactif}$ (Le Page, 1978). Les réactifs étant multiples dans notre mélange de gaz, on a préféré définir un temps de contact fonction du débit total de gaz.

Par ailleurs, le temps de contact a été défini par rapport au débit à l'entrée du réacteur, car c'est le débit le mieux maîtrisé et le plus stable. De plus, l'expansion moléculaire entre l'entrée et la sortie du réacteur représente au maximum 30% et il est difficile d'intégrer l'évolution du débit le long du lit. Les études cinétiques utilisent le plus souvent un réactif dilué dans un gaz neutre pour s'affranchir de l'intégration de l'expansion moléculaire. L'objectif n'était pas ici de déterminer une loi cinétique précise de la conversion du méthane sur lit de charbon. L'objectif était de travailler dans les conditions les plus proches possibles d'un gaz de pyrolyse « réel », donc non dilué, pour rendre les bilans matière le plus rapidement applicables pour Gaz de France.

Le débit de gaz total est conservé constant pour tous les essais. Les temps de contact ont donc été modifiés en fonction de la hauteur initiale du lit.

Les valeurs des temps initiaux de passage et de contact en fonction de la hauteur initiale du lit et du diamètre du réacteur pour une température du lit de 1000°C et un débit de gaz de 430 NmL./min sont présentées dans le tableau ci-dessous. La masse volumique apparente du lit a été considérée ici constante et égale à 250 kg/m³.

Tableau 33. Variations des temps de séjour et de contact initiaux en fonction de la hauteur initiale du lit et du diamètre du réacteur à 1000°C et Q_g

Diamètre du réacteur (mm)	Hauteur initiale du lit (cm)	t _{si} (s)	t _{ci} (ms)
20	1	0,1	12
	13	1,0	156
25	1	0,1	19
	13	1,5	250

3. Essais réalisés et paramètres étudiés

Le tableau ci-dessous résume les paramètres étudiés (non exhaustifs), dont l'influence sur la conversion du méthane sera examinée.

Tableau 34. Principaux paramètres étudiés

Paramètres	Temps de contact initial t _{ci} (ms)	Température T (°C)	Fraction volumique de CH ₄ alimenté (%vol.)	Fraction volumique de H ₂ O alimenté (%vol.)	Fraction volumique de CO ₂ alimenté (%vol.)	Cendres (%mas.)
Gamme étudiée	40-190	800-1000	7-14	0-50	0-14	2,6-8,5

Les résultats des essais réalisés sont donnés en annexe 15.

III. Résultats et discussion

1. Conversion du CH₄ en phase homogène et sur une surface « neutre »

Les essais en phase homogène (à 800°C et à 1000°C) ont montré que la conversion du méthane, au sein d'un mélange CH₄ 14%/ CO 19%/ CO₂ 14%/H₂ 16%/H₂O 30%/N₂ 7% mol., est inférieure à 5 % pour un temps de séjour de l'ordre de 2 s à 1000°C, en accord avec les essais réalisés au CEA (partie E). La conversion du méthane en phase homogène à 1000°C est donc considérée comme négligeable pour l'ensemble des essais futurs.

Des essais ont été réalisés à 1000°C avec un lit de silice (Degussa, SiO₂ Aerolyst, caractéristiques structurales présentées en annexe 16), choisi pour ses caractéristiques structurales proches de celles du charbon activé (cf. paragraphe III.6.3.1.) : une surface BET de 250 m²/g et une répartition de diamètres de pores (de 6 à 25 nm, principalement à 12 nm). La silice est considérée comme étant un support relativement neutre vis à vis de la conversion du CH₄ (Muradov, 2001).

Le lit a été broyé et tamisé entre 0,2-0,4mm et 0,4-1mm, mêmes granulométries que celles utilisées pour le lit de charbon.

La conversion du CH₄ est inférieure à 5 % pour les 2 granulométries et un temps de contact de l'ordre de 180ms. Pour le même temps de contact, le taux de conversion du CH₄ était de 80% avec le charbon de bois (cf. partie III.10.2.). Un léger colmatage et la formation de chemin préférentiel ont été observés (visuellement) avec le lit de silice. La surface de contact effective pourrait donc être différente de celle du lit de charbon mais elle est difficile à quantifier. Néanmoins, ce résultat est en accord avec Muradov (2001) et confirme l'activité catalytique du charbon de bois. Le niveau de conversion du CH₄ atteint avec le charbon de bois ne dépend donc pas seulement de sa surface de contact mais aussi de la composition chimique de sa surface.

2. Bilans de matière et reproductibilité des essais

Les essais présentés ci-dessous ont été réalisés pour une température du lit de 1000°C, un temps de contact initial des gaz de l'ordre de 120ms, une hauteur fixe de lit de 10cm et un temps de balayage du lit de 20 à 60min par le mélange gazeux nominal.

Tableau 35. Reproductibilité et bilans matière des essais

N°essai	m char (g)	t _{ci} (ms)	X char final (%mas.)	h final (cm)	X CH ₄ à 20, 40, 60 min (%mol)	B.M. (%mas.)	N ₂ (%mol.)
1	7,7	120	14	9,8	66,7	104,8	20
2	8,0	120	41	nn rel.	69,2 71,1	92,7	10
3	8,6	129	47	9,2	70,9 70,2	97,3	10
4	8,4	126	38	9,0	69,2 67,8	97,2	20
5	7,2	108	56	7,5	66,3 69,8 67	91,2	20
6	8,1	122	54	8,5	59,4 69,1 70,8	94,0	20
7	7,5	113	57	8,8	75,3 73,8 74,4	90,5	10
8	7,5	113	57	8,2	69,8 72,3 71,8	88,7	10

Le tableau 35 montre des bilans matière compris entre 88,7% et 97,3%, excepté pour l'essai à 20 minutes du fait d'une valeur de H₂O mesurée élevée sans doute due à un relargage non contrôlé d'eau durant le test de fuite (avec le réacteur froid). La principale raison de bilans matière inférieurs à 100% est l'incertitude de la mesure par μ GC des gaz (et du traceur N₂) qui entraîne notamment une sous-estimation de la teneur en carbone des gaz de sortie du réacteur. Une augmentation de la teneur en traceur N₂ n'améliore pas le bilan matière. L'incertitude de l'analyse μ GC est de l'ordre de 2 % de la pleine échelle (source Varian et retour d'expérience thèse) pour tous les gaz et elle entraîne une erreur de $\pm 2\%$ sur le bilan carbone, sur le taux de conversion du CH₄ et sur le bilan matière. Le pas de temps du régime pseudo-stationnaire, pour lequel la composition des gaz est considérée constante, entraîne aussi une incertitude sur le bilan matière, plus difficile à quantifier. Cette incertitude est réduite lorsque le pas de temps considéré pour le calcul des masses des gaz est minimisé, i.e. pour chaque analyse μ GC (2 minutes). Le bilan matière est néanmoins jugé satisfaisant.

Le tableau 36 donne la moyenne et l'écart type du taux de conversion du méthane pour 20 et 40 minutes de balayage du lit.

Tableau 36. Moyenne et écart-type du taux de conversion du CH₄ pour 20 et 40 minutes de balayage du lit

Temps de balayage du lit (min.)	Nombre d'essais	Moyenne sur X CH ₄ (%mol.)	Ecart-type (% de la valeur moyenne)
20	8	68,4	4,6
40	7	70,6	2,0

Pour un temps de contact initial proche, les taux de conversion du charbon et du méthane en fonction du temps de balayage du lit sont reproductibles. Néanmoins, on peut noter une légère dispersion des temps de contact pour un volume de lit donné du fait d'une variation difficilement maîtrisable du tassage du lit.

Les hypothèses sur les caractéristiques du lit (porosité et hauteur en fonction du taux de conversion) entraînent aussi des erreurs plus difficiles à quantifier, mais qui sont réduites lorsqu'on ramène les résultats au temps de contact.

L'incertitude sur les débits de gaz et d'eau injectés est considérée faible par rapport à celle de la μ GC.

3. Limitations diffusionnelles externe et interne

Il est important de vérifier dans un premier temps que la vitesse apparente de conversion du CH_4 n'est pas limitée par les transferts diffusionnels externes et internes.

D'après Le Page (1978), il est préférable de recourir aux expériences suivantes pour détecter les limitations diffusionnelles externes et internes.

Dans un premier temps, le débit de gaz a été modifié en gardant constant le diamètre des grains et le temps de contact, i.e. le volume de lit est augmenté suivant le même rapport que le débit de gaz. La vitesse linéaire du gaz au sein du lit est ainsi modifiée (Le Page).

Le tableau ci-dessous présente les 2 essais réalisés à débits différents et pour un même temps de contact initial de l'ordre de 110ms, une température de 1000°C et la composition du mélange nominale (CH_4 / 14% – CO / 19% – CO_2 / 14% – H_2 / 16% – H_2O / 30% – N_2 / 7% vol.).

Tableau 37. Limitation par la diffusion externe

Débit (NL.min ⁻¹)	0,430	0,714
X _{CH₄} (%mol.)	70	76

Le débit n'a pas pu être modifié sur une plus grande gamme de valeurs car il est limité en valeur haute par le volume du réacteur, afin de conserver le même temps de contact, et en valeur basse par l'étalonnage des débitmètres.

Le taux de conversion du CH_4 est proche pour les 2 débits. La vitesse de conversion du CH_4 ne semble pas être limitée par la diffusion externe dans nos conditions opératoires.

Dans un deuxième temps, l'effet de la diffusion interne a été testé en faisant varier la granulométrie des particules dans les mêmes conditions opératoires que pour la diffusion externe (Le Page) avec un débit de 0,43 NL.min⁻¹. La plage de granulométrie n'a pas pu être modifiée sur une plus large gamme car elle est limitée en valeur haute par l'écoulement des particules pour le remplissage du réacteur et en valeur basse par la porosité du fritté.

Les résultats sont présentés dans le tableau 38.

Tableau 38. Limitation par la diffusion interne

Granulométrie (mm)	0,2-0,4	0,4-1,0
X _{CH₄} (%mol.)	70	71

La vitesse de conversion du CH₄ ne semble pas être limitée par la diffusion interne dans nos conditions opératoires nominales.

Compte-tenu de ces résultats, nous considérons par la suite que les résultats présentés sont obtenus dans des conditions excluant les limitations diffusionnelles internes et externes, i.e. pour une granulométrie comprise entre 0,2-0,4mm et un débit de 0,43NL.min⁻¹. Dans le paragraphe III.6.4., nous verrons que cette hypothèse (pas de limitation de la diffusion interne) peut ne pas être totalement justifiée selon la valeur de la surface spécifique du charbon.

4. Evolution de la composition et des débits molaires des gaz

Les compositions en %vol. sur gaz humide et les débits molaires des gaz à l'entrée du réacteur et à la sortie sont présentés sur les figures 102 et 103, dans les conditions pour lesquelles la reproductibilité a été étudiée : pour un temps de contact initial de 120ms, un temps de balayage du lit de 20 minutes, à 1000°C, avec le mélange nominal injecté.

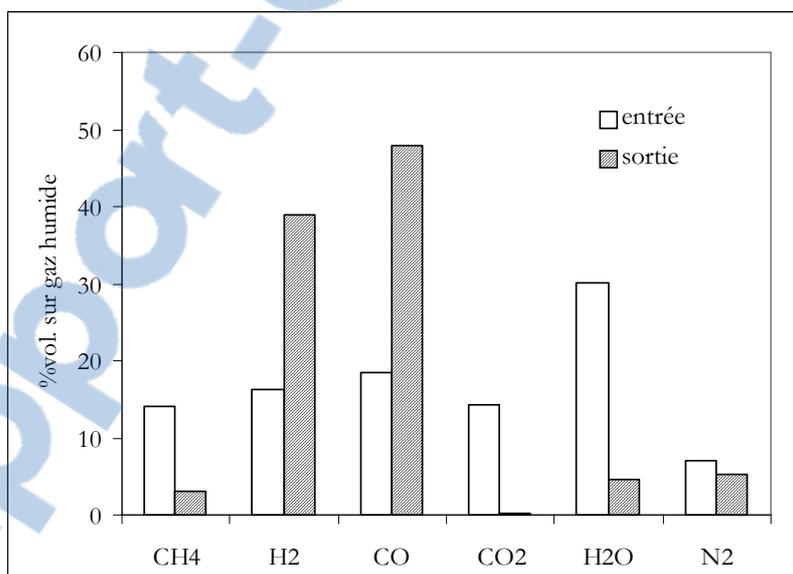


Figure 102. Composition des gaz à l'entrée et la sortie du réacteur (1000°C, t_{ci}=120ms)

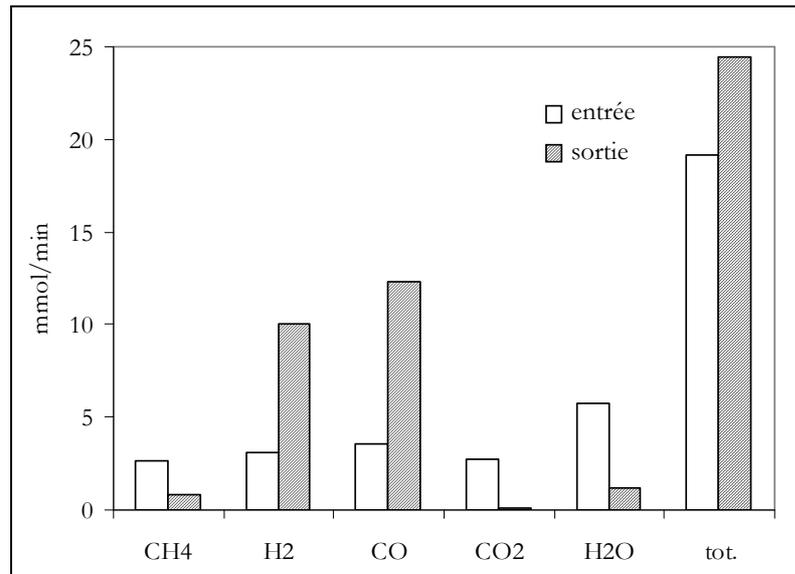
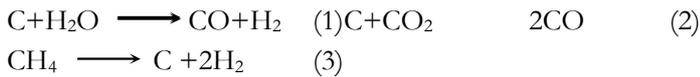


Figure 103. Débit molaire des gaz à l'entrée et en sortie du réacteur (1000°C, $\tau_{ci}=120ms$)

Les figures 102 et 103 montrent que CH₄, H₂O et CO₂ sont consommés alors que H₂ et CO sont produits. L'ensemble réactionnel peut être ramené aux trois réactions indépendantes suivantes :



Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord examiner les principaux mécanismes qui permettent d'expliquer l'évolution de la composition des gaz et notamment l'activité du charbon pour la conversion du CH₄. L'évolution des avancements de ces réactions (1), (2) et (3) sera ensuite présentée et discutée en fonction de différentes grandeurs opératoires : temps de balayage du lit, temps de contact, température, pressions partielles.

5. Effet des cendres sur l'activité du charbon pour la conversion du CH₄

Les essais avec une surface « neutre » de silice (paragraphe III.1.) ont montré que le niveau de conversion du CH₄ atteint avec le charbon de bois ne dépendrait donc pas seulement de sa surface de contact mais aussi de la composition chimique de sa surface.

Les éléments constitutifs d'un charbon et de sa surface sont principalement les cendres et des atomes de carbone, oxygène et hydrogène. Nous allons donc examiner dans un premier temps l'effet des cendres sur la conversion du CH₄ (ce paragraphe) puis de l'apport d'un gaz oxydant (H₂O ou CO₂) (paragraphe III.6.) pour tenter de mettre en évidence la nature des sites actifs d'un charbon de bois.

Les cendres de bois contiennent des éléments, notamment du potassium et du fer, qui pourraient être responsables de l'activité catalytique du charbon comme il été montré dans la partie bibliographique (partie B).

5.1. Effet de l'élimination des cendres sur les caractéristiques physico-chimiques du charbon

Il est nécessaire dans un premier temps de vérifier que la procédure de lavage des charbons a peu d'impact sur leur structure physico-chimique, hormis sur leur teneur en cendres, afin que les taux de conversion du CH₄ soient obtenus avec des supports comparables (de même surface spécifique et répartition de la taille des pores).

5.1.1. Analyses MEB du charbon initial et du charbon déminéralisé

Le charbon déminéralisé suivant la procédure présentée dans le paragraphe II.1.2.1. a été comparé d'un point de vue qualitatif au MEB avec le charbon non déminéralisé.

La figure 104 présente la répartition des cendres au sein de particules de charbon non déminéralisées.

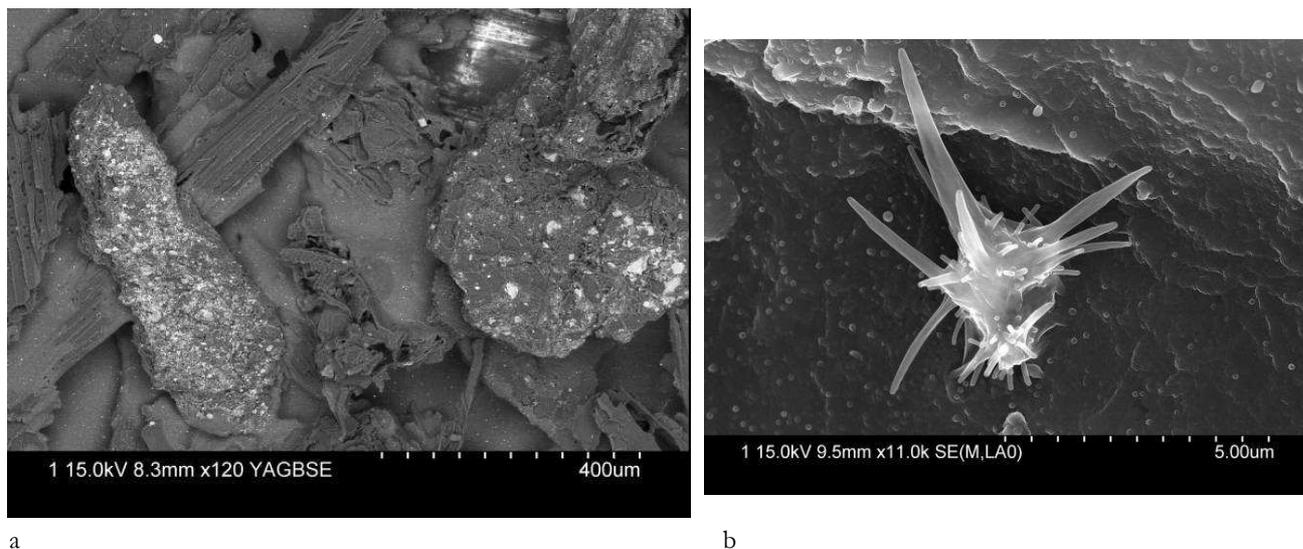


Figure 104. Clichés MEB, en mode rétro-diffusé, des particules de charbons non déminéralisées



La figure (104, a), en mode rétro-diffusé¹⁵, montre que les cendres (en sur-brillance) sont non uniformément réparties sur des particules de charbon à forte teneur en cendres et sur lesquelles de nombreuses « rosaces » sont présentes (figure 104, b). Cette répartition peut être due à leur migration¹⁶ au sein des particules de charbon.

L'analyse semi-quantitative par EDX de ces « rosaces » a révélé une composition à majorité de Ca et de K, confirmant leur origine minérale.

Le cliché MEB en mode rétro-diffusé présenté en figure 105 montre qu'aucun bloc de cendres n'est visible en surface du charbon déminéralisé.

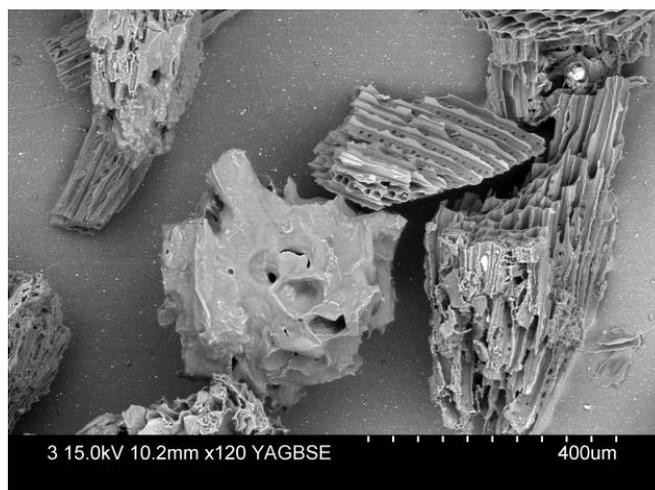


Figure 105. Cliché MEB, en mode rétro-diffusé, des cendres au sein de particules de charbons déminéralisées

Du point de vue macroscopique, le lavage des cendres paraît donc efficace.

5.1.2. Analyses ICP du charbon initial et du charbon déminéralisé

Afin d'évaluer quantitativement l'efficacité du lavage, des analyses ICP ont été réalisées. Elles sont présentées dans le tableau 39.

Tableau 39. Analyses ICP des éléments minéraux des charbons

Echantillon	Taux de cendres (% mas.)	SiO ₂ (%)	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	Fe (%)	S (%)
Charbon non déminéralisé (750°C), non prétraité à 1000°C	6,98	1,860	0,510	0,044	0,398	1,048	0,157	0,044	0,952	0,022
Charbon non déminéralisé, prétraité à 1000°C	8,50	2,200	0,450	0,050	0,512	1,239	0,176	0,057	1,238	0,031
Charbon déminéralisé (750°C), non prétraité à 1000°C	2,16	0,840	0,310	0,020	0,109	0,305	0,092	0,010	0,195	0,004

¹⁵ Le mode rétro-diffusé permet de réaliser une « cartographie » des particules en fonction de la masse des atomes visibles à la surface. Les atomes les plus « lourds » (Ca, K, etc., plus lourds que le carbone) sont montrés en sur-brillance.

¹⁶ La fusion n'est pas nécessaire à la migration des atomes sur un support. La température de migration est le plus souvent de l'ordre de 75% de celle de fusion des composés (P.Pareja).

Le tableau 39 montre que le lavage diminue de l'ordre de 70% le taux de cendres du charbon. Les taux et compositions des cendres sont comparés pour les 2 charbons déminéralisé et non déminéralisé non prétraités à 1000°C, car des composés peuvent se dévolatiliser à 1000°C. Le taux de cendres du charbon prétraité à 1000°C est supérieur à celui du charbon non prétraité du fait des 18% de matières volatiles restantes dans le charbon produit à 750°C. Le charbon déminéralisé a donc un taux de cendres de l'ordre de 2,6% (calculé) après traitement à 1000°C.

Les taux de cendres paraissent néanmoins un peu élevés. Ils ont été mesurés par oxydation à l'air suivant la méthode CEE-BIPEA 1976-1981 utilisée par le service AMIS du CIRAD à 500°C et qui a été reproduite à 710°C, température proposée par le projet de norme AFNOR NF EN 1860-2 du 20/8/2004, utilisée à l'UPR 42 du CIRAD. La norme européenne XP CEN/TS 14775 pour la détermination des taux de cendres dans les biocombustibles solides prévoit une température d'oxydation de 550°C alors que la norme ISO 1171-1997 requiert une température de 815°C. Une différence du taux de cendres est observée entre ces 2 niveaux de température du fait de la dévolatilisation de certains composés alcalins et d'une possible décarbonatation des cendres (XP CEN/TS 14775).

Les taux de cendres ont été encore reproduits quatre fois suivant la procédure de la norme AFNOR NF EN 1860-2 (710°C). Les taux de cendres présentés dans le tableau 39 ont alors été retrouvés avec un écart-type relatif de +/- 0,5% des valeurs moyennes.

La forte teneur de fer des charbons non déminéralisés n'a pu être expliquée. Le lavage permet d'éliminer près de 75% du potassium et du fer, deux éléments potentiellement actifs vis à vis de la conversion du méthane.

5.1.3. Analyses BET du charbon initial et du charbon déminéralisé

Les surfaces BET et les volumes de pores des deux charbons déminéralisé et non déminéralisé (prétraité à 1000°C), avant conversion du méthane, sont donnés dans le tableau 40. La surface spécifique du charbon de pyrolyse non déminéralisé est relativement faible ($142 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et courante pour un charbon de bois non activé. Les volumes des micropores et de Gurvitch sont respectivement de $0,054$ et $0,084 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. La déminéralisation du charbon a peu d'effet sur sa surface ($185 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et sur la répartition de la taille des pores, représentée sur la figure 106. Les pores de diamètre de l'ordre de 1nm semblent être développés par la déminéralisation.

Tableau 40. Surface BET et volume des micro et mésopores des charbons déminéralisé et non déminéralisé

Echantillon	Surface BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de micropore ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Volume de Gurvitch (micropore et mésopore) ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
Charbon non déminéralisé, prétraité à 1000°C	142	0,054	0,084
Charbon déminéralisé	185	0,066	0,094

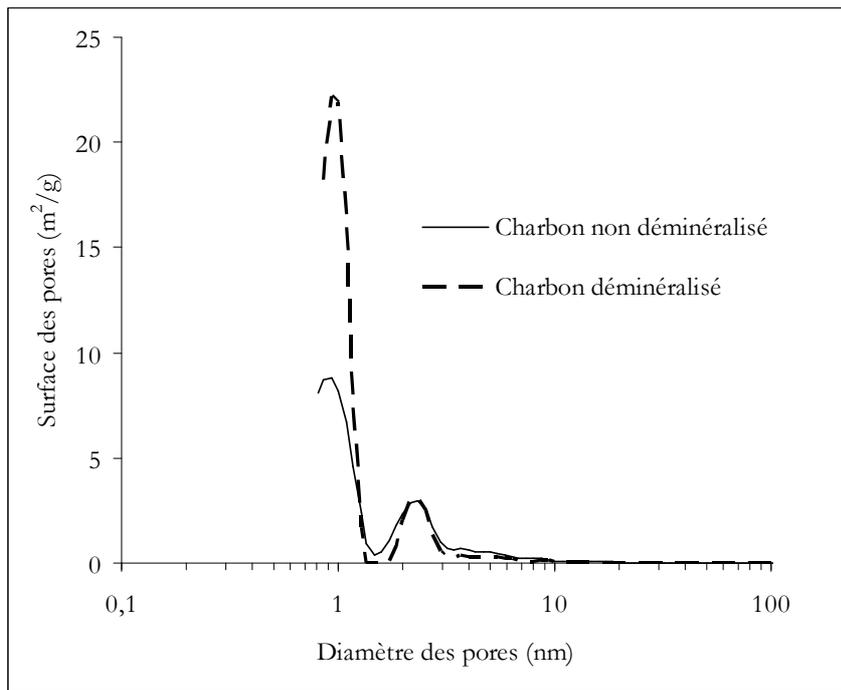


Figure 106. Répartition des diamètres de pores des charbons déminéralisé et non déminéralisé

Globalement, l'extraction des cendres a été jugée satisfaisante et douce dans la mesure où les caractéristiques morphologiques des charbons ont été peu modifiées.

5.2. Influence du taux de cendres sur la conversion du CH₄

La figure 107 représente les variations du taux de conversion du CH₄ pour les deux types de charbons, déminéralisé et non déminéralisé précédemment caractérisés, à 1000°C pour un même temps de contact initial de 120ms et pour les conditions de débit (0,43 NL.min⁻¹) et de composition (CH₄ / 14% – CO / 19% – CO₂ / 14% – H₂ / 16% – H₂O / 30% – N₂ / 7% vol.) nominaux.

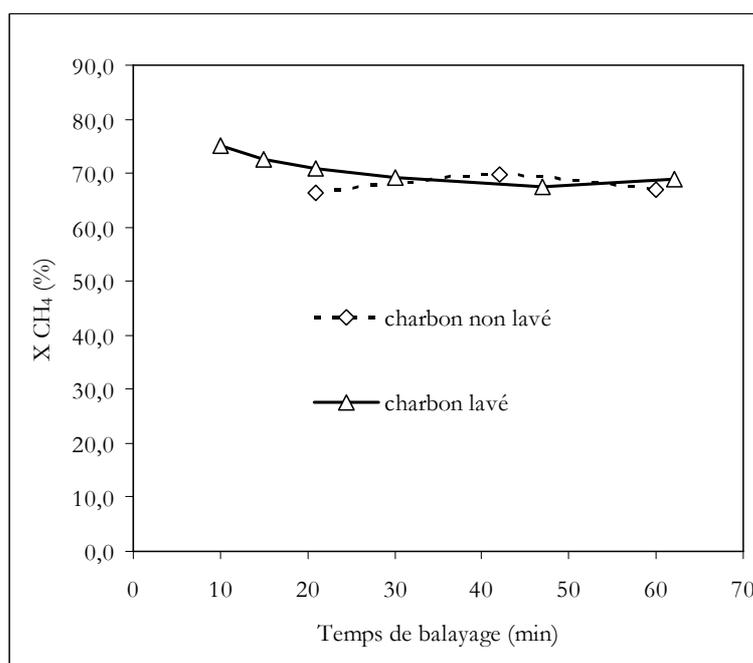


Figure 107. Effet des cendres sur le taux de conversion du CH₄ (1000°C, t_{ci}=120ms)

Compte-tenu des incertitudes du dispositif expérimental, on peut considérer que le taux de cendres n'a pas d'effet significatif sur le taux de conversion du CH_4 pour nos conditions opératoires et pour les taux de cendres étudiés (2,6% et 8,5%), ce qui est en accord avec Kim et al. (2004) et Muradov et al. (2005a).

Cependant, pour des taux de conversion du CH_4 et des températures plus faibles, les éléments minéraux du charbon pourraient avoir un effet catalytique (Kamishita et al., 1977), mais relativement faible et non responsable du fort taux de conversion mis en évidence ici.

Par ailleurs, le taux de conversion du CH_4 avec un charbon à fort taux de cendres, gazéifié en pilote jusqu'à un taux de conversion totale de 80% (J.P. Tagutchou) et donc avec un taux de cendres 5 fois plus élevé que le charbon initial, était de 53% pour un temps de contact de 25ms. Le taux de conversion du CH_4 était de 49% avec le charbon à taux de cendres initial et pour un temps de contact proche. Même si la structure du charbon à fort taux de cendres n'a pas été analysée, ces essais étaient la thèse d'une activité relativement faible des cendres de bois vis à vis de la conversion du CH_4 .

De plus, il a été mis en évidence par MEB que les cendres étaient non uniformément réparties au sein des particules du bois et « agglomérées » en des points précis, ce qui diminue la concentration de sites actifs possibles à la surface du charbon.

L'objectif est donc désormais de déterminer de quel type serait les sites actifs, indépendamment des cendres.

6. Effet de l'apport de H_2O et du mélange $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$

L'apport de H_2O et/ou de CO_2 (toujours présent au sein du mélange $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$) pourrait modifier la structure physique et chimique de la surface du charbon et ainsi générer des sites actifs. L'objectif de ce paragraphe est donc de comprendre l'effet potentiel de H_2O et/ou de CO_2 sur l'activité du charbon.

6.1. Evolution des réactions de gazéification en fonction de la composition de l'alimentation et du temps de balayage

L'objectif de la thèse et de cette partie du mémoire n'est pas de modéliser les vitesses de gazéification du charbon ¹⁷ et les mécanismes d'inhibition de ces réactions, mais seulement de les mettre en évidence en comparant les débits de production FoX1 et FoX2 en fonction du mélange de gaz introduits et du temps de balayage. Ces mécanismes sont importants car ils peuvent modifier les vitesses d'activation ou de cokage du lit de charbon.

La figure 108 décrit l'évolution des débits de gazéification du carbone FoX1 (gazéification par H_2O) et FoX2 (gazéification par CO_2) pour un même temps de contact de 120ms ¹⁸, une température de 1000°C, en fonction du temps de balayage du lit et en fonction de la composition du mélange introduit : gaz réactif $\text{H}_2\text{O}/30\%\text{vol.}$, mélange $\text{CO}_2/14\% - \text{CO}/19\% - \text{H}_2/16\%$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$, composition nominale du gaz. Les pressions partielles des gaz ont été maintenues constantes par compensation avec l'azote.

¹⁷ Le lecteur pourra se référer notamment aux travaux de Mermoud et al. (2006) sur la modélisation de la vitesse de gazéification à la vapeur d'eau.

¹⁸ En réalité, le temps de contact est un peu différent entre les essais du fait d'une expansion moléculaire légèrement différente.

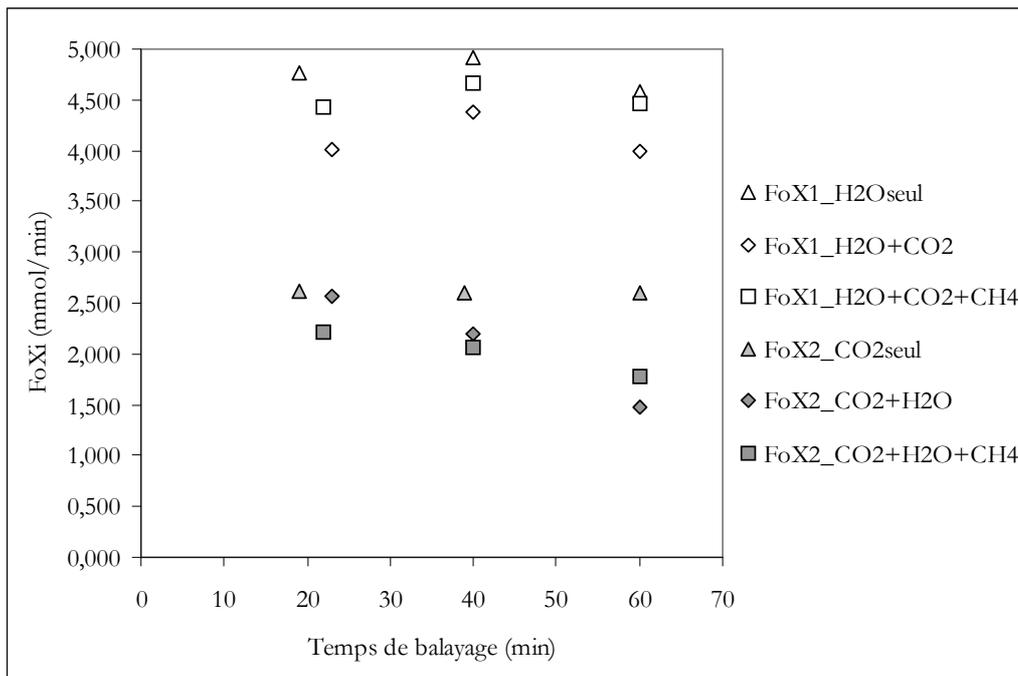


Figure 108. Evolution de FoX1 et FoX2 en fonction du mélange introduit et du temps de balayage du lit (1000°C, $t_{ci}=120ms$)

Le débit FoX1 est toujours supérieur à FoX2 car la vitesse de la réaction (1) est plus élevée que celle de la réaction (2) (Van den Aarsen et al, 1985). De plus, la pression partielle de H₂O, deux fois plus importante que celle de CO₂, augmente encore la vitesse de la réaction (1).

Par ailleurs, le débit FoX1 est maximal lorsque H₂O est injectée seule. Ce point peut être expliqué par des mécanismes d'inhibition du fait de l'adsorption des autres gaz CO₂/CO/H₂ et CH₄ qui diminuent la vitesse de la réaction de vapo-gazéification (1) (Perrot et al., 1971). Pour autant, le taux d'avancement de la réaction (1) avec le mélange nominal est légèrement supérieur à celui de H₂O+CO₂ peut-être du fait de la gazéification du carbone pyrolytique formé par la conversion du CH₄.

On observe de plus une diminution de FoX2 au cours du temps lorsque le mélange introduit contient de la vapeur d'eau qui peut être expliquée par une augmentation de l'inhibition de la réaction (2) par l'adsorption de H₂O. Les fonctions de surfaces, sites d'adsorption privilégiés pour ces 2 gaz, pourraient évoluer au cours du temps de balayage sous H₂O.

Compte-tenu des mécanismes d'inhibition et d'une réactivité du carbone pyrolytique déposé peut-être différente de celle du charbon de bois, nous allons donc examiner la consommation du lit de charbon et la modification de sa structure en présence du CH₄.

6.2. Effet de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ sur l'évolution de la masse du lit de carbone

La figure 109 traduit l'évolution de la masse du lit « charbon+carbone pyrolytique » en fonction de la composition du gaz injecté et du temps de balayage du lit, pour un même temps de contact initial de 100ms, une température de 1000°C avec maintien des pressions partielles des gaz par compensation avec N₂.

L'évolution de la masse du lit de carbone a été déduite par bilan matière sur les gaz. La masse finale calculée après 40 minutes de balayage surestime de moins de 5% la masse réellement mesurée à la fin d'une expérience excepté pour l'essai avec le mélange nominal et le plus fort de taux de conversion pour lequel la masse restante est surestimé de 15%. Les points correspondant aux masses mesurées en fin d'expérience sont présentés sur la figure 109.

Le taux de carbone pyrolytique déposé avec CH₄ seul (14% vol. dans N₂) atteint une valeur maximale de l'ordre 5,9% après 40 minutes de dépôt. Cette valeur est difficilement comparable à celles de la littérature car aucune référence, à notre connaissance, n'est relative à un dépôt de carbone pyrolytique sur le type de lit et dans les conditions opératoires (température, pression, etc.) similaires aux nôtres. Kamishita et al. (1977) donnent un taux de dépôt de 3,6% à 825°C sur un charbon de lignite ou de 13,3% sur un charbon activé, pour une alimentation à 6,5%vol. de CH₄, sans maîtriser le temps de contact car ces expériences ont été réalisées sur une thermobalance. Les résultats de Kamishita sont en accord avec ceux de Moliner et al. (2005) qui ont montré que la masse de carbone déposée était une fonction linéaire de la surface spécifique initiale.

Si on considère une masse volumique du carbone pyrolytique formé à 100 Torr ($\approx 760 \times 14 \%$) et 1000°C de l'ordre de 2000kg.m⁻³ (Kotlensky, 1973), le volume de pores de Gurvitch du charbon initial étant de 0,09cm³.g⁻¹ (tableau 40) et si l'ensemble de ce volume est rempli par le carbone pyrolytique, le gain de masse du charbon serait de 18% ce qui est bien supérieur à la valeur trouvée de 5,9%. De plus, si le carbone pyrolytique remplissait la porosité totale d'un grain (micro, méso et macropores) le gain de masse sera encore largement supérieur à 18%.

Cette différence sera discutée plus en détails après avoir déterminé l'impact sur la structure du charbon des différents mélanges de gaz injectés et notamment du dépôt du carbone pyrolytique (sans gaz oxydant).

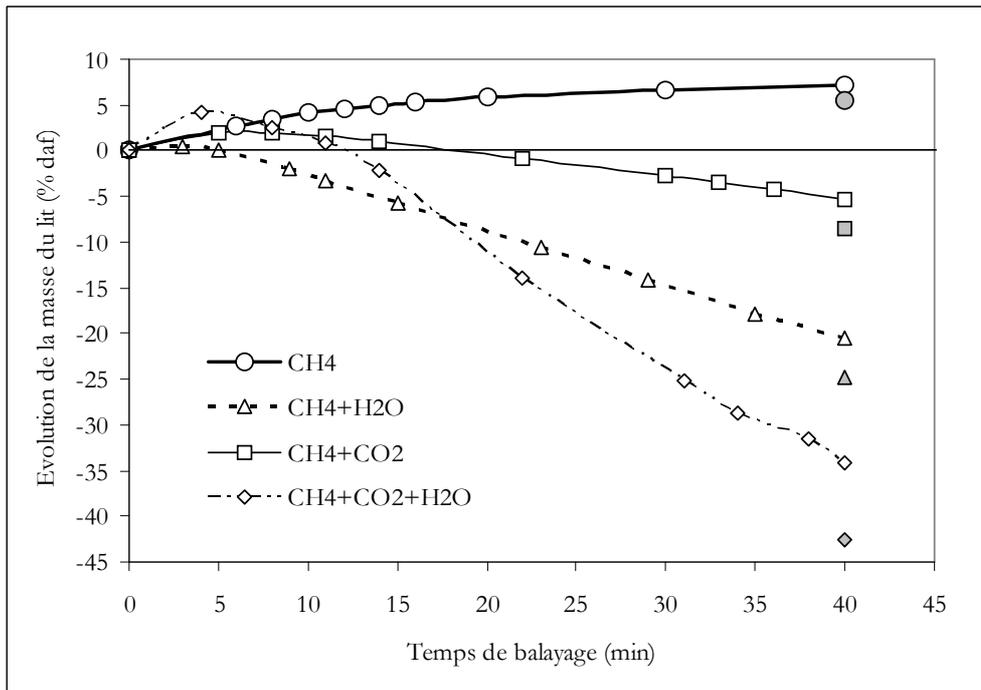


Figure 109. Evolution de la masse du lit en fonction de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ et du temps de balayage (1000°C, $t_a=100ms$)

Les points grisés à 40 minutes de balayage sont les valeurs mesurées à la fin des expériences.

La figure 109 montre que H₂O et/ou CO₂ assure une vitesse de perte de masse relativement constante du charbon, sauf sur les 10 premières minutes de balayage du fait du régime transitoire (pressions partielles des gaz en sortie non stabilisées, régimes des réactions de gazéification non établis, etc.). La perte de masse finale du charbon et sa vitesse (%mas.min⁻¹) augmentent avec les pressions partielles des gaz oxydants (somme de CO₂+H₂O). Ce résultat est en accord avec Kamishita et al. (1977) et Linares-Solano et al. (1987) pour un charbon de lignite mais différent pour un charbon de pyrolyse d'un polymère de vinyle, pour lequel H₂O ou CO₂ ne réagissent pas avec le charbon lorsque du carbone pyrolytique est déposé sur celui-ci. Sur le premier charbon de lignite et sur le charbon de bois utilisé ici, le taux de gazéification est donc supérieur à celui de dépôt du carbone, alors qu'il est inférieur dans le cas du charbon de polymère de vinyle. Pour autant, si du carbone pyrolytique n'est pas déposé sur le charbon de polymère de vinyle, il est gazéifié par CO₂ et H₂O. Ce point montre que le carbone déposé a un impact sur la réactivité du charbon. La réactivité du carbone pyrolytique dépend de plus de la structure initiale du charbon (Lahaye et Badie, 1978).

Par ailleurs, la somme des vitesses de pertes de masse avec CO₂ et avec H₂O est inférieure à celle obtenue avec le mélange CO₂+H₂O, ce qui paraît contraire à l'évolution prévisible du fait des mécanismes d'inhibition. Nous montrerons par la suite que ce point peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique et donc des vitesses spécifiques (par unité de masse du charbon) de gazéification.

6.3. Effet de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ sur les caractéristiques physico-chimiques du charbon

6.3.1. Analyses MEB des charbons

Si on considère une surface active du charbon initial de l'ordre de 150m² g⁻¹ (tableau 40), une densité du carbone pyrolytique de 2000kg.m⁻³ et un gain de masse de 6 %, l'épaisseur de la couche de carbone déposée sur le charbon non activé serait de l'ordre de 0,2nm, si le carbone est déposé de manière homogène sur l'ensemble de la surface. Détecter une telle épaisseur au MEB n'est pas possible. Néanmoins, la conversion du CH₄ est sans doute hétérogène et on a donc cherché à visualiser des agrégats de carbone au MEB.

La figure 110 donne les clichés MEB du charbon initial prétraité à 1000°C (a), du charbon balayé sous CH₄ seul (b), donc avec du carbone pyrolytique déposé et un charbon balayé avec l'ensemble des gaz (c) et activé jusqu'à un fort taux de conversion de 70%.

Avec le même grossissement, les deux premiers clichés (figures 110a, b) montrent une structure « grumeleuse » peu différente alors que le charbon activé a une surface et une structure très érodée par les réactions de gazéification (figure 110.c) du fait du fort taux de conversion atteint pour cet échantillon.

Dans nos conditions, à haute température et basse pression, le carbone formé par le craquage du CH₄ serait un carbone pyrolytique dense de structure laminaire (Kotlensky, 1973). Cependant même si cette structure laminaire est formée, il est très difficile de l'observer au MEB au sein d'un autre carbone, le charbon de bois.

La figure 111 met en évidence des agrégats du type « paillettes » de graphite présents sur les deux échantillons : charbon initial et charbon coké. Ces agrégats peuvent provenir du craquage des goudrons au sein des particules, durant la pyrolyse, mais ne peuvent pas être associés au craquage du CH₄ puisqu'ils sont déjà présents au sein du charbon initial. La pyrolyse du charbon initial a été lente. Les goudrons ont donc un temps de séjour relativement important à l'intérieur des particules, ce qui favorise leur craquage au sein de celles-ci (Kamishita et al., 1977) et donc la formation d'agrégats graphitiques.

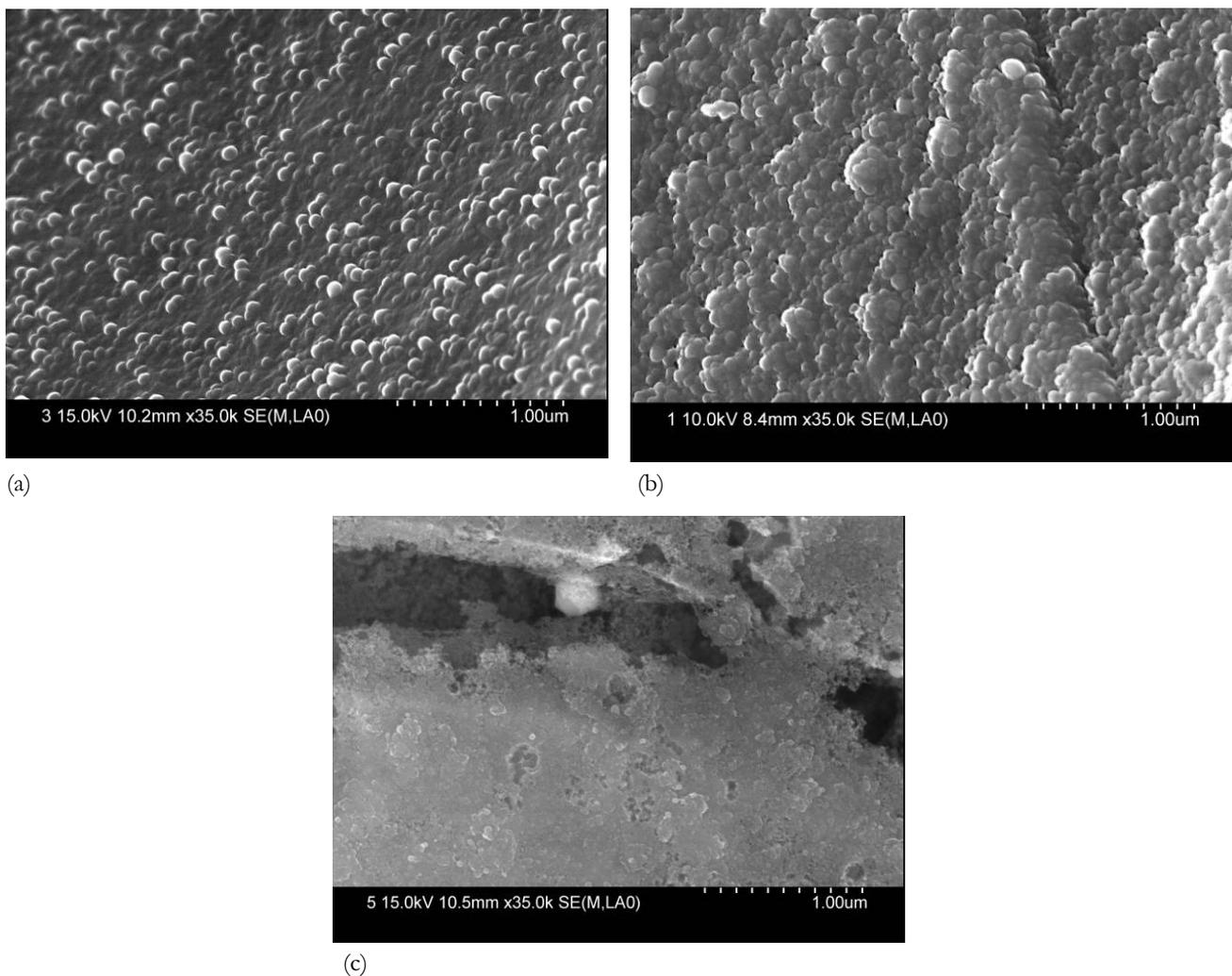
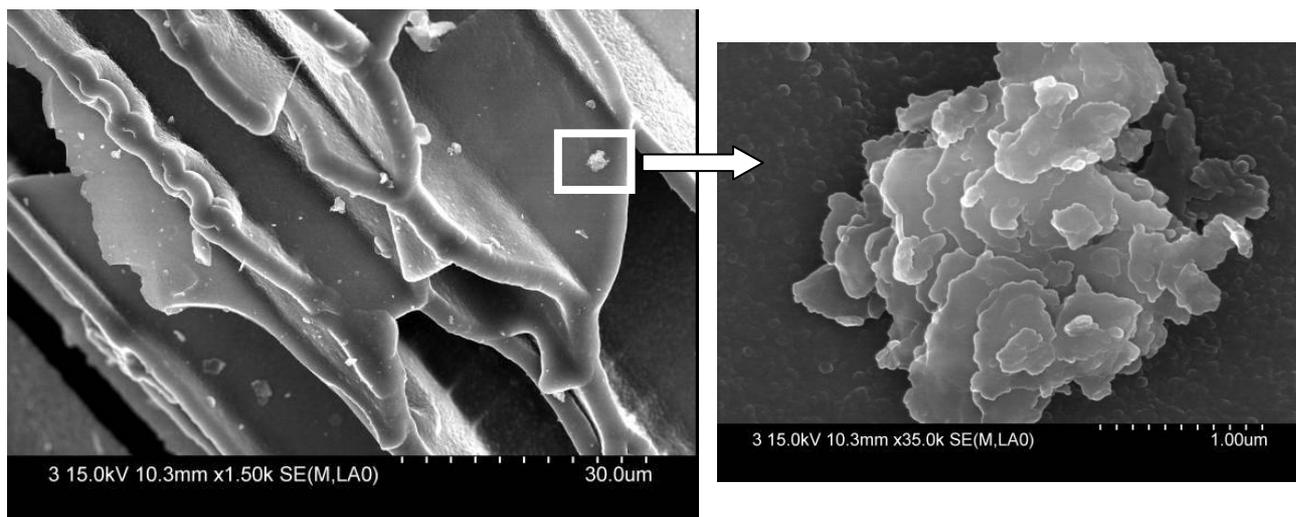
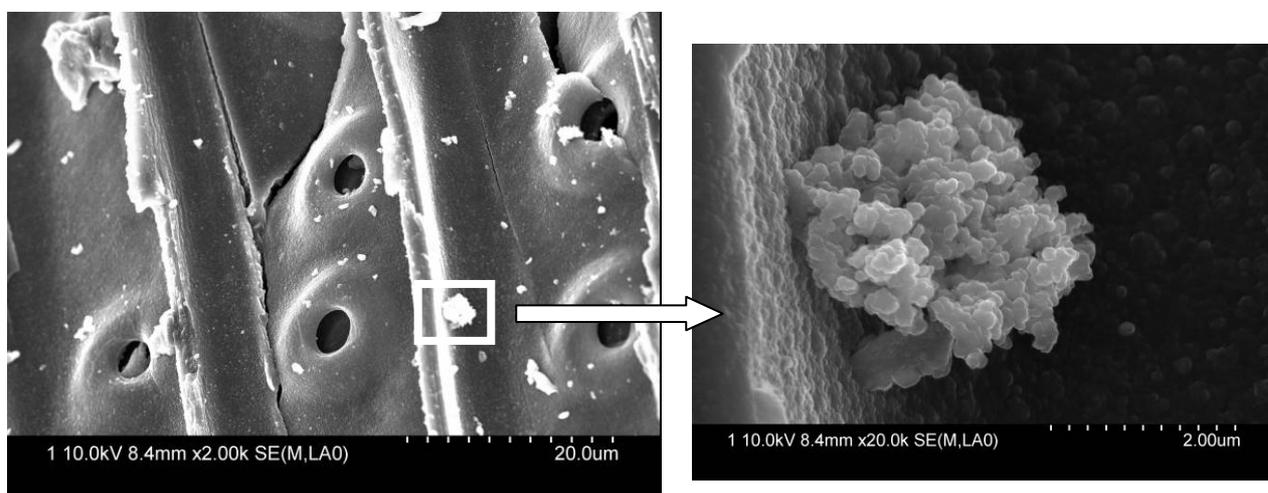


Figure 110. Clichés MEB du charbon initial (a), du charbon coké (b), charbon activé par CO₂ et H₂O (c) : structure « grumeleuse »



(a)



(b)

Figure 111. Clichés MEB du charbon initial (a) et du charbon coké (b) : blocs de carbone graphitique

6.3.2. Analyses BET

Le tableau 41 et la figure 112 présentent les surfaces BET, les volumes des micro et mésopores et la répartition des diamètres de pores du charbon initial prétraité à 1000°C et des charbons obtenus dans les conditions précédemment citées (temps de contact 100ms, 1000°C, à la fin d'un temps de balayage de 40 minutes).

Tableau 41. Surface BET et volume des micro et mésopores du charbon initial et des charbons obtenus après balayage par les différents gaz (1000°C, $t_{ca}=100ms$, 40 min.)

Echantillon	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume de micropores ($cm^3.g^{-1}$)	Volume de Gurvitch (micropores et mésopores) ($cm^3.g^{-1}$)
Charbon initial non déminéralisé, prétraité à 1000°C sous N_2	142	0,054	0,084
Charbon balayé par CH_4 seul dans N_2	20	0,005	0,006
Charbon balayé par $CH_4 + H_2O$	150	0,061	0,129
Charbon balayé par $CH_4 + CO_2$	145	0,056	0,115
Charbon balayé par $CH_4 + CO_2 + H_2O$	297	0,157	0,333

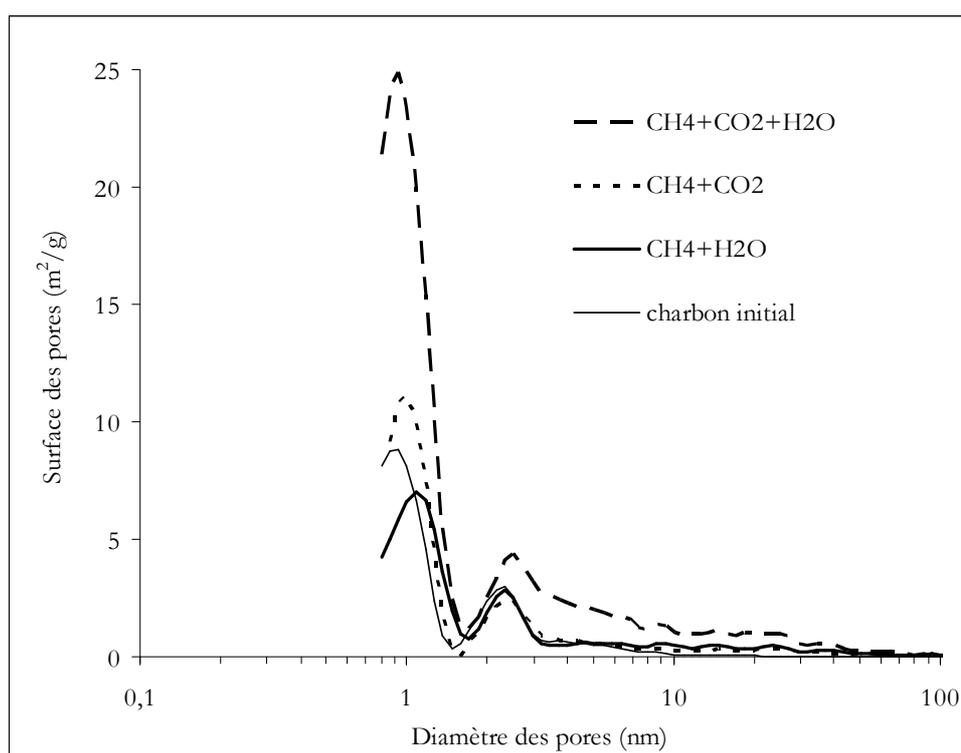


Figure 112. Répartition des diamètres de pores du charbon initial et des charbons obtenus après balayage par les différents gaz (1000°C, $t_{ca}=100ms$, 40 min.)¹⁹

La forte diminution de la surface BET pour le lit balayé sous CH_4 seul (14% vol. dans N_2 , 20 $m^2.g^{-1}$) et la relativement faible masse déposée (5,9%, figure 109) par rapport à la masse potentiellement déposable par remplissage du volume des micro et mésopores du charbon initial (18%, cf. partie III.6.2.) démontre que le

¹⁹ La distribution des diamètres de pores du charbon balayé sous CH_4 seul n'est pas présentée car la surface déterminée est trop faible et proche de la surface externe.

carbone se dépose principalement à l'entrée des pores. Seule une faible fraction de la porosité initiale du charbon devient alors disponible (tableau 41) et la fermeture de l'entrée des pores limite rapidement la diffusion du CH_4 au sein de ces pores²⁰. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par Linares-Solano (1987) et Kamishita (1977).

Deux principaux mécanismes pourraient expliquer la formation du dépôt de carbone à l'entrée des pores (P.L.Walker, 1965). Premièrement, l'hydrogène formé par le craquage du CH_4 peut s'opposer à la diffusion du CH_4 et ainsi limiter l'accès en profondeur des pores. Deuxièmement, plus un système « molécule/solide poreux » est réactif, moins la molécule « a le temps de diffuser à l'intérieur des pores » et plus la réaction a lieu à l'entrée des pores. Par ailleurs, plus l'entrée des pores est grande et plus les molécules peuvent accéder à cette porosité. Pour déposer à l'intérieur des pores les plus petits, il faudrait réaliser la réaction à très faible taux de conversion et sous vide poussé (Kotlensky, 1973).

Par ailleurs, différents auteurs (Moliner, 2005, Kamishita, 1977) ont montré qu'une augmentation de la température du lit entraîne une augmentation de la masse de carbone déposée. En effet, la vitesse de diffusion du CH_4 augmente avec la température et le CH_4 peut alors atteindre une plus grande surface réactive à l'intérieur des pores (Moliner, 2005).

Les volumes de micropores et les surfaces BET ($\sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$, tableau 41) du charbon initial et du charbon balayé sous $\text{CH}_4+\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ et $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ sont proches. L'activation au CO_2 ou à H_2O à 1000°C développe principalement la mésoporosité du charbon mais n'altère pas la microporosité et la surface BET, dans nos conditions opératoires, comme le montre la figure 112.

L'apport simultané de H_2O et de CO_2 augmente sensiblement les volumes de micropores et de mésopores et la surface BET ($\sim 300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

L'activation par H_2O et CO_2 augmente le volume des pores et la surface disponible pour la conversion du CH_4 malgré le dépôt simultané de carbone pyrolytique. Notre étude se différencie donc de celles proposées dans la littérature, le plus souvent avec du CH_4 pur ou avec activation séquentielle (Muradov, 2005b, Pinilla, 2007) car on envisage une activation simultanée du lit de charbon. Le balayage simultané d'un lit de charbon par H_2O ou CO_2 et CH_4 a déjà été étudié par Kamishita (1977) et Linares-Solano (1987), en thermobalance, donc du point de vue de la variation de masse du carbone (charbon+carbone pyrolytique) et non de la conversion du CH_4 et sans maîtrise des temps de contact.

6.3.3. Analyses des fonctions de surface

a. Analyses élémentaires des charbons

L'analyse élémentaire d'un charbon peut être un premier indicateur de sa concentration en fonction de surface (J.F. Maréché). Les analyses élémentaires des charbons sont présentées dans le tableau 42. Les différences observées sur les teneurs massiques en carbone, hydrogène et oxygène de charbons obtenus dans les mêmes conditions ne permettent pas, compte tenu de la variabilité des analyses (analyses effectuées sur des faibles quantités de particules), de présupposer une quelconque évolution des fonctions de surface.

²⁰ Une analyse de la répartition des pores pour un essai avec plus faible dépôt de carbone pyrolytique ($\sim 2\%$), non présenté dans ce rapport, a montré que c'était les micropores qui se bouchaient les premiers.

Tableau 42. Analyses élémentaires des charbons

%mas.	Echantillons			
	Charbon initial, prétraité sous N ₂ , 1000°C	Charbon balayé sous CH ₄ +H ₂ O+CO ₂ durant 20 min.	Charbon balayé sous CH ₄ +H ₂ O+CO ₂ durant 40 min_1	Charbon balayé sous CH ₄ +H ₂ O+CO ₂ durant 40 min_2
C	91,91	85,90	90,00	91,86
H	1,18	0,73	0,65	0,70
O	2,64	2,58	2,23	1,92

b. Analyses FTIR

La figure 113 présente les spectres FTIR du charbon initial prétraité à 1000°C et du même charbon après traitement sous CH₄+CO₂ et sous CH₄+CO₂+H₂O, dans les mêmes conditions que celles étudiées précédemment : 100ms de temps de contact et 1000°C.

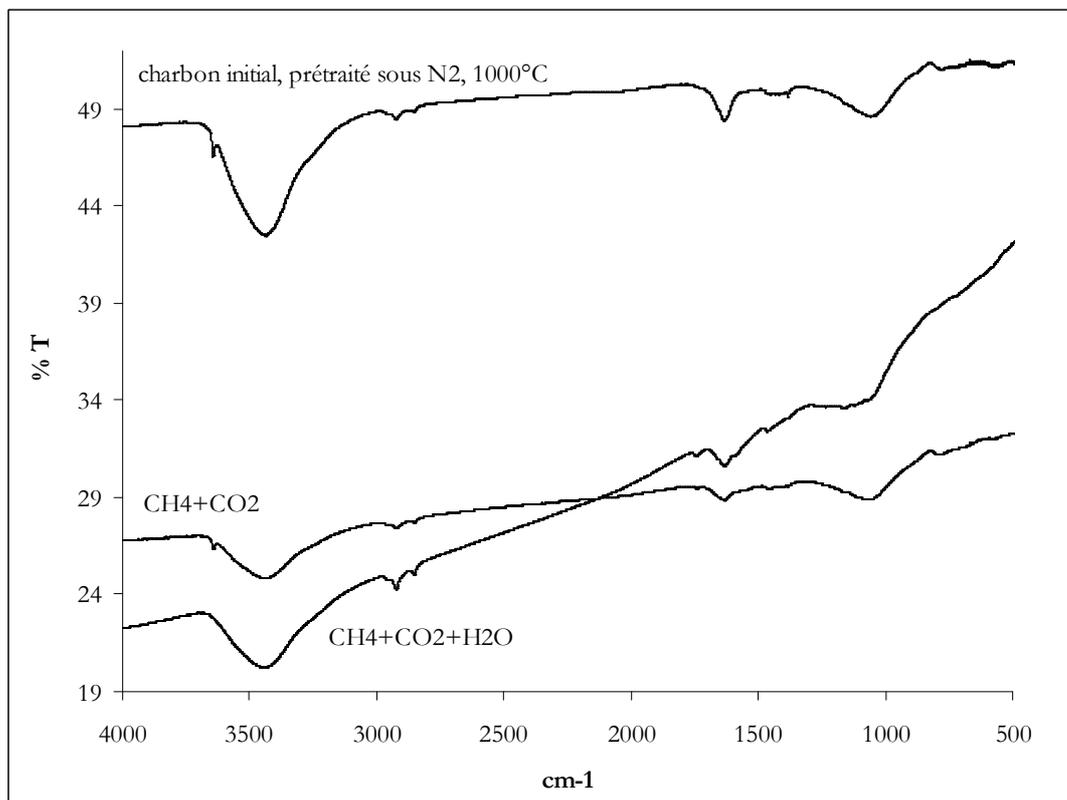


Figure 113. Spectre IR du charbon initial et des charbons traités sous gaz oxydant (CO₂ et H₂O) en présence de CH₄ (1000°C, t_{ci} =100ms, 40 min.)

Les bandes caractéristiques observées et leur origine correspondante (Socrate, 1980) sont :

- 3637 cm^{-1} : groupes OH (élongation) au sein de fonctions alcools et phénols,
- 3440 cm^{-1} : groupes OH (élongation) d'acides carboxyliques,
- 2917 cm^{-1} : groupes CH (élongation),
- 2846 cm^{-1} : groupes CH (élongation),
- 1740 cm^{-1} : groupes C=O (élongation) de lactones et d'acides carboxyliques,
- 1634 cm^{-1} : groupes C=O (élongation) de quinones,
- 1460 cm^{-1} : groupes OH (élongation) d'acides carboxyliques,
- 1384 cm^{-1} : groupes OH (déformation).

L'échantillon prétraité sous N_2 sans oxydation présente toujours des fonctions oxygénées, principalement hydroxyles et carbonyles.

La figure 113 montre que le charbon balayé par CH_4+CO_2 serait moins oxydé que le charbon initial et que celui balayé par $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, car les bandes correspondantes aux groupes hydroxyl (OH) et carbonyle (C=O) sont légèrement plus faibles. Le CO_2 oxyde la surface mais la présence de H_2 dans le mélange pourrait la réduire.

Si l'activation sous H_2O crée des fonctions de surface semblables à l'activation sous O_2 , ce point est en accord avec Figueiredo (1999) qui a montré que l'activation sous O_2 augmentait la concentration en groupement hydroxyl et carbonyle.

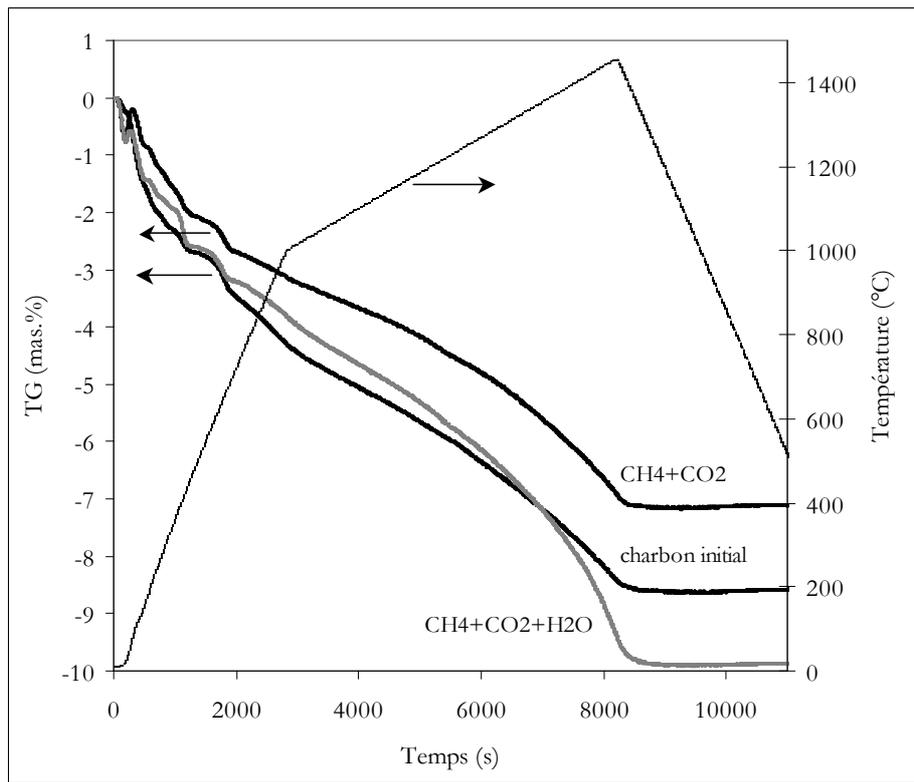
Nous devons néanmoins rester prudent sur l'exploitation des spectres IR car nos charbons ont un niveau de fonctionnalisation très faible, ce qui est normal pour des charbons produits à 1000°C . Les spectres IR de charbons traités à haute température sont peu résolus. C'est pourquoi il est nécessaire de comparer différentes techniques de détermination des fonctions de surface.

c. Analyses TPD

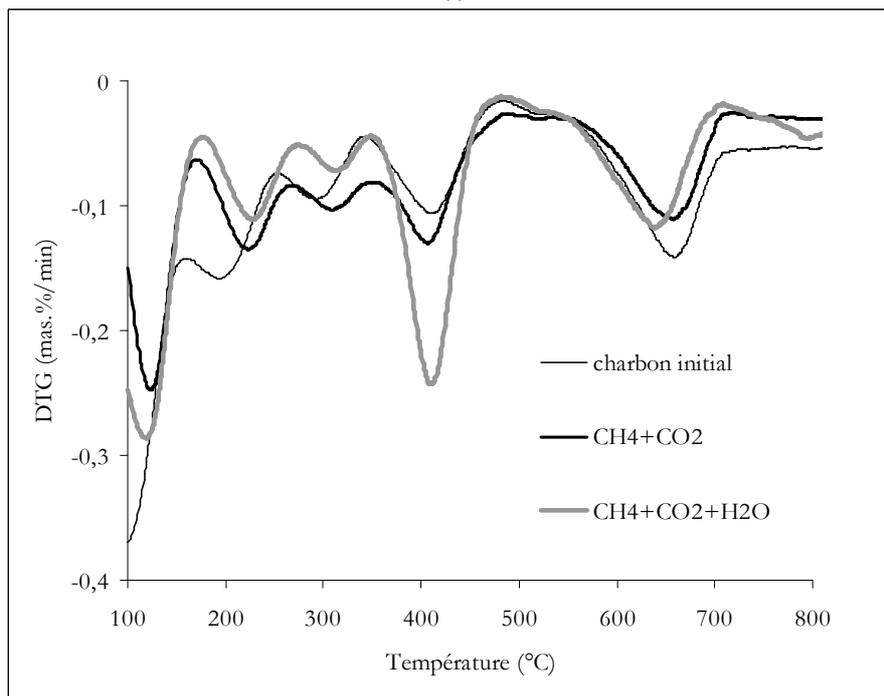
La figure 114(a) donne l'analyse thermogravimétrique (Thermal Programmed Desorption, TPD) des trois échantillons précédents. L'échantillon traité en présence de vapeur d'eau est celui qui présente la plus forte perte de masse, donc la plus forte désorption puis vient le charbon initial et le charbon balayé par CH_4+CO_2 . Ce dernier a la plus faible perte de masse. Il serait donc le moins oxydé, confirmant les analyses FTIR.

La figure 114(b) présente les courbes thermogravimétriques différentielles (DTG) des mêmes essais pour les températures inférieures à 800°C . La principale différence entre les échantillons se situe à 400°C , qui correspond à la désorption des fonctions carboxyliques et lactones sous forme de CO_2 (Figueiredo).

Néanmoins, l'analyse TPD est en accord avec l'analyse FTIR et avec Figueiredo : les charbons produits à 1000°C ont un très faible niveau de fonctionnalisation.



(a)



(b)

Figure 114. Analyse TPD du charbon initial et des charbons traités sous gaz oxydant (CO_2 , H_2O) en présence de CH_4 (1000°C , $t_{\text{a}}=100\text{ms}$, 40min.)

d. Discussion sur l'évolution des fonctions de surface

Le rôle et l'évolution des fonctions de surface restent, à notre connaissance, mal compris.

L'apport simultané de H₂O et de CO₂ crée de nouvelles fonctions de surface, notamment des groupes hydroxyl et carbonyle. Les mécanismes de formation des fonctions de surface par H₂O et CO₂ (mentionnées notamment par El-Hendawy, 2006) n'ont pas été étudiés durant cette thèse mais ce point pourrait être une perspective intéressante pour étudier l'activité d'un charbon vis à vis de la conversion du CH₄ mais aussi vis à vis de sa gazéification.

Dans notre cas, à 1000°C, les fonctions de surface sont en grande partie décomposées (analyses FTIR et TPD, en accord avec Figueiredo et al., 1999).

Il y a donc une formation et une décomposition constante des fonctions de surface en présence de H₂O ou de CO₂ dans notre cas, à 1000°C (mise en évidence par la production de CO, figure 102, et la consommation du charbon, figure 109).

Même si nos résultats sont en accord avec Figueiredo, ils doivent être considérés avec prudence car notre réacteur n'est pas adapté pour la conservation des fonctions de surface par refroidissement rapide du lit. On possède une mauvaise maîtrise du refroidissement du réacteur et donc des fonctions potentiellement désorbées durant celui-ci. Il faudrait avoir un four mobile puis conserver les charbons en atmosphère inerte pour quantifier plus précisément les fonctions de surface.

6.4. Effet de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ sur la conversion du CH₄

Nous allons désormais tenter de comprendre, à l'aide des analyses texturales et chimiques des charbons, l'évolution du taux de conversion du CH₄ en fonction du mélange gazeux d'alimentation.

La figure 115 présente l'évolution des taux de conversion du CH₄ lors des essais précédemment présentés pour : un temps de contact initial de 100ms, une température de 1000°C et pour lesquels la structure des charbons à la fin des 40 minutes de balayage a été présentée.

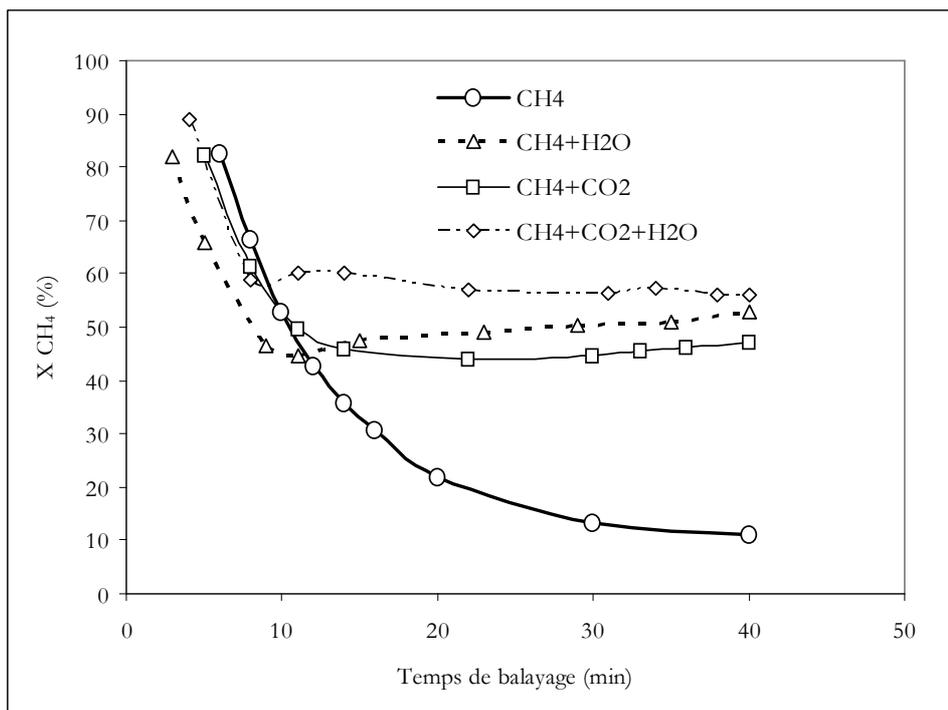


Figure 115. X_{CH_4} en fonction de l'apport de H_2O et du mélange $CO_2/CO/H_2$ et du temps de balayage ($1000^\circ C$, $t_d=100ms$)

Les analyses BET ont montré une forte diminution de la surface pour le lit balayé sous CH_4 seul (14% vol. dans N_2) ($20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). En l'absence de CO_2 et de H_2O , le taux de conversion du CH_4 diminue fortement jusqu'à 10% sans doute du fait du bouchage des pores par le carbone pyrolytique et d'une diminution de la surface accessible. Sans H_2O ou CO_2 , la désactivation du lit est rapide et le taux de conversion du CH_4 atteint un niveau très faible. Ceci est en accord avec la littérature pour de nombreux types de charbon (Moliner et al., 2005, Kim et al., 2004, Muradov et al., 2005a).

Nous avons précédemment montré que les activations simultanées par H_2O et CO_2 maintiennent et augmentent la surface accessible au CH_4 . La figure 115 montre qu'elles stabilisent le taux de conversion du CH_4 à une valeur élevée comprise entre 50 et 60 % en fonction du mélange injecté, pour le même temps de contact. Nous verrons par la suite (paragraphe III.10.2.) que des taux de conversion stabilisés à plus de 75% peuvent être atteints avec des temps de contact plus importants.

Par ailleurs, nous avons montré que l'activation au CO_2 ou à H_2O développe la mésoporosité (2-50nm) du charbon mais sans altérer la microporosité (<2nm) (partie III.6.3.2).

La figure 115 montre que le taux de conversion du CH_4 (avec CH_4 seul) diminue au cours du temps de balayage alors qu'il atteint un niveau stable en présence de CO_2 ou de H_2O sans doute par le maintien de l'accessibilité des micropores.

Ce résultat semble, à première vue, en désaccord avec Moliner et al. (2005), qui a montré que ce serait plutôt la mésoporosité qui entraîne une meilleure stabilité du taux de conversion du CH_4 . Mais Moliner et al. ont travaillé avec du CH_4 pur, sans activation simultanée. Le carbone pyrolytique va alors boucher en premier les micropores (<2nm) et c'est donc bien les mésopores (2-50nm) qui entraînent une meilleure stabilité.

Dans notre cas, l'activation simultanée va maintenir la microporosité et alors une plus grande conversion que celle obtenue pour du CH_4 sans activation simultanée, avec les pores « fermés » par le carbone pyrolytique.

Notre résultat n'est donc pas contradictoire avec celui de Moliner et al. et il peut se justifier par le fait que ce sont les micropores qui présentent la plus grande surface disponible et ce sont eux qui sont le plus facilement bouchés par le carbone pyrolytique.

De plus, l'activation au CO_2 (sans H_2O) entraîne une perte de masse relativement faible (8% sur 40min, figure 109) et donc pourrait assurer une stabilité du taux de conversion du CH_4 sur un temps beaucoup plus long que l'activation avec H_2O . L'activation avec H_2O consomme et déstructure le charbon plus rapidement que le CO_2 , dans nos conditions opératoires (25% de pertes de masse sur 40min, avec H_2O seul) et finalement « gaspille » le support.

L'activation avec H_2O est cependant intéressante car elle assure un taux de conversion plus élevé du CH_4 sans doute du fait de l'augmentation de la surface microporeuse et de sa concentration en sites actifs. De plus, la vapeur d'eau étant déjà présente dans les gaz de pyrolyse et il est préférable du point de vue du bilan énergétique de ne pas la condenser afin de conserver la température du gaz en sortie du réacteur de pyrolyse (cf. paragraphe III.12.2.).

La figure 116 met en relation les surfaces BET des charbons (présentées dans le tableau 41) et le taux de conversion de CH_4 obtenus après les 40 minutes de balayage. Le taux de conversion croît de manière monotone avec la surface spécifique des charbons mais le taux de conversion du CH_4 augmente moins sensiblement pour les plus grandes surfaces BET.

Ce point pourrait notamment être expliqué par les mécanismes d'inhibition à la surface du charbon. Il faut rappeler que les taux de conversion présentés en fonction de la surface BET ont été obtenus avec des mélanges de gaz d'alimentation différents. Les réactifs et produits des réactions (1), (2) et/ou (3) pourraient donc occuper des sites actifs alors moins « disponibles » pour la conversion du CH_4 . Mais nous n'avons pas mis en évidence expérimentalement ces mécanismes d'inhibition.

Une autre hypothèse pourrait être que le taux de conversion du CH_4 à partir d'une certaine surface BET ne dépend plus seulement de la surface BET mais aussi de la concentration en sites actifs.

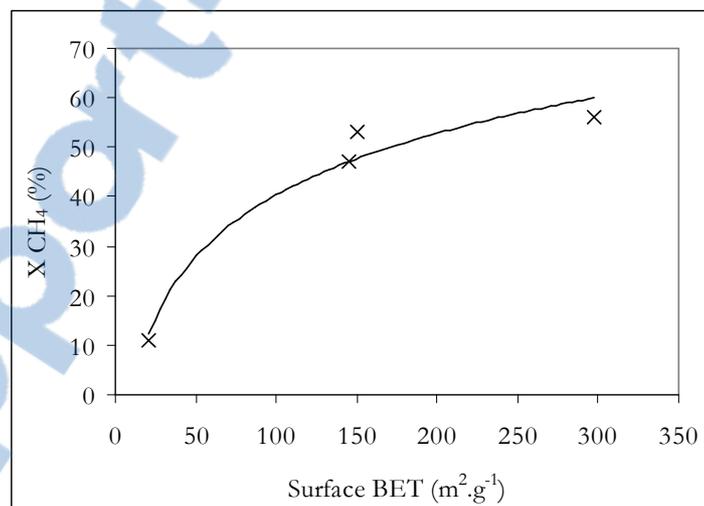


Figure 116. Taux de conversion du CH_4 en fonction des surfaces BET des charbons obtenus après 40 min de balayage par les différents mélanges de gaz (1000°C , $t_a=100\text{ms}$)

Moliner et al. (2005) ont en effet montré que le taux de conversion initial du CH_4 dépend principalement de la concentration en fonctions de surface oxygénées du charbon et non de la surface BET. La surface active du charbon ne serait pas la totalité de sa surface mais la surface accessible des groupes oxygénés.

De plus, nous avons montré que la surface accessible était rapidement limitée par le dépôt du carbone pyrolytique à l'entrée des pores (pour la conversion du CH_4 sans activation). A partir d'une certaine concentration en sites actifs et d'une certaine température, le charbon pourrait être suffisamment actif pour que la conversion du CH_4 ait principalement lieu à l'entrée des pores (notamment des pores les plus petits) et

qu'elle devienne alors moins dépendante de la surface BET²¹. En d'autres mots, plus le système « molécule gazeuse/support solide (ici le carbone) » devient réactif, plus la réaction est rapide, moins la molécule entre en profondeur dans les pores et moins elle dépend de la surface BET (surtout fonction des micropores). Ces mécanismes d'infiltration du CH₄ dans un milieu poreux sont notamment revus par Kotlensky (1973).

Cette interprétation devrait se traduire par une augmentation de la résistance de transfert interne par rapport à celle de la transformation chimique. Nous avons donc calculé le module de Thiele modifié (Zoulalian, 1989) pour les conditions expérimentales présentées sur la figure 116.

Le module de Thiele modifié (nombre adimensionnel) est tel que :

$$\Phi = \frac{F_{0CH_4} X_{CH_4} V_p}{D_e C_{CH_4} S_p^2 N_p} \quad (24)$$

avec :

$F_{0CH_4} X_{CH_4}$, le débit molaire de CH₄ converti au sein du lit (mol.s⁻¹),

V_p , le volume d'une particule de charbon considérée comme sphérique (m³),

D_e , la diffusivité effective (m².s⁻¹),

C_{CH_4} , la concentration molaire du CH₄ (mol.m⁻³),

S_p , la surface externe d'une particule (m²),

N_p , le nombre de particules présentes au sein du lit.

Le module de Thiele modifié permet de comparer un flux de réaction chimique à un flux de diffusion, lorsqu'on ne connaît pas la cinétique vraie de la réaction (ordre et constante de vitesse) mais seulement le flux de réactif consommé (Zoulalian, 1989).

Pour déterminer le module de Thiele modifié, il nous faut déterminer la diffusivité effective (D_e) dans nos conditions expérimentales.

Le libre parcours moyen du CH₄, déterminé d'après Zoulalian (1989), est de l'ordre de 270nm dans nos conditions opératoires (1273K, 100000Pa, diamètre moyen de la molécule de CH₄ de 0,38nm, d'après Kamishita, 1977). Il est supérieur au diamètre moyen des pores (de l'ordre de 2nm). Nous calculons alors une diffusivité de Knudsen (D_K en m².s⁻¹), (Zoulalian, 1989), telle que :

$$D_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (25)$$

avec :

d , le diamètre moyen des pores (m),

R , la constante des gaz parfaits (8,314J.mol⁻¹.K⁻¹),

M , la masse molaire du CH₄ (g.mol⁻¹).

On définit ensuite la diffusion effective, D_e (Zoulalian, 1989), telle que :

$$D_e = D_K \frac{\epsilon}{\tau} \quad (26)$$

²¹ Ce point pourrait rejoindre notamment les observations de Mermoud et al. (2006) qui ont montré que la vitesse de gazéification (avec H₂O) serait plutôt liée à la surface des pores de diamètre supérieur à 3nm. La réactivité de H₂O pourrait être suffisamment rapide pour avoir lieu principalement à l'entrée des micropores (comme pour le CH₄ dans notre cas) et à la surface des mésopores et donc plutôt dépendre de la surface plus accessible des mésopores.

avec :

ϵ , la porosité des particules de charbon,

τ , le facteur de tortuosité des particules de charbon.

Nous avons alors estimé les diffusivités de Knudsen pour deux diamètres moyens de pores (2nm et 5nm) et les diffusivités effectives pour ces deux diamètres et pour des valeurs de porosité de 0,5 et 0,9 et de facteur de tortuosité de 2 et 10. Deux diffusivités effectives sont alors déterminées (tableau 43) pour chaque diamètre de pores : « De min » avec un rapport $\epsilon/\tau=0,5/10$ et « De max » avec $\epsilon/\tau=0,9/2$.

Tableau 43. Diffusivités de Knudsen et effectives en fonction du diamètre moyen des pores et de ϵ/τ

Diamètre moyen de pores (nm)	D_K ($m^2.s^{-1}$)	De min ($m^2.s^{-1}$)	De max ($m^2.s^{-1}$)
2	2,74E-08	1,37E-09	1,23E-08
5	6,84E-08	3,42E-09	3,08E-08

Le module de Thiele modifié, calculé à partir des taux de conversion expérimentaux (figure 116), est représenté sur la figure 117 en fonction des diffusivités effectives et de la surface BET.

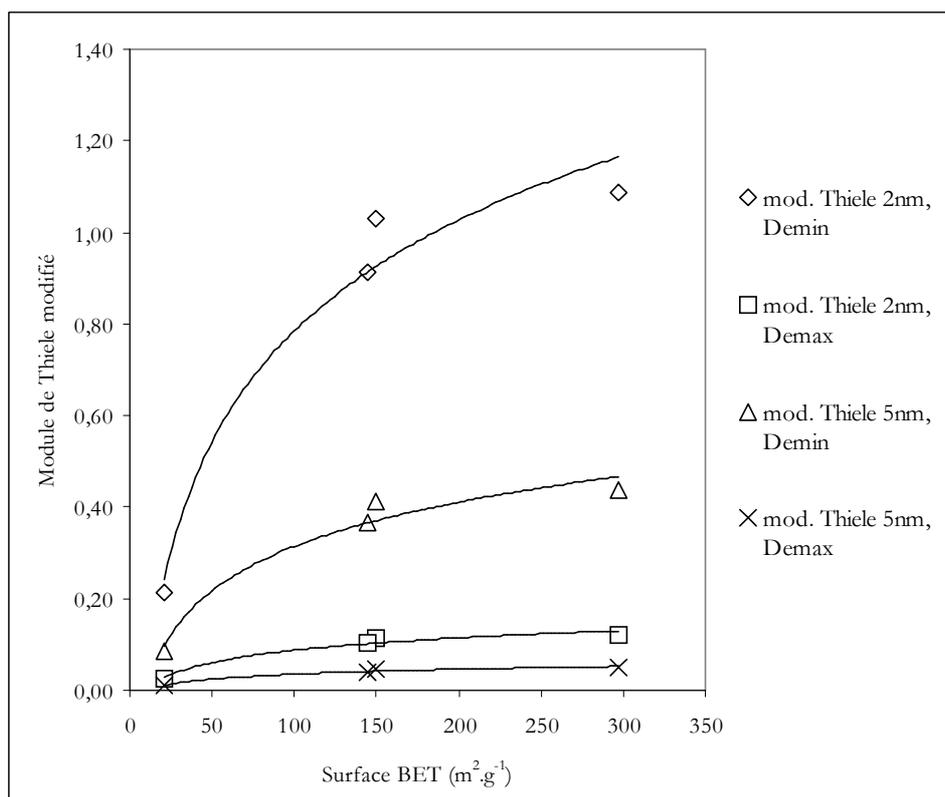


Figure 117. Module de Thiele modifié en fonction de la diffusivité effective, de la surface BET et du taux de conversion expérimental du CH_4

La figure 117 montre que le module de Thiele augmente avec la surface BET et peut atteindre une valeur supérieure à 1 pour une diffusivité minimale et un diamètre moyen de pores de 2nm. Lorsque le module de Thiele modifié est compris entre 0,4 et 2 (régime intermédiaire, Zoulalian, 1989) le transfert diffusif devient de plus en plus limitant. L'accès à la surface des pores pourrait donc être limité pour les plus grandes surfaces BET, avec un diamètre moyen des pores plutôt microporeux (<2nm), et pourrait alors limiter la conversion du CH_4 . Par ailleurs, la diffusivité effective est une donnée assez difficile à connaître dans nos conditions (haute température, etc.) et elle pourrait être encore inférieure aux diffusivités théoriques calculées.

On peut noter que le module de Thiele modifié serait de l'ordre de 120 avec la diffusivité effective déterminée par Kamishita et al. (1977) pour la diffusion du CH_4 dans un charbon de lignite. La diffusion interne serait alors largement limitante dans ce cas.

Des essais supplémentaires, notamment avec des charbons à différentes répartitions de tailles de pores et avec quantification des surfaces de surface, sont encore nécessaires pour comprendre l'effet de la surface BET sur la conversion du CH_4 .

Pour caractériser l'influence de l'eau sur la conversion du CH_4 , d'autres essais ont été réalisés avec arrêt ou apport successif de l'eau. La figure 118 présente le taux de conversion du CH_4 et la teneur en CO des gaz de sortie du lit d'un tel essai. Le lit de charbon à 1000°C a été balayé par le mélange CH_4+N_2 . Le charbon se désactive très rapidement. Puis de l'azote est alors remplacé par de la vapeur d'eau. On observe alors un accroissement de la conversion du CH_4 . L'apport de l'eau permet de « régénérer » le charbon coké par consommation du carbone. La régénération d'un charbon coké par de l'eau sera étudiée plus en détails paragraphe III.8. Puis l'eau est remplacée par de l'azote pour retrouver la composition du mélange initial, de la première étape. Lorsque l'eau n'est plus injectée après avoir activé le charbon, la conversion du CH_4 diminue mais beaucoup plus lentement que lors de la première étape, avant que le charbon ne soit activé par la vapeur d'eau.

La réactivité du charbon est augmentée par la vapeur d'eau et la désactivation du charbon, avec le CH_4 seul dans N_2 , est plus lente, après l'arrêt de l'eau.

Les sites actifs de chimisorption du CH_4 ont sans doute été générés par la réaction (1) de gazéification à l'eau. Du CO (produit de la réaction 1) est analysé en sortie du réacteur après un temps relativement long (supérieur à 20 minutes) après l'arrêt de l'injection de la vapeur d'eau. La désorption du CO pourrait être associée notamment à la décomposition de fonctions carbonyle, relativement stables (Figueiredo, 1999) et générées par la chimisorption de la vapeur d'eau.

Un mécanisme possible de la conversion du CH_4 sur un charbon activé à la vapeur d'eau est donné paragraphe III.7.

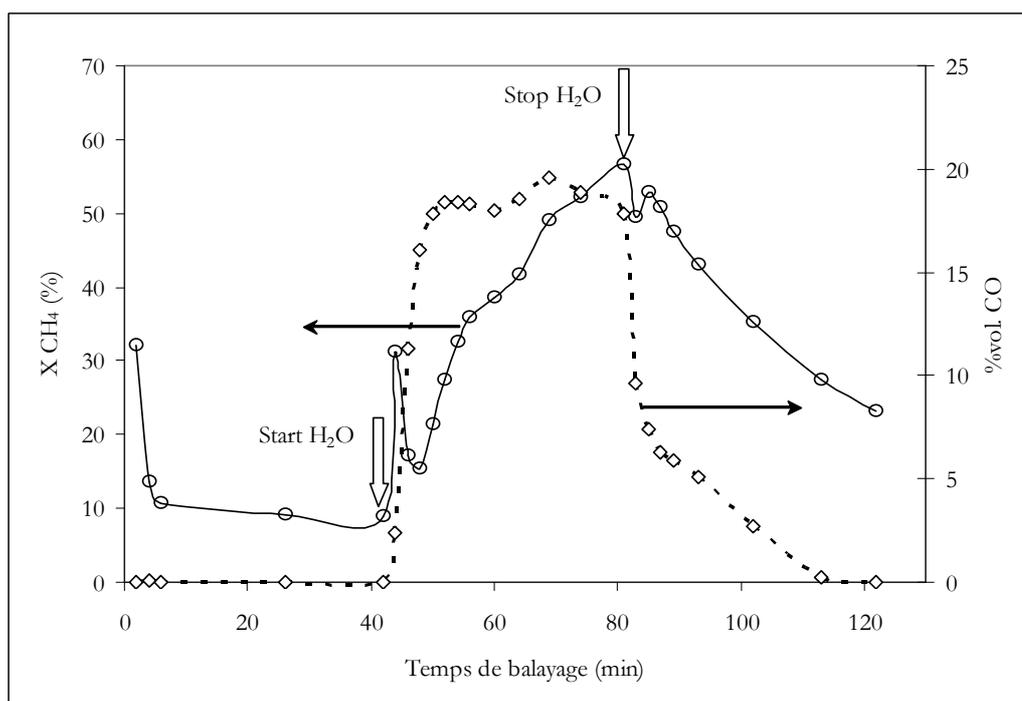


Figure 118. Evolution de X_{CH_4} et du % vol. (sur gaz secs) de CO produit en fonction de l'apport puis de l'arrêt de H_2O (CH_4 sans CO_2 , 1000°C)

L'arrêt de l'eau a été aussi étudié avec une alimentation contenant la composition du mélange nominal ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), à 1000°C et pour différents temps de contact (figure 119).

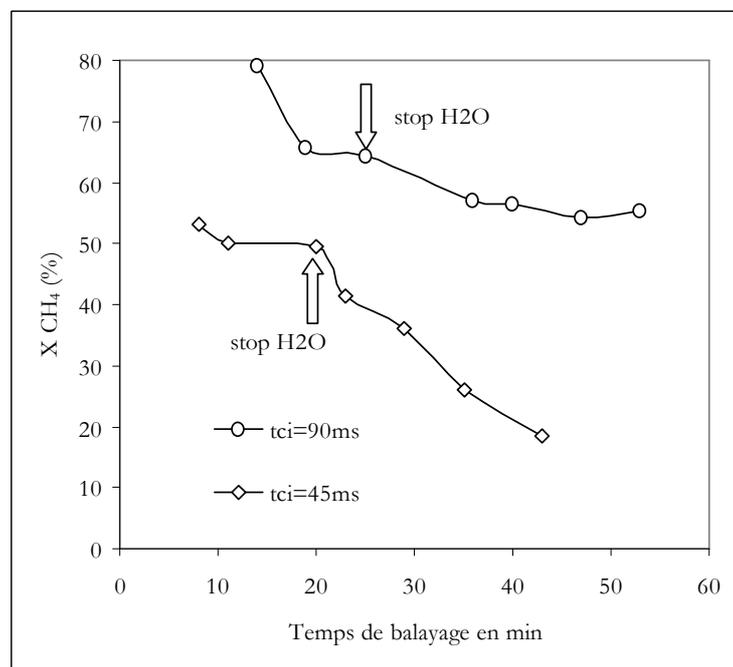


Figure 119. Evolution de X CH_4 en fonction de l'arrêt de H_2O et du temps initial de contact ($\text{CH}_4+\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CO}$, 1000°C)

Pour un faible temps de contact (masse de lit plus faible), on note une désactivation plus rapide que pour un plus grand temps de contact malgré la présence de CO_2 . Ceci est probablement dû à une diminution de la surface totale du lit par bouchage des pores car un essai avec le même temps de contact sans arrêt de vapeur d'eau a montré un taux de conversion stable sur plus de 40 min. La diminution du taux de conversion du CH_4 n'est donc pas due (avec CO_2 , sans H_2O) à une diminution du temps de contact par consommation du lit.

Pour des faibles temps de contact, le taux d'avancement de la réaction (2) de gazéification n'est pas suffisant pour régénérer le lit et « combattre » la perte de porosité induite par le dépôt de carbone pyrolytique. La réaction (2) nécessite un certain temps de contact et une certaine surface disponible totale pour atteindre un taux d'avancement suffisant pour stabiliser la conversion du CH_4 .

La teneur en CO_2 en sortie du réacteur pour le temps de contact initial de 45ms est de 4% vol. alors qu'elle est voisine de 0% pour un temps de contact initial de 90ms. Il y a donc un gradient de concentration, notamment de CO_2 , à l'intérieur du lit et donc un gradient de vitesse d'activation, celle-ci diminuant avec la pression partielle de CO_2 , le long du lit. Il en est de même pour l'activation à la vapeur d'eau. Pour cette raison, on a pu observer un gradient de surface spécifique le long du lit, en fonction de la hauteur d'échantillonnage du charbon (résultats non présentés car trop qualitatifs). La surface totale du lit est donc très difficile à estimer.

La surface totale accessible du lit assure la stabilité de la conversion du CH_4 . Lorsque le temps de contact est augmenté, la surface totale du lit est plus grande et elle se développe plus, du moins jusqu'à un certain temps de contact limite à partir duquel l'ensemble du CO_2 et de H_2O est consommé. Nous montrerons par la suite (paragraphe III.10.1.) que ce temps de contact limite est, dans nos conditions, de $t_{ci} \sim 90\text{ms}$ pour l'activation au CO_2 et il n'est jamais atteint avec la vapeur d'eau du fait de sa plus grande quantité injectée et malgré une vitesse d'activation à H_2O plus importante.

La figure 120 décrit l'évolution de la conversion du CH_4 lorsque l'eau est apportée après un balayage du lit avec CH_4 seul. Le lit est donc chargé en carbone pyrolytique.

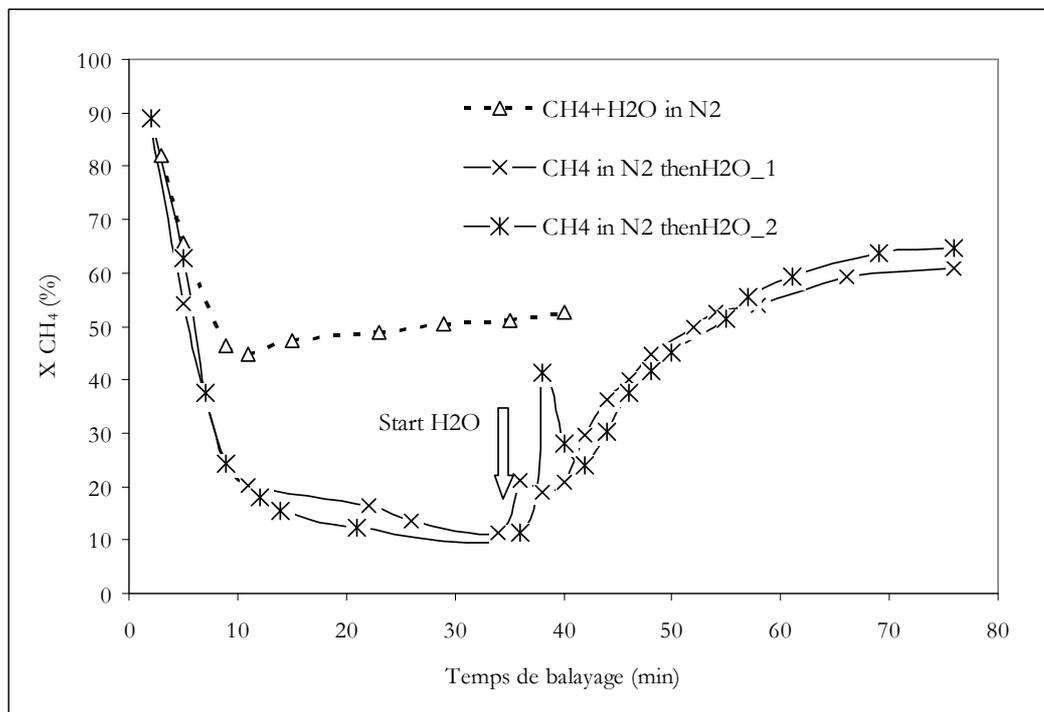


Figure 120. Evolution de X_{CH_4} après l'apport de H_2O ($t_a=100\text{ms}$, 1000°C)

La figure 120 montre que l'effet de l'apport de H_2O sur le taux de conversion du CH_4 est reproductible. Le taux de conversion du CH_4 augmente fortement après injection de l'eau pour retrouver, dans ces conditions, même une valeur supérieure à celle obtenue lorsque l'eau est injectée au début, en même temps que le CH_4 . Le taux de conversion du CH_4 obtenu avec injection au début de l'expérience de H_2O et de $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ a aussi été retrouvé avec une injection de H_2O après balayage du lit par $\text{CH}_4+\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$, avec un temps de contact de 150ms.

Les analyses BET des deux charbons (chargé ou non en carbone pyrolytique) balayés après 40 minutes par H_2O ont montré que la surface du charbon initialement coké est de $250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ après les 40 minutes d'activation, alors qu'elle est de $150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le charbon non coké après la même activation ($150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, cf. tableau 41). La plus grande surface spécifique du charbon initialement coké peut expliquer le plus fort taux de conversion de CH_4 atteint après les 40 minutes d'activation. L'augmentation de surface spécifique peut avoir lieu soit par consommation du carbone pyrolytique, soit par ouverture d'autres pores de la structure du charbon de bois. Néanmoins, on pourrait plutôt penser à une consommation du carbone pyrolytique comme nous le montrerons par la suite (paragraphe III.8.). Mais il est impossible d'assurer que le carbone pyrolytique est effectivement consommé sans marqueur (cf. paragraphe III.8.).

Dans le paragraphe III.11.2., nous proposerons un modèle cinétique phénoménologique permettant de rendre compte de la désactivation des sites actifs par la réaction (3) et de la régénération de sites actifs par la réaction (1)²².

²² La réaction (2) génère aussi des sites actifs mais n'est pas prise en compte, par soucis de simplification, dans le modèle.

6.5. Effet de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ sur les réactions de formation et de consommation du carbone

Le rapport R_c, défini paragraphe II.2.4., compare le débit de dépôt du carbone pyrolytique au débit de consommation du carbone (pyrolytique et charbon de bois). Son évolution pour trois compositions de l'alimentation gazeuse est représentée en fonction du temps de balayage sur la figure 121, pour un même temps de contact initial de 100ms.

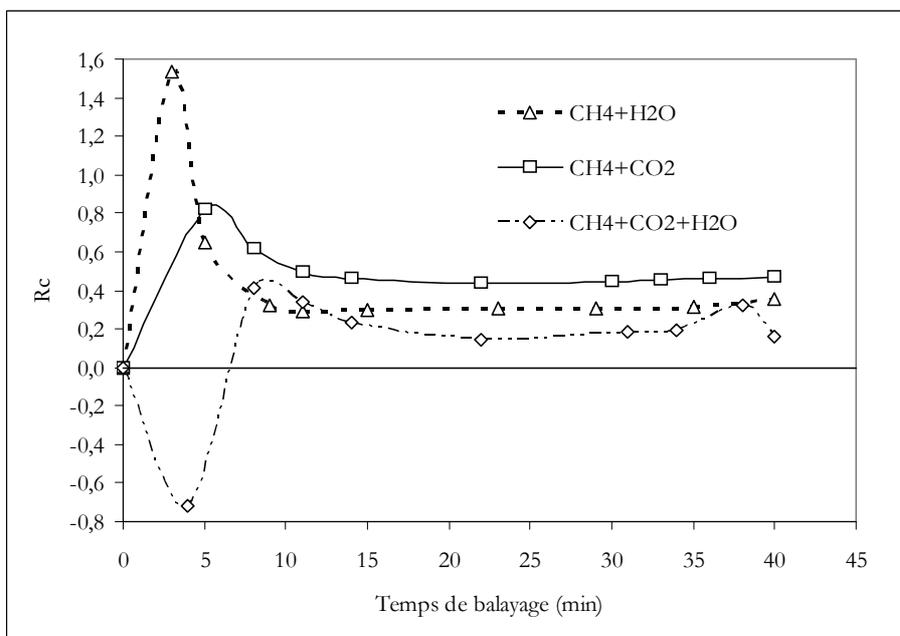


Figure 121. Evolution de R_c en fonction de l'apport de H₂O et du mélange CO₂/CO/H₂ et du temps de balayage (1000°C, t_a=100ms)

Après une période transitoire de 5 à 10 minutes ²³ pour les trois types de mélanges injectés, ce rapport devient sensiblement constant. Il est de 0,45 pour le mélange CH₄+CO₂, 0,30 pour CH₄+H₂O et 0,20 pour CH₄+H₂O+CO₂. Ces valeurs inférieures à 1 montrent que le débit de dépôt du carbone est toujours inférieur à celui de gazéification. Les charbons perdent de la masse. Mais l'indicateur montre de plus que c'est finalement le charbon avec activation au CO₂ qui entraîne un dépôt du carbone (et donc une conversion du CH₄) plus importante par rapport à la consommation du carbone.

Ce serait donc avec une activation au CO₂ qu'on obtiendrait une plus grande stabilité de conversion du CH₄ (pour une conversion à 1000°C) car la consommation du lit sera limitée, comme nous l'avons déjà évoqué. Avec les autres activations H₂O et CO₂+H₂O, le R_c est plus faible, donc le rapport du débit de dépôt (ou du taux de conversion du CH₄) au débit de gazéification est plus faible et on consomme plus rapidement le charbon.

Néanmoins, nous montrerons par la suite (paragraphe III.12.2.) que la pyrolyse du bois produit suffisamment de charbon pour renouveler le charbon activé par le mélange CH₄+H₂O+CO₂. De plus, nous avons montré que le taux de conversion est maintenu à un niveau plus important pour le charbon activé par H₂O+CO₂ qu'avec une activation par CO₂ seul. On pourrait donc traiter une plus forte quantité de CH₄ d'où les possibilités d'apport de CH₄ fossile et du CH₄ recyclé depuis le PSA (Pressure Swing Adsorption), cf. paragraphe III.12.2.

²³ La valeur négative n'a pas de sens physique.

7. Discussion sur la nature des sites actifs et sur le mécanisme possibles

Les essais présentés paragraphes III.5. (effet des cendres) et III.6. (effet de l'apport de H₂O et CO₂) ont montré :

1. que les cendres ne seraient pas les sites actifs pour la conversion du CH₄ dans nos conditions opératoires,
2. que l'apport de vapeur d'eau et/ou de CO₂ « active » le charbon et augmente la conversion du CH₄.

Il est connu de longue date que la réactivité d'un solide carboné vis à vis de O₂, H₂O, CO₂ et H₂ dépend (Walker, 1968) :

- de sa concentration en sites de carbone actifs situés sur le plan des couches de carbone,
- de la présence d'impuretés inorganiques (catalyseurs),
- des limitations diffusionnelles : à quelle vitesse les molécules de gaz peuvent atteindre les sites actifs.

Miura et al. (1988) ont montré que les sites de chimisorption de H₂O (à 25°C) seraient des atomes de carbone avec des liaisons indépendantes qui sont générées à la surface du carbone après la décomposition pyrolytique des oxydes de surface. La décomposition des groupes carboxyl, phénol et carbonyle libèrent du CO ou du CO₂ et génèrent alors les sites actifs.

A 1000°C, on peut penser que l'activation à la vapeur d'eau génère surtout des groupes carbonyle qui se décomposent en CO (Figueiredo, 1999, Coltharp, 1968). L'hydrogène produit proviendrait directement de la décomposition de liaisons directes avec le carbone (Rivin, 1971).

Moliner et al. (2005) ont proposé deux mécanismes possibles concernant la conversion du CH₄ sur un lit de charbon actif : (i) les groupes oxygénés de surface pourraient réagir « directement » avec le CH₄ comme une réaction d'oxydation partielle, (ii) les groupes seraient dans un premier temps désorbés (sous forme de CO et CO₂) et généreraient alors des sites actifs.

D'après Muradov (2005a), la réactivité d'un carbone pour la conversion du CH₄ augmenterait avec sa concentration « en discontinuités énergétiques ».

L'apport d'eau (et de CO₂) vont générer des fonctions de surface. La décomposition des fonctions de surface (mise en évidence par les analyses FTIR, TPD, la production de CO, figure 102, et la consommation du charbon, figure 109) va générer des atomes de carbone avec des liaisons indépendantes (carbones labiles). Ces carbones labiles sont des sites énergétiques, qui pourraient favoriser la chimisorption puis la dissociation du CH₄, comme nous le schématisons figure 122 (de nombreux autres schémas pourraient être possibles). Les fonctions de surface ne devraient pas être les principaux sites actifs de décomposition du CH₄, car le charbon initial (prétraité sous N₂ à 1000°C, ayant ainsi un très bas niveau de fonctionnalisation) a une haute activité initiale (cf. figure 115). Ce point est accord avec Muradov et al. (2005), qui ont montré que des charbons prétraités sous H₂ restent actifs pour la décomposition du méthane.

Si un tel mécanisme a lieu, CO et H₂ pourraient avoir un effet inhibiteur sur la vitesse de décomposition des fonctions de surface et donc sur la conversion du CH₄.

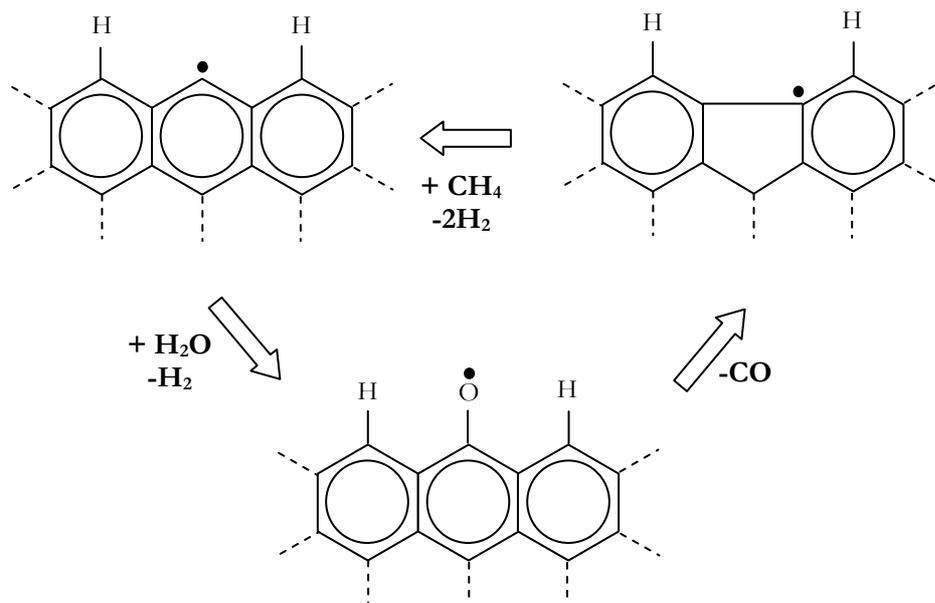


Figure 122. Mécanisme possible, non élémentaire, de l'activation d'un charbon sous H_2O pour la conversion du CH_4

Si un tel mécanisme se vérifie par des expériences avec des traceurs et si on réussit à équilibrer les vitesses d'activation et de décomposition de CH_4 par modification de la température et des pressions partielles, la désactivation pourrait être presque inexistante.

Nous ne savons pas par quelle voie réactionnelle la dissociation du CH_4 et la formation d'une liaison C-C pourrait se réaliser. Le mécanisme pourrait être proche de celui proposé pour des catalyseurs au Ni par Snoeck (1992). Le site actif serait alors dans notre cas un atome de carbone avec une liaison indépendante. Mais on ne sait pas, comme le souligne Muradov (2005a), si les atomes de carbone (carbone du charbon et carbone du méthane) vont se lier et croître sur la couche existante du charbon de bois (comme figure 122) ou s'ils vont former une nouvelle structure de carbone « indépendante ». Dans tous les cas, nous avons montré que le dépôt de carbone réduit la surface accessible par formation de carbone pyrolytique à l'entrée des pores. Le mécanisme de formation de carbone pyrolytique, i.e de grossissement depuis des constituants en C_1 et la formation d'une structure aromatique, pourrait être proche de celui de formation du benzène, via des radicaux C_2 , mis en évidence en phase homogène avec le modèle DCPR (partie E., paragraphe III.7.). Des études complémentaires notamment avec des marqueurs (^{13}C ou ^{14}C) seraient nécessaires pour comprendre ces mécanismes.

8. Influence du carbone pyrolytique déposé sur la réactivité du charbon

Nous avons montré (tableau 41) que le dépôt de carbone pyrolytique (avec CH_4 seul dans N_2) bouche les pores du charbon, diminue la surface accessible et donc le taux de conversion du CH_4 . Cependant, lorsqu'on injecte de l'eau après avoir déposé du carbone pyrolytique, le taux de conversion du CH_4 augmente fortement pour retrouver, dans ces conditions, même une valeur légèrement supérieure à celle obtenue lorsque l'eau est injectée, au début, en même temps que le CH_4 (paragraphe III.6.4., figure 120). Il paraît donc important d'étudier la réactivité vis à vis de H_2O et de CH_4 du lit de charbon chargé en carbone pyrolytique.

Les pertes de masse du lit, sur lequel environ 5%mas. de carbone pyrolytique a été déposé, sont comparées figure 123 à celle d'un charbon non chargé avec du carbone pyrolytique. Les premiers charbons (chargés en carbone pyrolytique) ont été balayés durant 40 minutes avec un mélange CH₄ et N₂ (CH₄/14%vol., sans H₂O). Puis, au temps 0 représenté sur la figure 123, l'eau (30%vol.) a été injectée sur ces charbons en conservant le débit de CH₄ et toujours avec conservation des pressions partielles avec N₂. Le charbon non chargé au temps 0 en carbone pyrolytique est balayé par le même mélange (CH₄/14%, H₂O/30%, N₂ QS.).

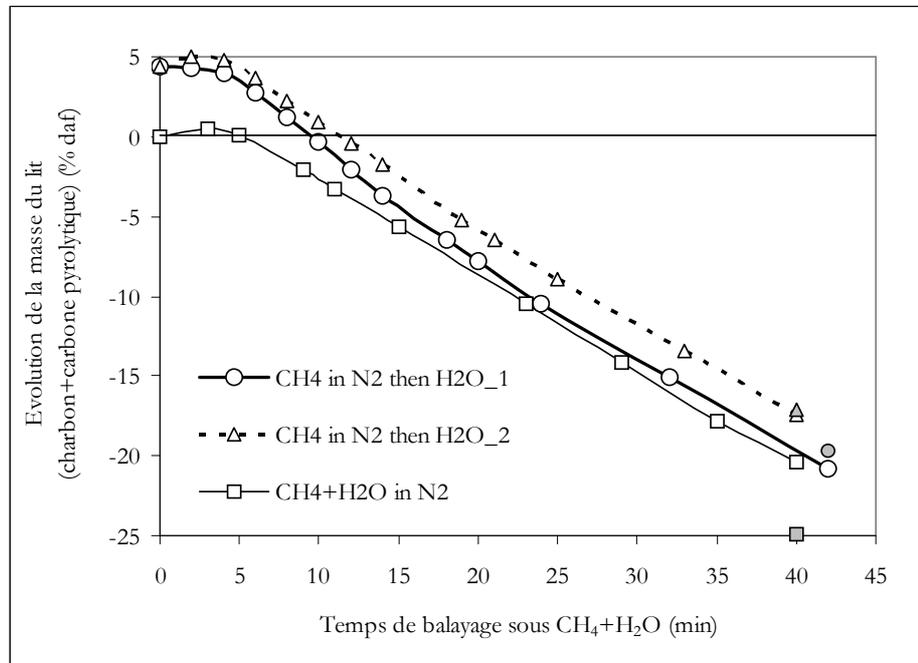


Figure 123. Evolution de la masse du lit après l'apport de H₂O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5%mas.) ou non ($t_{ci}=100ms$, 1000°C)

Les points grisés représentent les valeurs expérimentales mesurées à la fin de l'expérience.

La perte de masse du lit chargé en carbone pyrolytique est du même ordre de grandeur que la perte de masse du lit balayé par H₂O dès l'injection du CH₄. On peut noter les points expérimentaux (grisés) mesurés à la fin de chaque expérience : la masse calculée à la fin du balayage pour les deux essais avec carbone pyrolytique déposé estime très justement la masse réelle à 99 et 100%.

Or nous avons montré que le lit chargé en carbone pyrolytique donnait un taux de conversion initial du CH₄ plus faible que celui non chargé (figure 120) et avait donc un débit de dépôt du carbone plus faible. Ces pertes de masse ne sont donc pas des bons indicateurs de la réactivité du charbon vis à vis de la réaction (1) de gazéification. C'est pourquoi nous comparons ci-dessous les indicateurs de réactivité R_c et les FoX1, débits de consommation du carbone (charbon+carbone pyrolytique), de ces mêmes essais.

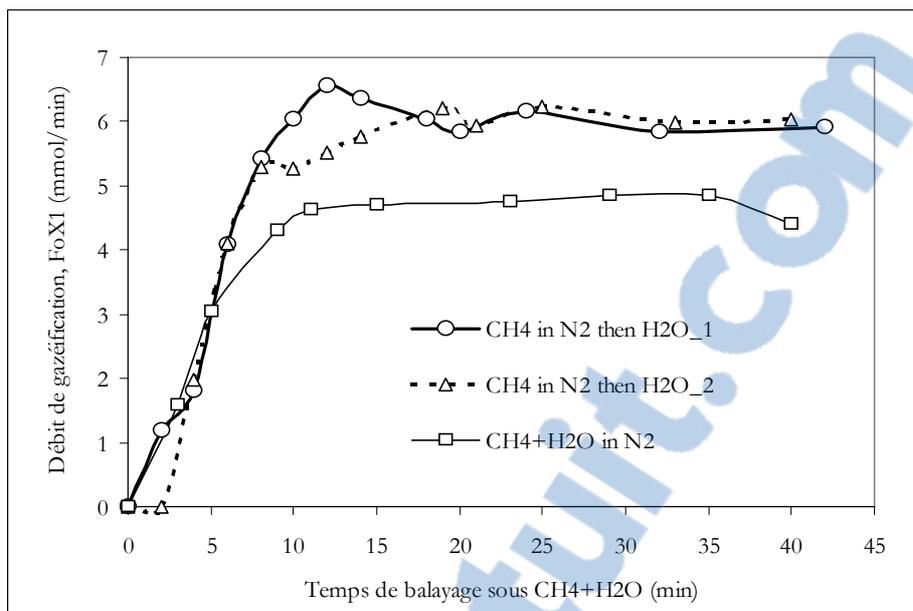


Figure 124. Evolution de FoX1 après l'apport de H₂O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5%mas.) ou non ($t_w=100ms$, 1000°C)

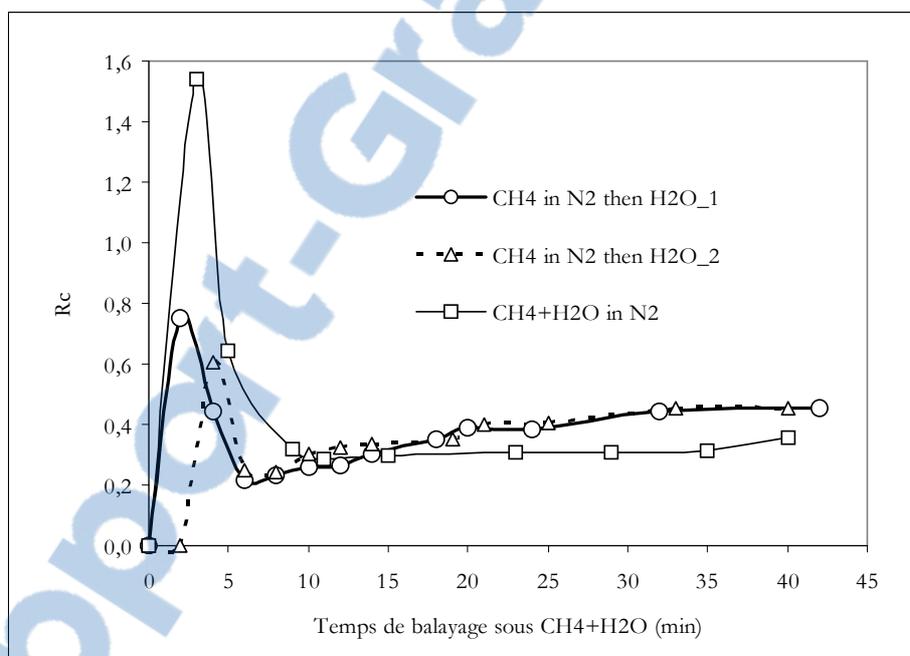


Figure 125. Evolution de R_c après l'apport de H₂O sur un lit chargé en carbone pyrolytique (5%mas.) ou non ($t_w=100ms$, 1000°C)

Bien que la perte de masse soit semblable entre les deux charbons, la figure 124 montre que le débit de gazéification FoX1 du charbon à fort taux de carbone pyrolytique devient très rapidement supérieure à celui avec peu de carbone pyrolytique (avec des injections de l'eau et de CH₄ simultanées). Il atteint 5,9mmol/min, contre 4,7mmol/min pour le charbon non coké, ce qui est le débit de gazéification maximal car l'ensemble de l'eau injectée (5,7mmol/min) est alors consommé. On est donc en défaut de réactif et le débit de gazéification du charbon coké pourrait donc être encore supérieur avec un plus fort débit d'eau.

Pour autant, la surface BET initiale du charbon à fort taux de carbone pyrolytique (20m².g⁻¹) est très inférieure à celle du charbon « nominal » (prétraité à 1000°C sous N₂, 150m².g⁻¹). De plus, la surface BET du charbon balayé après 40 minutes sous vapeur d'eau est passée de 20m².g⁻¹ à 270m².g⁻¹ alors qu'elle a été peu développée lors du balayage du charbon « nominal » (surface de 150m².g⁻¹ à la fin des 40 minutes de balayage). On pourrait donc penser que la réactivité du charbon chargé en carbone pyrolytique vis à vis de sa

gazéification est beaucoup plus importante que celle du charbon non chargé, ce qui semble en désaccord avec Kamishita (1977) mais en accord avec une supposition de Linares-Solano (1987). Néanmoins, Kamishita compare les réactivités de charbon de lignite coké ou non (sous O_2 en thermobalance) en terme de pertes de masse, avec des surfaces spécifiques très différentes, qui est forcément inférieure pour le charbon coké. Il faudrait déterminer avec plus de précision les vitesses intrinsèques (par m^2 de surface accessible) de la réaction de gazéification pour les deux types de charbon, coké ou non, pour conclure sur leur différente réactivité.

Par ailleurs, il est connu que la réactivité d'un carbone pyrolytique dépend du type de support sur lequel il se dépose, et qu'un effet « de mémoire » du support existe même pour des fortes épaisseurs de carbone déposé (Lahaye et Badie, 1978). La réactivité du carbone pyrolytique pourrait donc être différente en fonction du type de charbon utilisée et de leur activation initiale.

Un autre argument va dans le sens de la consommation prioritaire du carbone pyrolytique. S'il n'était pas consommé, la teneur en carbone pyrolytique à la fin des expériences serait de l'ordre de 20%*mas*. A ces niveaux de concentration, on aurait peut-être identifié le carbone pyrolytique au MEB. Cependant, on ne peut pas annoncer avec certitude ce mécanisme de consommation prioritaire du carbone pyrolytique, sans une analyse de marqueurs : par exemple du ^{14}C initialement contenu dans le bois et non dans le CH_4 fossile avec suivi du ^{14}CO par compteur de radioactivité (J.F. Marêché) ou injection de $^{13}CH_4$ puis suivi du ^{13}CO par spectromètre de masse ou par compteur.

Par ailleurs, l'indicateur de réactivité R_c est de 0,45 pour le charbon initialement chargé en carbone pyrolytique contre 0,30 pour le charbon balayé à la vapeur d'eau dès le début de l'injection du CH_4 (figure 125).

La réactivité du charbon préalablement coké vis à vis de la conversion du CH_4 deviendrait donc elle aussi supérieure à celle du charbon non coké. Ce point reste inexpliqué. La réactivité du carbone pour la conversion du CH_4 dépendrait de sa structure turbostratique et de la taille des cristaux de carbone (Muradov, 2005a). En règle générale, plus la structure du carbone est ordonnée (de type graphitique), moins il est réactif (Muradov, 2005a). Le carbone pyrolytique formé devrait être plus ordonné que le charbon de bois et donc moins réactif à surface accessible égale.

Pinilla et al. (2007) calcule par un bilan matière une teneur de 90%*mas*. de carbone pyrolytique dans un charbon actif (CG Norit) après 3 cycles de désactivations/activations séquentielles au CO_2 d'un charbon utilisé pour le craquage du CH_4 pur. Le charbon devient moins réactif (vis à vis du CH_4 et de l'oxydation) au cours de son vieillissement.

Des essais complémentaires, notamment de caractérisation plus précise en thermobalance (Thermal Programmed Oxydation), sont nécessaires afin d'élucider les mécanismes de régénération de notre charbon chargé en carbone pyrolytique.

9. Effets des pressions partielles de CH₄ et H₂O sur la conversion du CH₄

L'objectif principal de ce travail de thèse était de mettre en évidence certains mécanismes d'activation et/ou de désactivation du charbon avec les pressions partielles nominales des gaz injectés et non de modifier ces pressions partielles. C'est pourquoi l'influence des pressions partielles de CH₄ et de H₂O sur la conversion du CH₄ n'a pas été étudiée sur une large gamme. Ce point nécessitera des essais complémentaires notamment pour déterminer l'influence de ces pressions partielles sur les vitesses de conversion du CH₄ et du charbon et sur les temps de désactivation. Il sera aussi intéressant d'étudier l'effet de la pression partielle de H₂ sur l'inhibition de la conversion du CH₄ comme l'a étudié par exemple Makarov et al. (1968) et comme nous l'avons étudié en phase homogène.

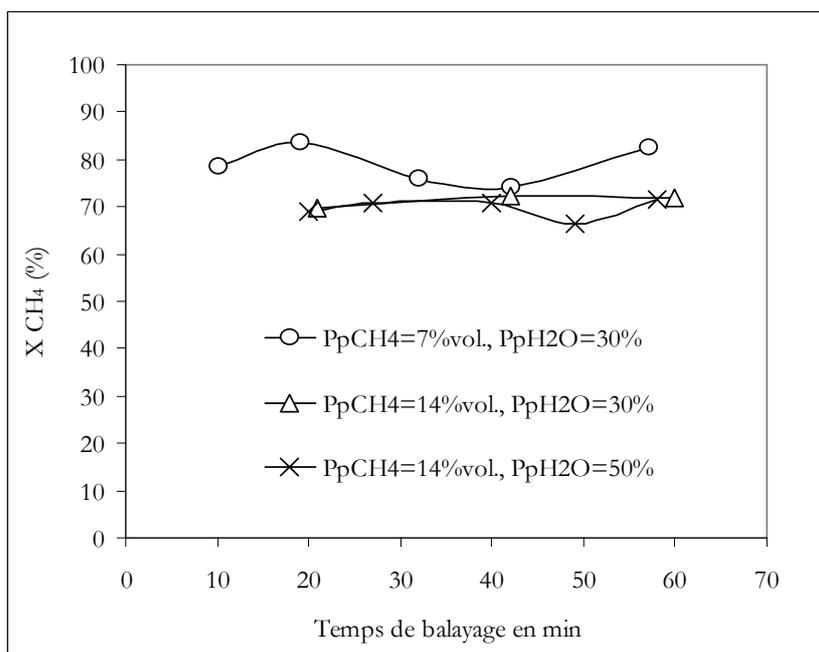


Figure 126. Evolution du taux de conversion du CH₄ en fonction des %vol. de CH₄ et H₂O injectés (1000°C, t_{ci}=120ms)

La figure 126²⁴ montre que l'augmentation de 30%vol. à 50%vol. de la teneur injectée de l'eau a peu d'impact sur le taux de conversion du CH₄. Ce point est en accord avec les résultats précédents : à 30% de H₂O, l'activation est déjà suffisamment rapide pour développer la porosité. La surface spécifique du charbon obtenu après balayage sous 50% de H₂O n'a pas été analysée. Elle devrait être supérieure à celle obtenue avec 30% de H₂O mais comme nous l'avons montré (figure 116) le taux de conversion du CH₄ augmente moins sensiblement pour les plus grandes surfaces BET.

Lorsqu'on diminue la pression partielle de CH₄ de 14 à 7%, son taux de conversion augmente légèrement de 70 à 80% (à 1000°C, t_{ci}=120ms). Cet accroissement du taux de conversion est probablement dû à une diminution de la vitesse de la réaction (3) par rapport aux réactions d'activation (1) et (2) et donc à une plus faible fermeture des pores. Indirectement, cette évolution confirme un ordre cinétique apparent inférieur à 1 pour le CH₄ dans la réaction (3) conformément aux résultats obtenus par Muradov (2005a), Kim 2004 qui ont montré que la vitesse de conversion du CH₄ pur (donc sans activation simultanée) sur différents types de supports carbonés suit une loi cinétique de type :

$$-r_{\text{CH}_4} = kP_{\text{CH}_4}^{0,5}$$

Rapport-gratuit.com



²⁴ Les taux de conversion sont peu stables sans doute du fait de léger problème de surpression et dépression et d'un mauvais tamisage du lit.

Une estimation de l'ordre cinétique apparent, par rapport à la pression partielle de CH_4 , à partir de nos résultats expérimentaux est présentée dans le paragraphe III.11.1.

L'augmentation de la conversion du CH_4 lorsque sa pression partielle diminue pourrait être expliquée par une diminution du bouchage des pores (plus faible débit de dépôt du carbone) et par une diminution de l'inhibition par l'hydrogène produit en plus faible quantité.

10. Effet du temps de contact et de la température

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus avec le mélange de gaz nominal (CH_4 / 14% – CO / 19% – CO_2 / 14% – H_2 / 16% – H_2O / 30% – N_2 / 7% vol.). Les valeurs données de temps de contact correspondent au temps de contact initial.

10.1. Effet du temps de contact sur les débits de consommation et de production des gaz et du carbone

Les débits FoXi (figure 127) sont présentés en fonction du temps de contact initial à 1000°C et pour un même temps de balayage de 20 minutes, car nous avons montré (paragraphe III.6.1.) qu'ils évoluaient en fonction du temps de balayage.

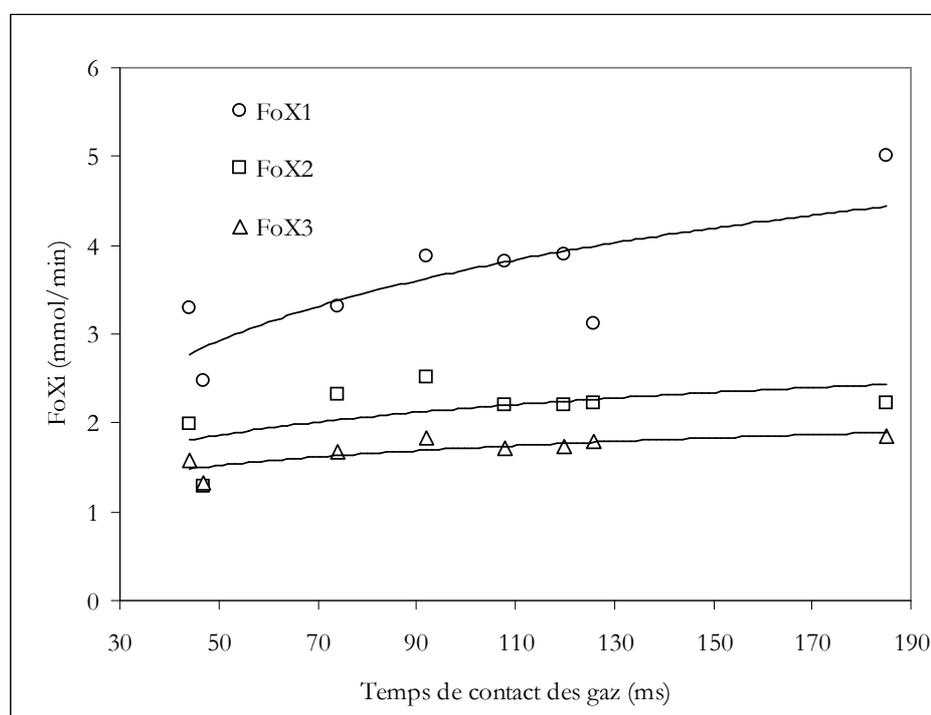


Figure 127. Evolution des débits FoXi en fonction du temps de contact initial (1000°C)

Le débit de consommation du charbon par le CO_2 , FoX2 , atteint un pallier à partir d'un temps de contact de l'ordre de 90ms, qui correspond à une conversion pratiquement totale du CO_2 injecté. Dans la gamme étudiée (50-190ms), le débit de conversion du CH_4 , FoX3 , croit très légèrement. En revanche, le débit de consommation du charbon par la vapeur d'eau, FoX1 , augmente sensiblement avec le temps de contact initial. La très faible augmentation du débit FoX3 alors que le débit FoX1 augmente plus sensiblement

confirme que, dans les conditions opératoires étudiées, la conversion du CH_4 est relativement indépendante du taux d'avancement de la réaction (1) de gazéification, lorsque ce taux d'avancement augmente avec le temps de contact mais aussi avec la pression partielle de H_2O du mélange d'alimentation.

10.2. Effet du temps de contact et de la température sur le taux de conversion du CH_4 et sur la production d' H_2

Les résultats présentés sur la figure 128 sont les taux de conversion de CH_4 maximaux atteints et stables²⁵ en fonction du temps de contact initial et de la température du lit.

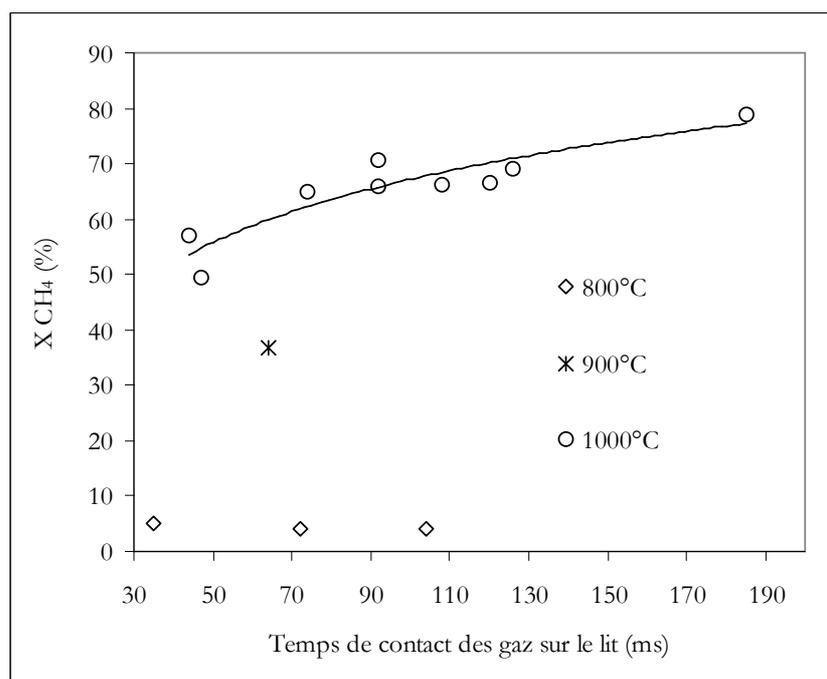


Figure 128. Evolution du taux de conversion du CH_4 en fonction de la température et du temps de contact

Le taux de conversion du CH_4 est toujours inférieur à 5% à 800°C. Il est de 35% à 900°C avec un temps de contact de 65ms. La conversion du CH_4 à 900°C n'a été étudiée que pour un seul temps de contact, par manque de temps. Des essais supplémentaires avec des temps de contact différents seraient nécessaires pour évaluer la conversion du CH_4 à 900°C. A 1000°C, on observe une augmentation du taux de conversion du CH_4 . Il varie de 50% pour un temps de contact initial de 45ms à 80% pour un temps de 185ms. Le taux de conversion du CH_4 a une tendance asymptotique lorsqu'on augmente le temps de contact et n'atteint jamais « 100% ». Cette tendance, couramment observée dans les études cinétiques, peut être expliquée par une diminution de la pression partielle de CH_4 , et donc une diminution de la vitesse de conversion « locale », couplée à une possible inhibition par les produits (alors à plus fortes pressions partielles).

Le rapport hydrogène (R_{H_2}) qui compare l'hydrogène produit par conversion du CH_4 à celui totalement produit par la vapo-gazéification du carbone et par le craquage du CH_4 et le taux de variation d'hydrogène (Y_{H_2} , ici un taux de production) sont présentés sur la figure 129, en fonction du temps de contact initial à 1000°C.

²⁵ Le taux de conversion du CH_4 est stable à partir d'un temps de balayage de 20min pour les temps de contact inférieurs à 100ms et de l'ordre de 40 min pour les temps de contact supérieurs du fait de l'activation plus longue du lit.

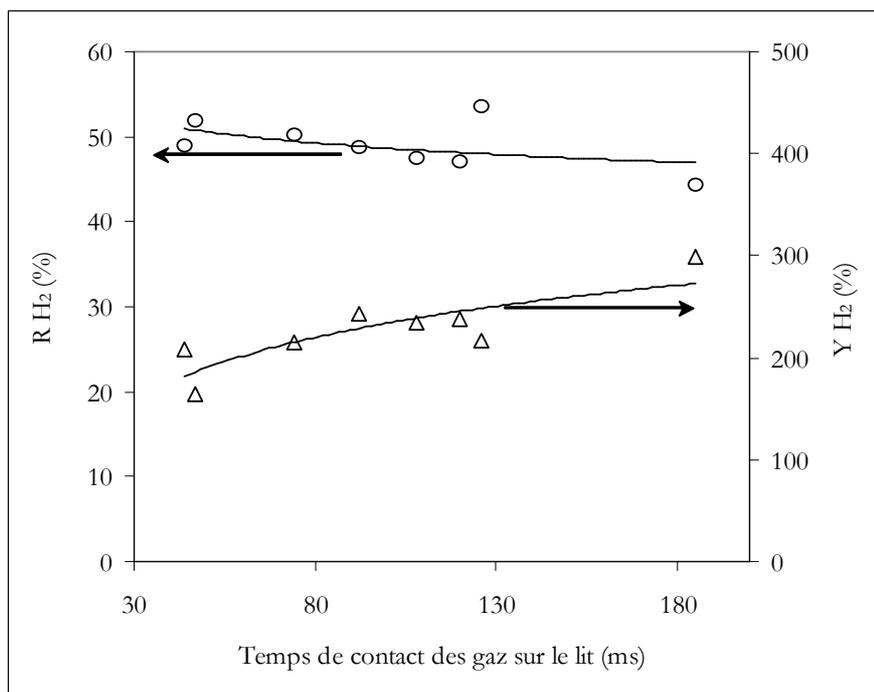


Figure 129. Evolution du taux de production de H₂ et du rapport de production de H₂ en fonction du temps de contact initial à 1000°C

Le taux de production d'hydrogène augmente de 200% à 300% pour des temps de contact compris entre 45 et 185ms. Le débit d'hydrogène de sortie est donc triplé par rapport à celui d'entrée pour un temps de contact de 45ms et il est quadruplé à 185s. De ce point de vue, le lit de charbon est un excellent convertisseur de l'hydrogène (H) contenu dans les gaz sous forme de CH₄ et H₂O en H₂.

Le rapport hydrogène diminue de 52% à 44% lorsque le temps de contact augmente. Cela signifie que l'hydrogène produit par conversion du CH₄ diminue par rapport à l'hydrogène produit par vapo-gazéification lorsqu'on augmente le temps de contact et donc la surface totale accessible du lit. La vitesse de vapo-gazéification serait plus sensible à l'augmentation de la surface totale du lit (ou du temps de contact) que la vitesse de conversion du CH₄, dans nos conditions opératoires.

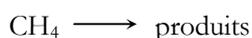
11. Approche cinétique de la conversion du CH₄

11.1. Détermination de la vitesse globale de la conversion du CH₄

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer une loi cinétique globale du craquage du CH₄ dans le cas d'une alimentation du lit avec le mélange nominal.

Le modèle cinétique défini ici n'est qu'une première approche simplifiée pour modéliser la vitesse de conversion du CH₄. Pour une approche cinétique plus approfondie, il faudrait prendre en compte le facteur d'expansion (de l'ordre de 0,25, cf. figure 103) et se placer dans des conditions non limitées par la diffusion (sans doute limité à 1000°C, d'après calcul du module de Thiele figure 117).

En se limitant à une réaction globale telle que :



nous allons déterminer une loi phénoménologique simple qui permet de représenter les résultats expérimentaux présentés en fonction du temps de contact et de la température sur la figure 128.

Soit une expression de la vitesse de réaction, r , d'ordre n par rapport à la pression partielle du méthane et par unité de volume de charbon, telle que :

$$r = k P_{\text{CH}_4}^n = k (RT)^n C_{\text{CH}_4}^n \quad (27)$$

et en admettant que l'écoulement de la phase gazeuse dans le lit de charbon est du type piston, le bilan molaire différentiel du méthane sur un élément de volume dV s'écrit :

$$dF = -k(RT)^n \left(\frac{F}{Q}\right)^n dV \quad (28)$$

avec :

F , le débit molaire du CH_4 ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$),

k , une constante de vitesse ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{atm}^{-n}\cdot\text{s}^{-1}$),

R , la constante des gaz parfaits ($8,2\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T , la température du lit en K ,

Q , le débit volumique total de la phase gazeuse à la température du réacteur et pression atmosphérique ($\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$),

Pour $n \neq 1$, l'intégration du bilan (28) conduit à :

$$F^{1-n} - F_0^{1-n} = -\frac{k(RT)^n}{Q^{n-1}} t_c \quad (29)$$

Pour $n=1$:

$$\ln \frac{F}{F_0} = -k(RT) t_c \quad (30)$$

avec :

t_c , le temps de contact des gaz sur le lit (s).

En introduisant le taux de conversion, X , du CH_4 tel que :

$$F = F_0(1-X) \quad (31)$$

On obtient :

$$\text{pour } n \neq 1, X = 1 - \left[1 - k \left(\frac{F_0}{Q}\right)^{n-1} (RT)^n t_c \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (32)$$

$$\text{pour } n=1, X = 1 - \exp[-k(RT)t_c] \quad (33)$$

A partir des points expérimentaux de la figure 128 à 1000°C , nous avons déterminé par optimisation la valeur du pseudo-ordre cinétique n et de la constante de vitesse k permettant de représenter au mieux les résultats expérimentaux à 1000°C . L'optimisation a été réalisée à l'aide du solveur Excel et par minimisation de la fonction erreur relative comparant les taux de conversion du méthane calculés d'après les relations (32) ou (33) et les taux de conversion expérimentaux.

Il faut rappeler que les résultats expérimentaux présentés sur la figure 128 sont les valeurs stabilisées du taux de conversion du CH₄ pour différentes expériences avec un temps de contact initial différent. On considère le temps de contact initial pour déterminer la loi phénoménologique.

Les résultats expérimentaux du taux de conversion et ceux calculés avec le pseudo-ordre n et la constante de vitesse k optimisés sont donnés sur la figure 130.

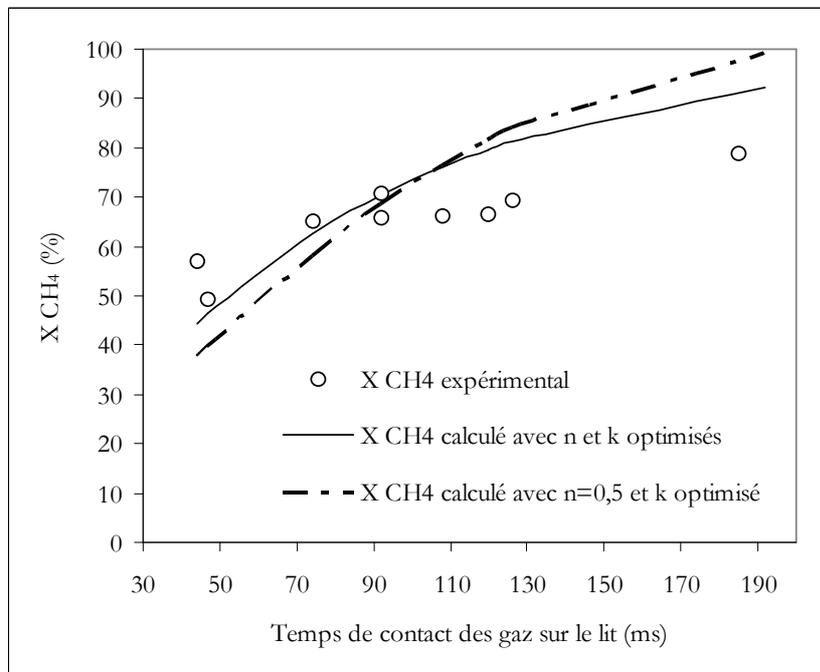


Figure 130. Représentation des taux de conversion du CH₄ expérimentaux et calculés par optimisation de l'ordre n et de la constante de vitesse k

Le pseudo-ordre, n, et la constante de vitesse, k, optimisés pour nos points expérimentaux obtenus à 1000°C sont : n=1, k=127 mol.m⁻³.atm⁻¹.s⁻¹. Une optimisation a été réalisée avec un ordre n fixé à 0,5 car Kim et al. (2005) ont déterminé un ordre 0,5 pour la conversion du méthane (pur) sur lit de charbon activé. La constante de vitesse optimisée pour ce pseudo-ordre nous permettra de comparer notre loi de vitesse avec celle obtenue par Kim et al. L'optimisation, avec n égal à 1, donne des taux de conversion du méthane calculés plus proches des taux expérimentaux qu'avec n fixé à 0,5. Pour autant, la loi phénoménologique proposée et optimisée ne permet pas de formaliser avec précision l'évolution du taux de conversion du méthane et le taux de conversion du CH₄ est nettement surestimé pour des temps de contact initiaux supérieurs à 100ms. Les différences entre les taux de conversion du CH₄ calculé et expérimental sont dues probablement à la non prise en compte du facteur d'expansion (de l'ordre de 0,25) des réactions de gazéification, les concentrations en H₂O et CO₂, n'étant pas en grand excès par rapport à celle du méthane. L'ordre « apparent » de la réaction de conversion du CH₄ est différent de celui déterminé par Kim et al. avec du CH₄ pur sans doute du fait de l'activation simultanée de notre charbon et du mélange de gaz injecté.

L'ordre n optimisé (soit 1 ou fixé à 0,5) est ensuite considéré constant pour déterminer les constantes de vitesse à 800 et 900°C. Lee et al. donne une loi de vitesse avec n égal à 1 pour la décomposition du méthane pur sur des noirs de carbone. Lee et al. et Kim al. donnent des constantes de vitesse, k', par unité de masse en mmol.g⁻¹.atm⁻ⁿ.min⁻¹.

Nos constantes de vitesse par unité de volume, k, ont donc été converties dans ces mêmes unités telles que :

$$k' = k * \frac{60}{\rho} \quad (34)$$

avec, ρ , la masse volumique du carbone considérée égale à $2000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La variation de la constante de vitesse obtenue avec n et k optimisés est donnée en fonction de la température figure 131 et comparée à celle déterminée par Lee et al. avec le même pseudo-ordre ($n=1$). La variation de la constante de vitesse obtenue avec n fixé à 0,5 est comparée à celle déterminée par Kim et al. (2005) sur la figure 132.

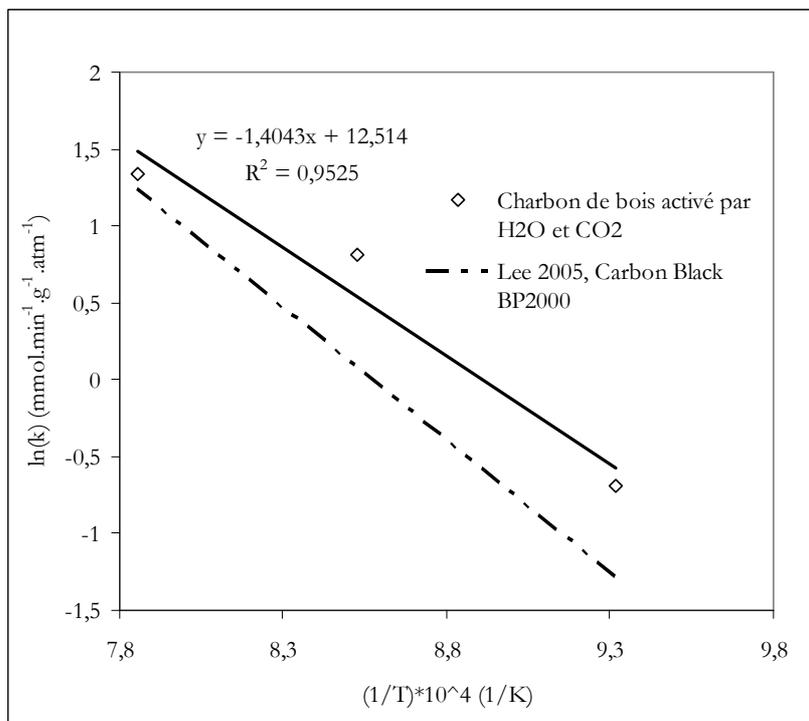


Figure 131. Loi d'Arrhénius de la conversion du CH_4 , $n=1$

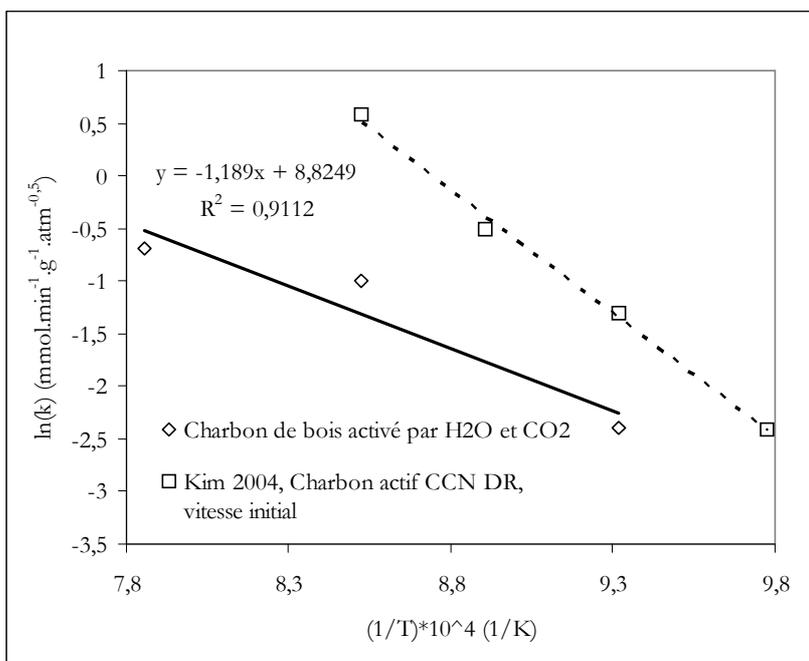


Figure 132. Loi d'Arrhénius de la conversion du CH_4 , $n=0,5$

Les constantes de vitesse, déterminées avec n optimisé ($n=1$) pour les valeurs expérimentales à 1000°C , sont supérieures pour toutes les températures étudiées à celles déterminées par Lee et al. sur des noirs de carbone

pour du CH₄ pur, également pour des valeurs stabilisées du taux de conversion du CH₄ et avec le temps de contact initial. Le charbon de bois activé par H₂O et CO₂ serait donc plus actif que des noirs de carbone vis à vis de la conversion du CH₄.

Les constantes de vitesse déterminées par Kim et al. sur des charbons actifs avec du CH₄ pur sont supérieures aux nôtres car elles ont été calculées à partir de la vitesse initiale de décomposition du CH₄.

La constante de vitesse, k, avec un pseudo-ordre, n, optimisé et égal à 1, est telle que :

$$k = 2,72 \cdot 10^5 \exp(-117000/RT)$$

$$k \text{ en (mmol.min}^{-1}\text{.g}^{-1}\text{.atm}^{-1}\text{)}$$

$$E=117000 \text{ J/mol}$$

Nous donnons dans le tableau 44 à titre de comparaison les énergies d'activation obtenues pour la décomposition de méthane pur sur différents types de carbone.

Tableau 44. Energie d'activation de la décomposition du CH₄ sur différents lits de carbone

	Type de lit	E (kJ/mol)
Kim, 2004	Charbons actifs	186-194
	vitesse initiales car désactivation rapide	
Lee, 2005	Noirs de carbone	143, 183
	vitesse stabilisées	
Muradov, 2005a	Noirs de carbone	205-236
	Charbons actifs	160-201
	vitesse initiales car désactivation rapide	
notre cas	Charbon de bois activé simultanément par H ₂ O et CO ₂	117
	vitesse stabilisées	

L'énergie d'activation pour le charbon activé est dans notre cas inférieure aux énergies d'activation déterminées pour d'autres types de carbones. Des essais à d'autres températures (850 et 950°C, notamment) sont nécessaires pour estimer avec plus de précision l'énergie d'activation de la constante de vitesse. La position des 3 points (800, 900 et 1000°C) utilisés pour le calcul de l'énergie d'activation (figures 131 et 132, diminution de l'énergie d'activation apparente lorsque la température augmente) montre que la vitesse de conversion obtenue à 1000°C est sans doute limitée par la diffusion, ce qui diminue l'énergie d'activation apparente.

Par ailleurs, on peut noter que les énergies d'activation présentées se situent entre celles obtenues pour des catalyseurs très actifs, notamment à base de Ni, de l'ordre de 60 kJ/mol (Koerts, 1992) et l'énergie d'activation de décomposition du CH₄ en phase homogène de l'ordre de 400 kJ/mol (Holmen, 1976) ou de 210kJ/mol déterminé pour le même mélange de gaz en phase homogène (partie E, paragraphe III.6.).

Il faudrait comparer les vitesses intrinsèques par unité de surface spécifique (mol.min⁻¹.m⁻²) obtenues avec les différents types de carbones et dans les mêmes conditions (vitesse non limitée par la diffusion, même température, pression partielle du CH₄, etc.) pour pouvoir comparer plus en détails leur réactivité.

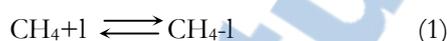
11.2. Modélisation cinétique phénoménologique simplifiée de la conversion du CH₄ en présence d'une activation par H₂O

L'objectif de cette modélisation est de mettre en évidence à la fois la baisse d'activité du charbon liée au dépôt de carbone pyrolytique et une réactivation (ou régénération) des sites actifs cokés par oxydation à H₂O du carbone pyrolytique déposé.

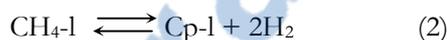
Ce modèle développé par A.Zoulalian a été programmé sous Fortran par B.Ouartassi, doctorant au LERMaB.

En présence d'une alimentation constituée de CH₄ et d'H₂O, les étapes réactionnelles mises en jeu sur les particules de charbon sont les suivantes :

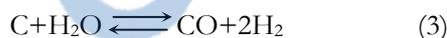
- adsorption du CH₄ sur des sites actifs, noté l :



- réaction du CH₄ adsorbé avec neutralisation du site actif :



- oxydation du charbon par H₂O :



- oxydation du carbone pyrolytique avec régénération partielle des sites, l :



Remarques : Lors de l'oxydation du charbon on pourrait admettre également une formation de sites actifs l (créations de fonctions de surface). Pour la réaction (4), le nombre de sites régénérés est tel que $n \leq 1$.

En admettant que l'étape (1) est à l'équilibre thermodynamique et en supposant que les vitesses des trois réactions indépendantes (2), (3), et (4), ont un ordre cinétique partiel égal à 1, les expressions des vitesses par unité de volume des particules de charbon sont telles que :

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1(\text{CH}_4 - l) = k_1 K_1(\text{CH}_4) \\ r_2 &= k_2(\text{C})(\text{H}_2\text{O}) \\ r_3 &= k_3(\text{C}_p - l)(\text{H}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (5)$$

Dans les relations (5), (CH₄), (H₂O), (C), (C_p-l), (l), désignent respectivement les concentrations molaires (mol.l⁻¹) du CH₄, de H₂O, du carbone des particules de charbon, des sites piégés par le carbone pyrolytique et des sites actifs.

Ce modèle est représenté sur la figure 133.

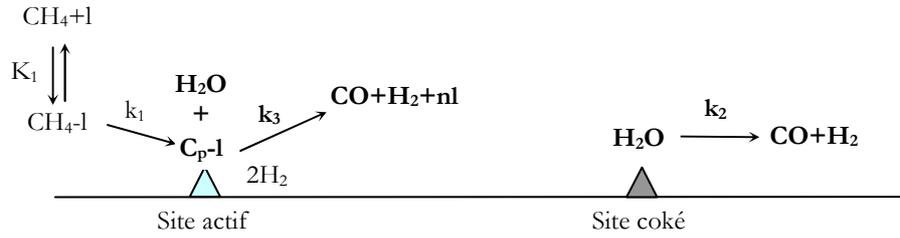


Figure 133. Désactivation par cokage et régénération simultanée de sites actifs par H₂O

Pour simuler l'évolution du taux de conversion du CH₄ au cours du temps, nous raisonnerons dans le cas d'un réacteur où l'écoulement de la phase gazeuse peut être supposé parfaitement agité, la phase solide évoluant dans ces conditions en système fermé homogène. Dans ces conditions, pour un fonctionnement isotherme du réacteur, les bilans matière s'écrivent respectivement :

$$\text{pour CH}_4 : (CH_4) - (CH_4)_0 + t_s \frac{d(CH_4)}{dt} = -k_1 K_1 (CH_4)(l) t_c \quad (6)$$

$$\text{pour H}_2\text{O} : (H_2O) - (H_2O)_0 + t_s \frac{d(H_2O)}{dt} = -k_2 (H_2O)(C) t_c - k_3 (Cp-l)(H_2O) t_c \quad (7)$$

$$\text{pour le carbone des particules de charbon} : \frac{dt_c}{dt} = -k_2 (H_2O) t_c \quad (8)$$

$$\text{pour les sites actifs, } l : \frac{d(l)}{dt} = -k_1 K_1 (CH_4)(l) + n k_3 (Cp-l)(H_2O) + k_2 (H_2O)(l) \quad (9)$$

pour les sites désactivés par le dépôt de carbone pyrolytique, Cp-l :

$$\frac{d(C_p - l)}{dt} = k_1 K_1 (CH_4)(l) - k_3 (Cp-l)(H_2O) + k_2 (H_2O)(Cp-l) \quad (10)$$

Dans les équations précédentes, t_s (s) représente le temps de passage du gaz dans le réacteur ($t_s = V_{\text{vide}}/Q_{\text{gaz}}$), t_c (s) désigne le temps de contact ($t_c = V_{\text{solide}}/Q_{\text{gaz}}$). Le débit volumique de la phase gazeuse est supposé constant. $(CH_4)_0$ et $(H_2O)_0$ sont les valeurs des concentrations en CH₄ et H₂O à l'entrée du réacteur.

A titre d'exemple, nous représentons sur les figures 134 et 135 les résultats d'une simulation avec les paramètres opératoires et cinétiques (fixés) suivants :

$$\begin{aligned} (CH_4)_0 &= 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}_{\text{de gaz}}^{-1}, (H_2O)_0 = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}_{\text{de gaz}}^{-1}, (C) = 167 \text{ mol.l}_{\text{de lit}}^{-1}, \\ t_s &= 1 \text{ s}, t_{c0} = 0,07 \text{ s}, \\ k_1 K_1 &= 5 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, k_2 = 0,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_3 = 20 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, n = 0,9, \\ \text{à } t=0, (l)_0 &= 8 \text{ mol}_{\text{de sites}} \cdot \text{l}_{\text{de lit}}^{-1}, (Cp-l)_0 = 2 \text{ mol}_{\text{de sites}} \cdot \text{l}_{\text{de lit}}^{-1}, \end{aligned}$$

A l'instant initial (figures 134 et 135), le lit est alimenté seulement par du CH_4 . En l'absence d'eau, on observe une diminution du taux de conversion du CH_4 du fait de la diminution de la concentration de sites actifs. Lorsque celle-ci atteint 2mol.l^{-1} , on alimente le lit par le mélange $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. L'apport de H_2O entraîne une régénération des sites désactivés par le dépôt de pyrolytique carbone et donc une augmentation du taux de conversion du CH_4 . Le taux de conversion se stabilise puis diminue progressivement du fait de la perte de masse du lit qui entraîne une diminution du temps de contact.

Cette modélisation simplifiée ne constitue qu'une première approche de la conversion du CH_4 sur des particules de charbons en présence de H_2O .

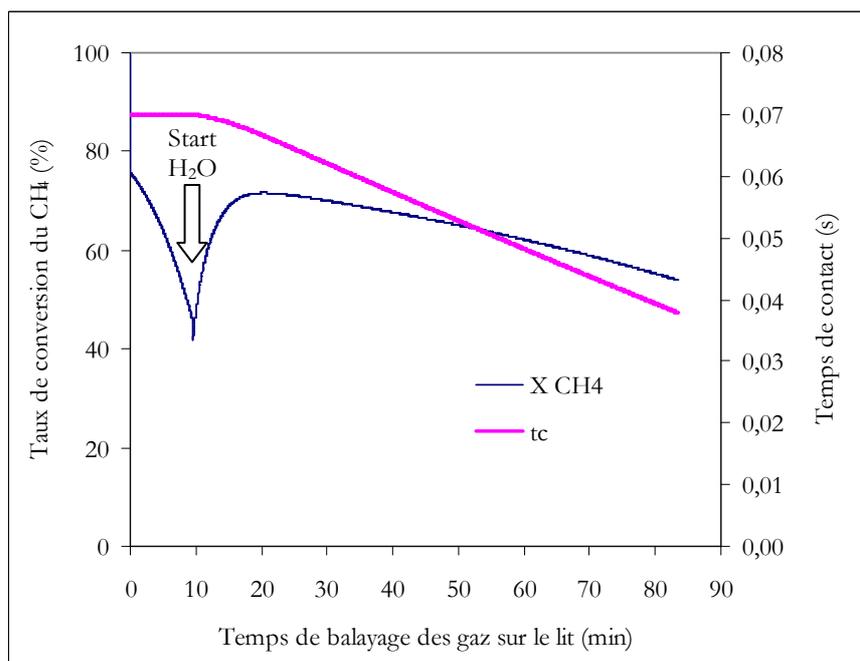


Figure 134. Modélisation phénoménologique simplifiée de l'évolution du taux de conversion du CH_4 et du temps de contact lors de l'alimentation en H_2O en fonction du temps de balayage

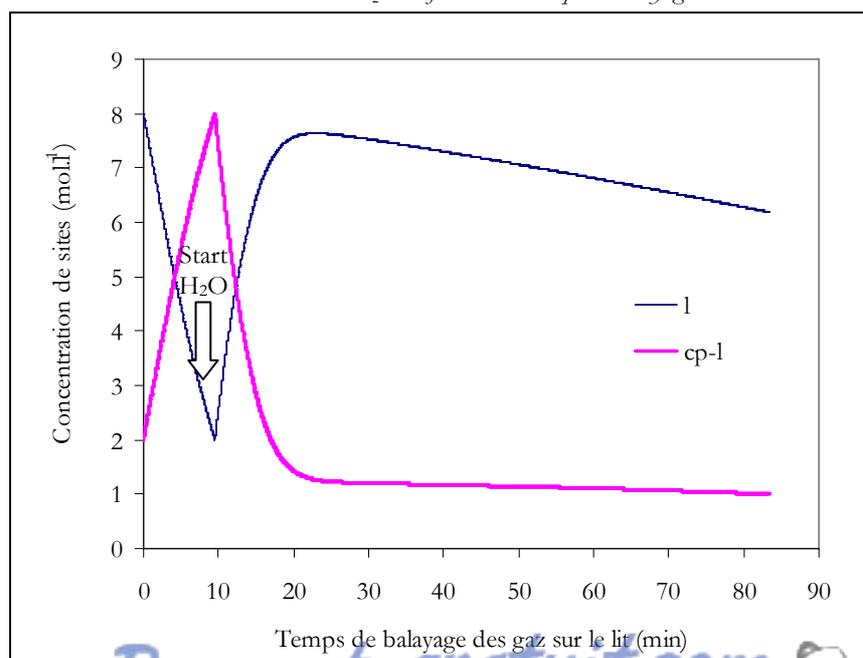


Figure 135. Modélisation phénoménologique simplifiée de l'évolution de la concentration de sites lors de l'alimentation en H_2O en fonction du temps de balayage

12. Approche de faisabilité d'un procédé de pyrolyse couplé avec un lit de charbon

12.1. Etude de la consommation du charbon

Nous avons pour l'instant présenté dans ce rapport des taux de conversion du CH_4 relativement stables lorsque le mélange nominal est injecté, i.e. avec $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CO}$ et H_2O . Or comme l'expérience a lieu en lit fixe, le lit est consommé et le taux de conversion du CH_4 diminue après un certain temps du fait de la consommation du lit qui entraîne une chute du temps de contact. La figure 136 donne les variations du taux de conversion du CH_4 en fonction du temps de balayage et pour différentes valeurs de temps de contact initial, pour le mélange nominal et à 1000°C .

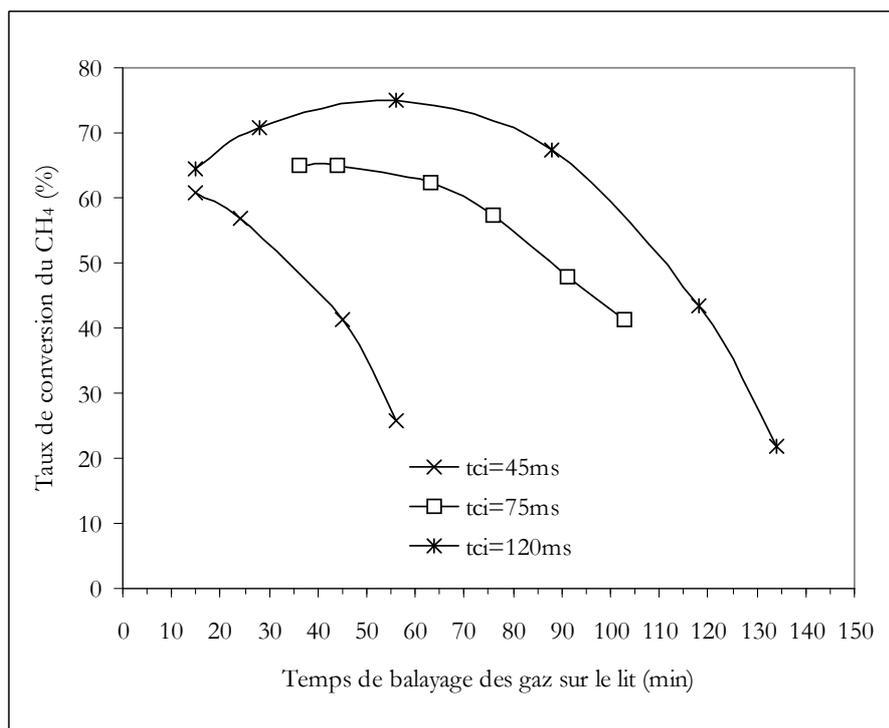


Figure 136. Diminution du taux de conversion du CH_4 en fonction du temps d'injection des gaz sur le lit et du temps de contact initial (1000°C)

La consommation du carbone rend difficilement réalisable la conversion du CH_4 au sein d'un lit fixe sans assurer un renouvellement continu du lit avec le charbon produit par la pyrolyse. Une autre solution serait d'équilibrer les vitesses de gazéification et de dépôt du carbone. Mais ce point semble délicat car il faudrait constamment réinjecter des gaz pour modifier et équilibrer la composition des gaz de pyrolyse. De plus, le lit pourrait se désactiver même sans se consommer, par modification de sa structure chimique. Il faudra donc envisager de réaliser le craquage du CH_4 au sein d'un lit fluidisé double de type TNEE ou Güssing, dans lequel le charbon sera produit par la pyrolyse, renouvelé en continu puis oxydé par l'air. La partie suivante justifie la possibilité d'un tel procédé d'un point de vue du bilan matière et énergie.

12.2. Proposition d'un procédé et bilans matière-énergie associés

Le principe du procédé à lit double, modifié avec un réacteur de craquage sur lit de charbon, est présenté ci-dessous.

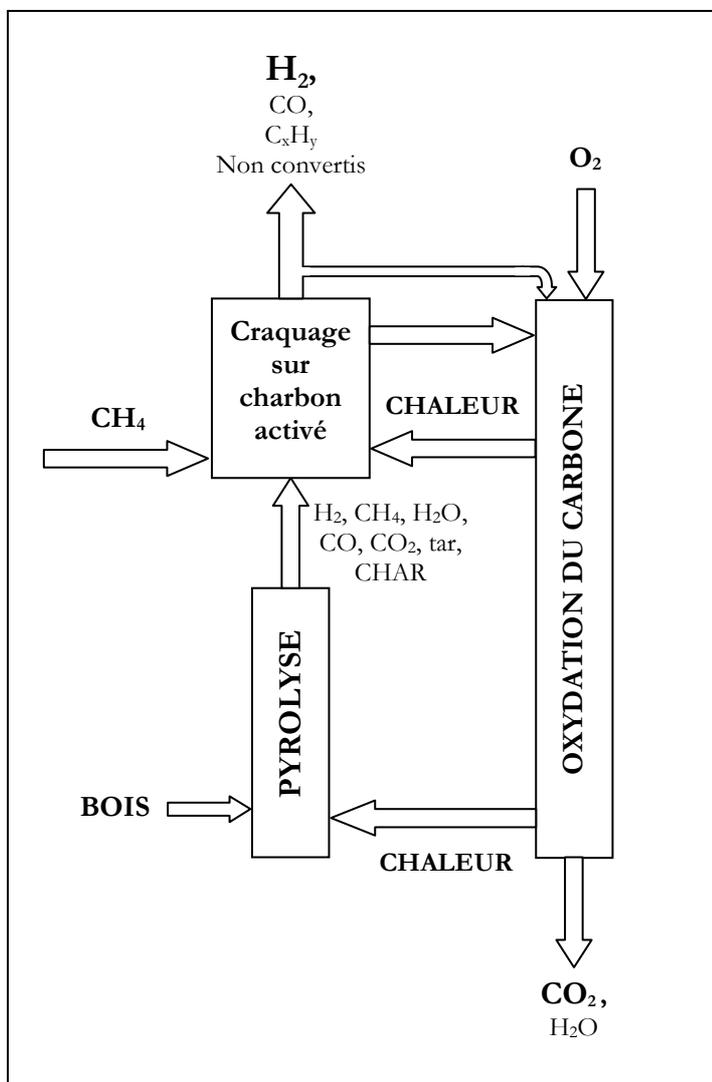


Figure 137. Principe d'un lit fluidisé double avec lit de craquage sur charbon activé

Le principe d'un lit fluidisé double de type « TNEE » ou « Güssing » a déjà été présenté dans la partie B. Analyse bibliographique. Le procédé proposé ici se différencie d'un lit fluidisé double commun car on envisage de coupler en série un lit de pyrolyse et un lit de craquage sur lit de charbon.

La chaleur nécessaire à la pyrolyse et au lit de craquage pourrait être apportée par oxydation du charbon renouvelé, des goudrons condensés et/ou d'une partie des gaz. L'apport d'oxygène au niveau du lit entraînerait une oxydation des gaz (du H_2 et du CH_4). Or, l'objectif est de produire un gaz riche en hydrogène, non dilué dans le CO_2 et/ou l'azote. La chaleur devra donc être transférée, depuis la zone d'oxydation, au lit de craquage par un échangeur de type « tubes de fumées » ou par un caloporteur.

L'analyse bibliographique (partie B. paragraphe V.4.2.3.) a montré que le craquage du CH_4 sur un lit de charbon est le plus souvent envisagé pour du gaz naturel (Muradov 2005b, Kim 2004). Un apport de CH_4 provenant d'une recirculation des gaz de purges du PSA (Pressure Swing Adsorption, figure 139 ci-après) ou du gaz naturel est donc envisagé en amont du lit de charbon sur la figure 137. Un tel couplage « reformage du

gaz naturel » et « pyrolyse du bois » pourrait représenter un enjeu important pour Gaz de France. Nous avons justifié (paragraphe III.6.4.) la possibilité de traiter une plus forte quantité de CH_4 , avec nos conditions d'activation (mélange nominal, 1000°C) du fait du fort développement de la surface accessible par H_2O et CO_2 . Cependant, les débits et pressions partielles de CH_4 supplémentaires possibles, sans atteindre le bouchage de la structure, n'ont pas été quantifiés. L'étude d'un tel couplage n'est pas l'objectif de cette thèse, c'est pourquoi il est seulement mentionné mais non détaillé par la suite.

Par ailleurs, en sortie du PSA, le gaz contient aussi du CO_2 qui pourrait alors être réinjecté sur le lit et fortement limiter l'apport d'eau et de charbon neuf pour le traitement de gaz naturel (avec ou sans couplage avec la pyrolyse du bois).

Les principales données d'entrées utilisées pour le calcul de la puissance nécessaire au lit de charbon sont présentées sur la figure 138.

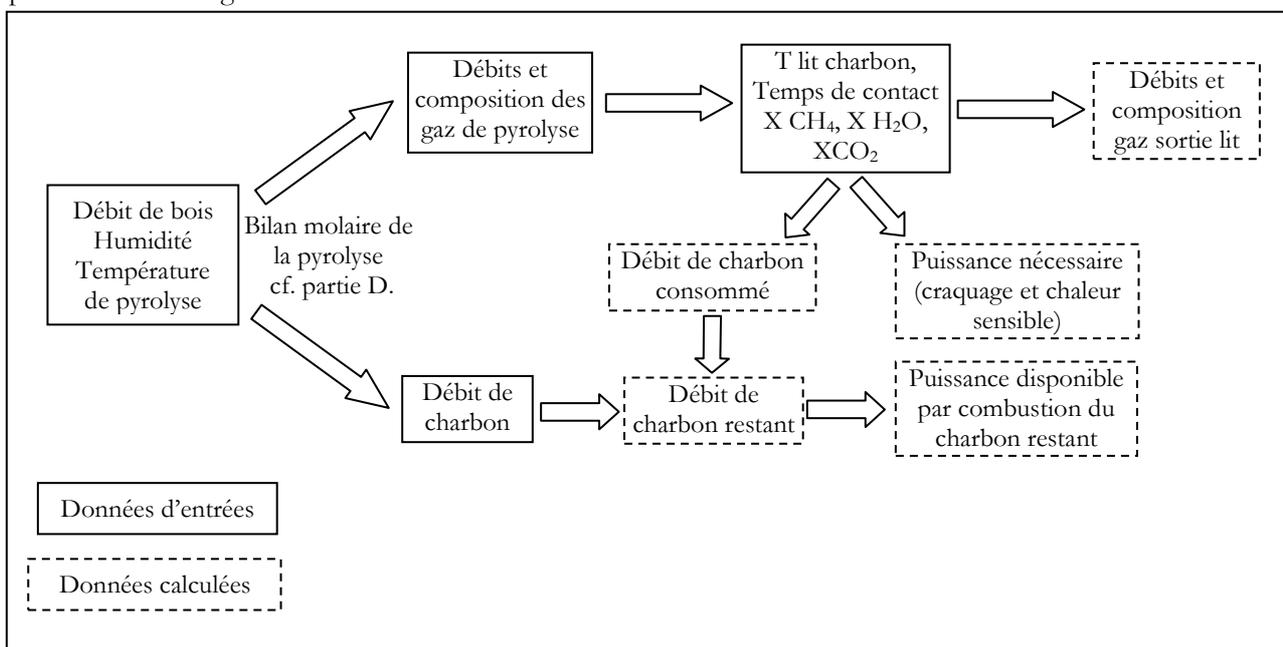


Figure 138. Principales données d'entrée pour le calcul de la puissance nécessaire au lit de charbon

Le bilan matière-énergie d'un procédé, adapté avec certaines données et le retour d'expérience de TNEE, est présenté ci-dessous pour un débit de bois sec de 1 kg/s . Les hypothèses considérées pour le calcul du bilan matière/énergie présenté figure 139 sont présentées en annexe 17. L'analyse présentée dans ce paragraphe n'est que partielle et dépend des hypothèses simplificatrices. Une modélisation du procédé (sous logiciel de type HYSYS ou Simapro) est nécessaire pour l'évaluer de manière plus complète.

Globalement, avec un bois à 7% d'humidité sur brut, l'installation aurait un bilan énergétique ($\text{PCI H}_2/\text{PCI bois sec}$) de l'ordre de 57%, hors pertes thermiques que l'on pourrait estimer à 10%. Il semblerait donc envisageable de produire 85 g de H_2/kg bois sec à un rendement énergétique de l'ordre de 47% ($\text{PCI H}_2/\text{PCI bois sec}$), avec un bois à 7%mas. d'humidité (sur brut). De plus, le bilan énergie montre un surplus d'énergie thermique disponible de 5MW dont la valorisation sera envisagée partie G. pour une production d'électricité. Ce bilan matière-énergie n'est qu'une première approche à valider sur pilote.

Par ailleurs, le rendement énergétique est très sensible à la teneur en eau du bois qu'on a fixé à une valeur relativement faible (7% sur brut). La teneur en eau du bois influe fortement sur la chaleur latente nécessaire pour son séchage mais aussi sur la chaleur nécessaire au lit de craquage du fait de l'augmentation du débit de

vapeur d'eau et donc de l'augmentation de la chaleur consommée par gazéification, en supposant un taux de conversion de H₂O constant (diminution du temps de séjour de H₂O dans le lit de charbon mais augmentation de sa pression partielle). Le bilan énergétique serait égalisé sans combustion de l'hydrogène séparé en sortie de PSA jusqu'à 25%mas. d'humidité (sur brut) du bois. Avec un bois à 30% d'humidité, il faudrait consommer près de 15% de l'hydrogène produit en sortie de PSA (126gH₂/kg bois sec) et le bilan énergétique passerait à 72% (PCI H₂/PCI bois sec) hors pertes thermiques. L'hydrogène produit restant serait de 108gH₂/kg bois sec. Le rendement PCI H₂/PCI bois sec serait donc augmenté malgré le séchage du bois du fait de la plus forte production de H₂ par H₂O. Néanmoins, à partir de 27% d'humidité du bois et si le taux de conversion de H₂O reste constant à 61% dans le lit de charbon, le débit de charbon produit par la pyrolyse ne serait plus suffisant pour équilibrer le débit de charbon consommé par gazéification. Il faudrait donc envisager un séchage en amont du lit de pyrolyse.

Spath et al. du NREL ont déterminé des rendements de production d'hydrogène par gazéification de biomasse sur un procédé Batelle, avec des traitements de gaz décrits dans la partie E. (CEA). Avec un taux d'humidité initial du bois de 50% (sur brut), le NREL détermine un rendement « facial » de 50% (PCI H₂/PCI bois sec) pour la configuration "current design" et de 53,5% pour celle "goal design". En revanche, le rendement global de leur procédé, i.e. si l'on rajoute notamment les consommations d'électricité et de gaz naturel, est de 45,6% pour le « current design » et de 47,8% pour le « goal design ». La configuration "current design" produirait 77,6 g H₂/kg bois sec et la "goal design" 83,7g H₂/kg bois sec.

Dans notre cas, si on considère un pré-séchage du bois de 50% à 25% en amont du pyrolyseur afin de ne pas injecter cette eau de séchage dans le lit de charbon, le rendement énergétique (PCI H₂/PCI bois sec) est de 66,4% avec une production de 99,2 gH₂/kg bois sec, hors pertes thermiques. Le pré-séchage du bois a un autre intérêt : il limite l'apport de chaleur nécessaire aux réacteurs de séchage/pyrolyse et de craquage et ainsi le débit de caloporteur et les problèmes d'abrasion associés.

Le rendement calculé ici, en première approche, serait donc supérieur à ceux déterminés par Spath et al. peut être du fait du lit de charbon qui entraîne une plus forte conversion de l'eau en hydrogène. La conversion du CH₄ (80%) envisagée par le NREL pour la configuration « goal design » est proche de la notre. Une analyse énergétique plus complète, par exemple sous un logiciel de type Hysys, est nécessaire pour pouvoir comparer ces rendements.

Notre rendement reste inférieur à ceux des procédés industriels de production d'hydrogène par vapo-reformage de Gaz Naturel, qui ont un rendement « facial » de 70 à 72% (PCI H₂/PCI GN) et un rendement global de 84 à 87 % (PCI H₂ + vapeur)/ PCI GN) en considérant la production de vapeur (Gaz de France).

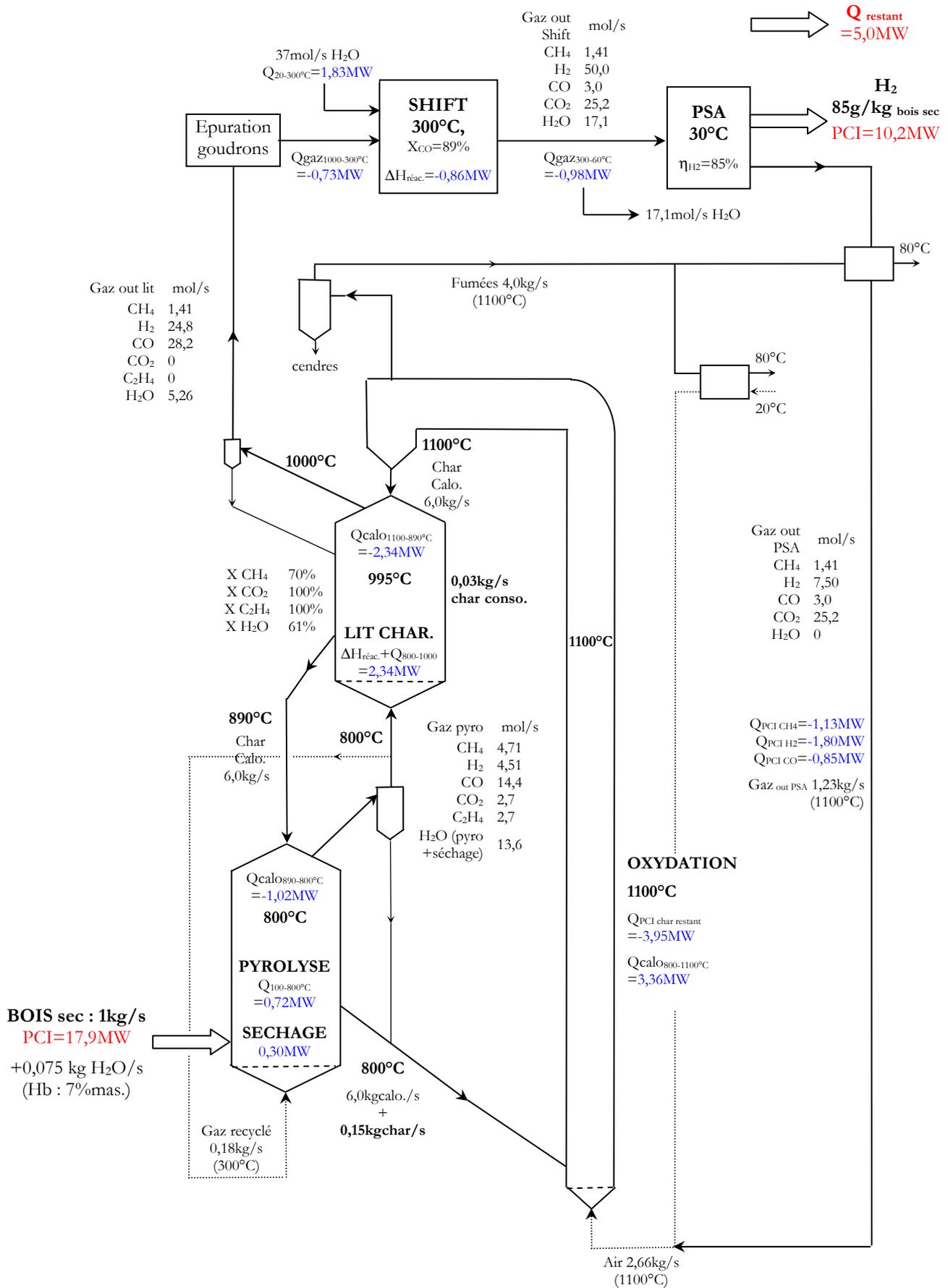


Figure 139. Bilan matière-énergie d'un lit fluidisé double couplé avec un lit de charbon (hors besoins auxiliaires, cf. paragraphe G.II ; cf. hypothèses de calculs, annexe 17)

Dans le procédé que nous proposons, le caloporteur pourrait être le charbon lui-même, comme l'a envisagé Muradov (2005b). Le procédé présenté figure 139 n'envisage pas l'apport d'un autre caloporteur que le charbon de bois. Le débit de charbon de bois recyclé permettrait d'équilibrer les températures affichées. Le débit nécessaire semble être dans une gamme techniquement acceptable afin d'assurer une étanchéité des siphons de liaison entre le lit de pyrolyse et celui d'oxydation (TNEE). Au démarrage de l'installation, il faudrait que du charbon de bois (masse à déterminer) soit déjà présent dans les lits et la mise en température pourrait être réalisée par combustion de gaz naturel ou de fuel.

La fluidisation du charbon devrait être possible (Muradov, 2005b), néanmoins elle doit être expérimentée dans les conditions de pyrolyse du bois (tailles des particules de bois puis de charbon à définir). De plus, le charbon est un mauvais conducteur de la chaleur ce qui risque d'augmenter le temps de séjour des particules de bois et de charbon dans les lits de pyrolyse et de craquage. Si un autre caloporteur (par exemple de l'alumine) s'avérerait nécessaire pour la fluidisation et le transfert de chaleur, il faudrait augmenter (entre autres) le volume du lit de craquage en fonction du pourcentage massique charbon/alumine à l'entrée de celui-ci, pour conserver le même temps de contact des gaz avec le charbon.

Le CH₄, pourtant plus stable que la majeure partie des goudrons (partie D. Epinal), est craqué à 70% et des essais en cours au CIRAD ou déjà réalisés (Donnot et al., 1991) ont montré la forte activité du charbon pour la conversion des goudrons. La pluie de charbon arrivant à 1100°C à contre-courant des gaz de pyrolyse et le lit de craquage à 1000°C devraient donc assurer un craquage des goudrons très poussé (à expérimenter).

Par ailleurs, 1100°C est une température élevée qui nécessitera des matériaux adaptés et coûteux mais disponibles notamment chez Manoir Industrie.

La température d'oxydation de 1100°C assurera une consommation rapide du charbon et un faible temps de séjour du charbon dans le riser d'oxydation (à quantifier en fonction de la vitesse d'oxydation sous air du charbon). Ce faible temps de séjour du charbon est un atout pour diminuer la taille du riser, point souvent contraignant au niveau de la taille du gazéifieur et de son coût.

Le faible taux de conversion du lit de charbon dans le riser sera régulé par le débit d'air (arrêt de la combustion par défaut du réactif O₂). Compte-tenu de la vitesse de consommation du charbon à 1100°C et si son temps de séjour dans le riser est supérieur au temps nécessaire pour la consommation « totale » de l'oxygène apportée, l'apport de chaleur aux lits de craquage et de séchage/pyrolyse pourra être régulé par le débit d'air au riser. De plus, le caloporteur étant le charbon lui-même, on aura alors une réserve de puissance éventuelle, limitée par la masse de lit nécessaire. On pourrait d'ailleurs envisager une réserve de lit (de charbon) par exemple dans le lit fluidisé de pyrolyse.

Néanmoins, comme le note M. Schliklin (TNEE), l'intérêt d'un lit double est qu'il est « auto-régulé ». Il trouve un point d'équilibre entre la température de pyrolyse et d'oxydation pour un fonctionnement stable. En effet, si la température de pyrolyse diminue, le taux de charbon va augmenter. Le combustible disponible au riser va donc augmenter ainsi que la température du caloporteur dans la zone d'oxydation, ce qui relève la température de pyrolyse. Mais il est plus facile et plus élégant de réguler les températures d'oxydation et de pyrolyse par modification des débits du caloporteur (TNEE).

IV. Conclusion et perspectives

Le taux de conversion du CH₄ varie de 50% à 80% pour un temps de contact de 40ms à 190ms, à 1000°C.

Le taux de cendres du charbon (de 2,6% à 8,5%mas.) n'a pas un effet significatif sur le taux de conversion du CH₄ de l'ordre de 70%, dans nos conditions opératoires (1000°C, tc=120ms).

L'activation au CO₂ et à H₂O permet de conserver la surface accessible au CH₄, suivant les réactions de gazéification, et donc de maintenir un niveau élevé de conversion du CH₄.

La désactivation du charbon sans ces gaz oxydants est due au bouchage des pores par le carbone pyrolytique, déposé lors du craquage du CH₄. Dans nos conditions expérimentales, les fonctions de surface sont formées lors de l'oxydation du charbon puis décomposées (à 1000°C). Ce mécanisme a été mis en évidence par des analyses FTIR et TPD des charbons, par la production de CO et la perte de masse des charbons. Les sites actifs de chimisorption et décomposition du CH₄ sont sans-doute des atomes de carbone labile générés par la décomposition des fonctions de surface.

Des expériences sont encore nécessaires pour élucider les mécanismes. Il serait intéressant de réaliser des expériences avec des traceurs : par exemple du ¹⁴C initialement contenu dans le bois et non dans le CH₄ fossile avec suivi du ¹⁴CO par compteur de radioactivité (J.F. Maréché) ou injection de ¹³CH₄ puis suivi du ¹³CO par spectromètre de masse ou par compteur.

Des essais supplémentaires de caractérisation du charbon pourraient être menés afin d'identifier le carbone pyrolytique déposé : par XPS, Raman ou chimisorption.

Lorsque les mécanismes seront élucidés, une modélisation sous CHEMKIN en phase hétérogène pourrait être réalisée.

De nouvelles expériences pourraient aussi être envisagées pour équilibrer les vitesses d'activation et de décomposition de CH₄ par modification de la température et des pressions partielles et ainsi ne plus consommer le lit, avec une application possible pour le reformage du gaz naturel (sans renouvellement du charbon). Si ces conditions sont trouvées (pas de consommation du lit et pas de bouchage des pores), des essais de désactivation sur des temps longs (plusieurs dizaines d'heures) devront être réalisés.

Le bilan matière-énergie proposé sur un procédé à lit fluidisé double montre que la pyrolyse produit suffisamment de charbon pour le renouveler. En couplant un lit fluidisé double et un lit bouillonnant de charbon, il serait possible de produire 85g de H₂/kg bois sec à un rendement énergétique de l'ordre de 57% (PCI H₂/PCI bois sec), hors pertes thermiques et avec un bois à 7% d'humidité sur brut. Compte-tenu des bilans matière-énergie effectués, il serait intéressant de construire le procédé proposé, à l'échelle laboratoire, afin de valider ou non sa faisabilité technique et les bilans.

G. COMPARAISON DES DEUX VOIES DE CONVERSION DU METHANE

L'objectif de ce chapitre est de comparer les deux méthodes de conversion du CH_4 expérimentées durant cette thèse : en phase homogène au CEA et en phase hétérogène sur lit de charbon au CIRAD. Ces méthodes sont comparées premièrement du point de vue de la composition et de la conversion molaire des gaz pour un taux de conversion du CH_4 proche puis d'un point de vue énergétique.

I. Comparaison de la composition et des taux de production/consommation des gaz

Les compositions des gaz de sortie et les taux de production/consommation ont été comparés pour :

- 1000°C et un temps de contact initial de 120ms pour la conversion en phase hétérogène, soit un taux de conversion du CH_4 de 70%,
- 1200°C et un temps de séjour de 2s pour la conversion en phase homogène, soit un taux de conversion du CH_4 de 61%.

Les compositions des gaz ont été comparés pour ces données expérimentales car le taux de conversion du CH_4 obtenu est proche pour les deux méthodes ²⁶ et l'essai en phase homogène a la même teneur en gaz neutre ($\text{Ar}=7\%$) que celui en phase hétérogène ($\text{N}_2=7\%$) et en eau (30%).

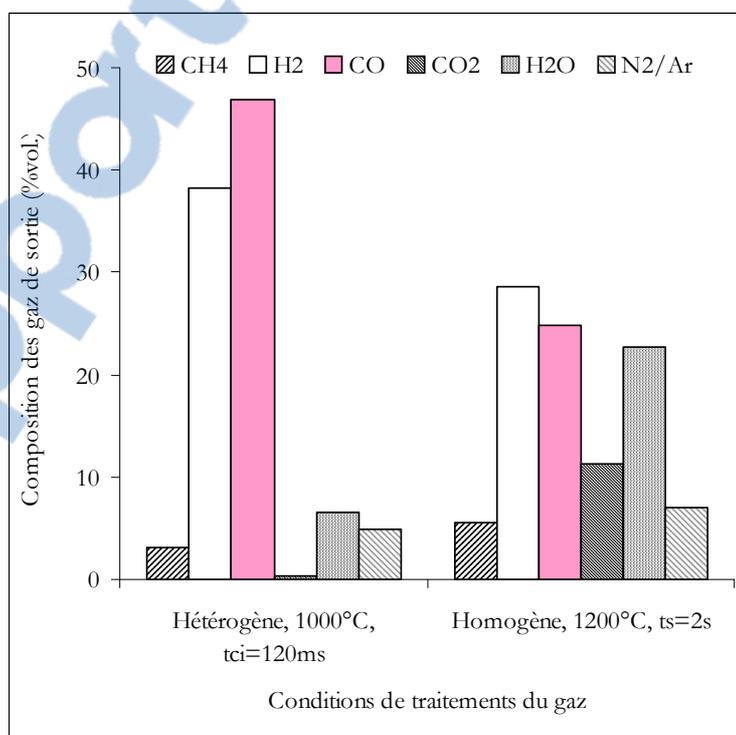


Figure 140. Composition des gaz de sortie pour les 2 voies de conversion des gaz, pour une même composition du gaz d'entrée $\text{CH}_4/14\%$, $\text{H}_2\text{O}/30\%$, $\text{CO}/19\%$, $\text{H}_2/16\%$, $\text{CO}_2/14\%$, Ar ou $\text{N}_2/7\%$

²⁶ Nous n'avons pas de points expérimentaux en phase homogène avec le même taux de conversion du CH_4 qu'en phase hétérogène.

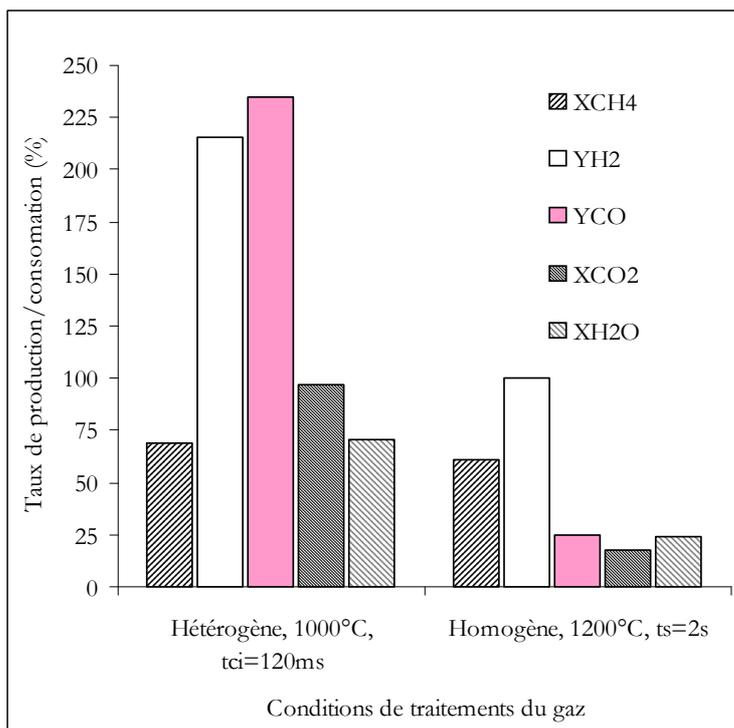


Figure 141. Taux de production/consommation des gaz pour les 2 voies de conversion pour une même composition du gaz d'entrée $CH_4/14\%$, $H_2O/30\%$, $CO/19\%$, $H_2/16\%$, $CO_2/14\%$, Ar ou $N_2/7\%$

Le traitement en phase hétérogène sur lit de charbon engendre une teneur des gaz beaucoup plus riche en H_2 (38%vol.) et en CO (47%) que le traitement en phase homogène ($H_2=28\%$, $CO=25\%$) du fait de taux de conversion de H_2O et de CO_2 plus importants. Le rapport H_2/CO obtenu par conversion en phase homogène (1,1) est supérieur à celui obtenu par conversion en phase hétérogène (0,8) ce qui peut être avantageux vis à vis d'une production de diesel Fischer-Tropsch ($H_2/CO=2$) ou de gaz naturel de substitution ($H_2/CO=3$).

Le fort taux de conversion de H_2O sur le lit de charbon entraîne un taux de production de H_2 deux fois plus important qu'en phase homogène, à taux de conversion du CH_4 proche. Nous allons voir désormais que ce point peut fortement impacter le bilan énergétique (PCI H_2 /PCI bois sec) de la voie « traitement des gaz sur un lit de charbon ».

II. Comparaison des bilans énergétiques

Les bilans énergétiques présentés dans cette partie sont tirés des parties E. paragraphe III.8. et F. paragraphe III.12.2. (Approche de faisabilité) des 2 voies de traitements des gaz. Les hypothèses de calculs sont présentées en annexe 17. L'analyse énergétique présentée dans ce paragraphe n'est que partielle et dépend des hypothèses simplificatrices. Une modélisation des procédés (sous logiciel de type HYSYS ou Simapro) est nécessaire pour évaluer leur rendement énergétique de manière plus complète.

Le bilan énergétique du traitement en phase homogène a été réalisé pour un réacteur de craquage à 1250°C afin d'avoir le même taux de conversion du CH_4 que pour la voie hétérogène à 1000°C.

La valorisation de la chaleur restante, disponible, est envisagée pour une production d'électricité avec un rendement (Wélec/Qchaleur) de 25%. On a considéré, en première approche, que toute la chaleur disponible était à un niveau de température suffisant pour une production de vapeur. L'électricité alors produite est

utilisée pour la compression des gaz. Le besoin en électricité de l'ensemble des équipements auxiliaires est déterminé d'après Spath et al. (2005) à : 180kWe/MW H₂ produit. Le besoin électrique restant, dans le cas où la chaleur disponible ne fournit pas la totalité de l'électricité nécessaire, est supposé produit à partir du bois avec un rendement ($W_{elec}/PCI \text{ bois sec}$) de 20%.

Deux rendements sont ensuite considérés :

- le rendement « facial » de production d'hydrogène : $\eta_{H_2} = PCI \text{ H}_2 / (PCI \text{ bois sec } 1)$,
- le rendement global de l'installation qui considère la valorisation de la chaleur restante en électricité et le besoin électrique de l'installation éventuellement fourni par un apport supplémentaire de bois (bois sec 2) : $\eta_G = PCI \text{ H}_2 / (PCI \text{ bois sec } 1 + PCI \text{ bois sec } 2)$, si la chaleur restante produit plus que le besoin électrique, le rendement global devient alors : $\eta_G = (PCI \text{ H}_2 + W_{elec} \text{ restant}) / (PCI \text{ bois sec } 1)$.

Les diagrammes de Sankey présentés figures 142 et 143 pour les deux types de traitements et pour deux cas d'humidité du bois illustrent ces rendements.

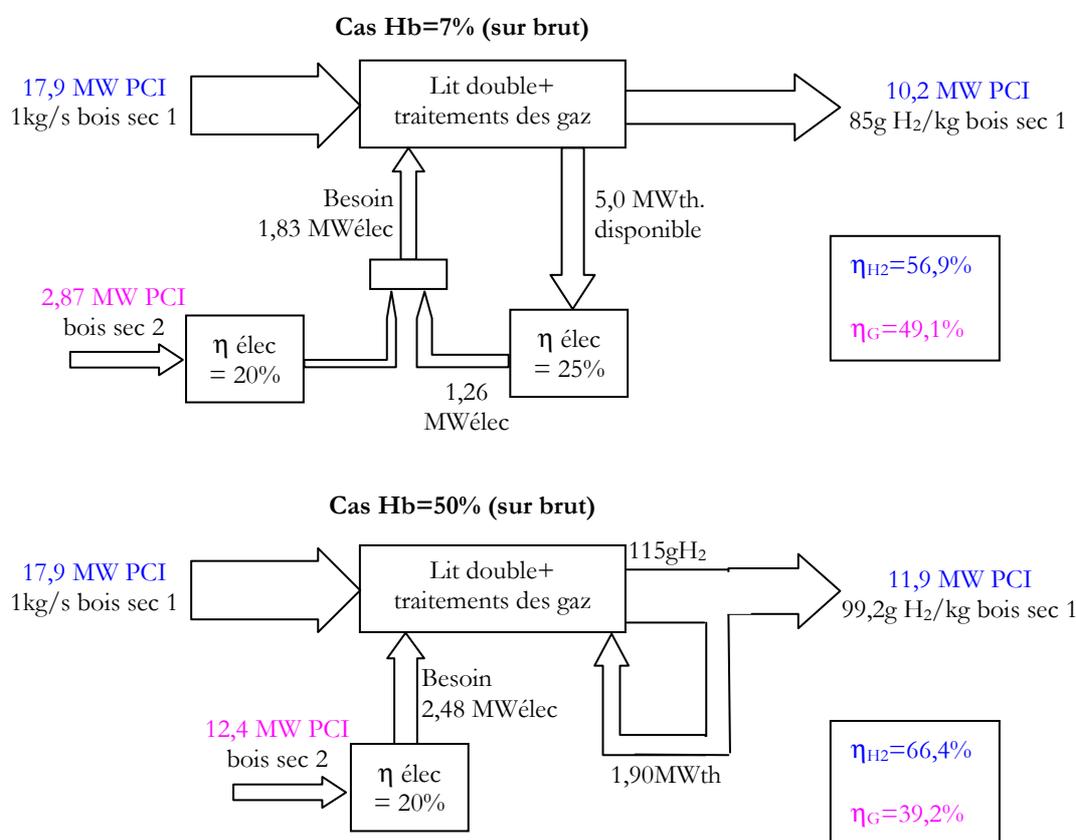


Figure 142. Diagrammes de Sankey pour le traitement des gaz en phase hétérogène (1000°C) sur lit de charbon

Les diagrammes de Sankey du traitement en phase hétérogène (figure 142) montrent que l'augmentation de la teneur en eau du bois entraîne une forte augmentation de la chaleur nécessaire du fait du séchage et de la réaction de gazéification au sein du lit de charbon. A 50% d'humidité (sur brut) la production d'hydrogène est fortement augmentée mais une oxydation de 15% de l'hydrogène produit est nécessaire pour apporter l'énergie au lit de charbon. Il n'y a plus de chaleur disponible et la production d'électricité réduit alors fortement le rendement global de l'installation (39,2% PCIH₂/PCI bois 1 et 2, hors pertes thermiques).

La figure 143 montre que le bilan énergétique global d'un procédé avec traitement en phase homogène des gaz serait beaucoup moins impacté par la teneur en eau du bois du fait d'une plus faible consommation de l'eau en phase homogène que sur un lit de charbon. La forte production d'hydrogène par gazéification du charbon nécessite un fort besoin d'électricité pour leur compression ce qui pénalise encore le rendement énergétique de cette filière. Pour cette raison, la mise en œuvre de réacteurs de pyrolyse/craquage sous pression, avec compression du bois et non plus des gaz produits, devrait entraîner un meilleur rendement énergétique dans le cas de taux de conversion du bois (et de l'eau) en gaz de synthèse élevé.

Le rendement global de la voie « traitement en phase homogène » est supérieur au rendement hydrogène pour une faible teneur en eau du fait de la forte énergie restante (faible taux de conversion de CO_2 et H_2O) et d'une production d'électricité excédentaire.

Le rendement global (49,1%) est supérieur à celui d'un traitement en phase hétérogène (39,2%) pour une teneur en eau du bois de 50% (sur brut). Ces rendements ne sont que des premières approches à préciser sur pilote et avec des simulations sous logiciel de type HYSYS. Il serait de plus intéressant de réaliser des bilans exergétiques des filières.

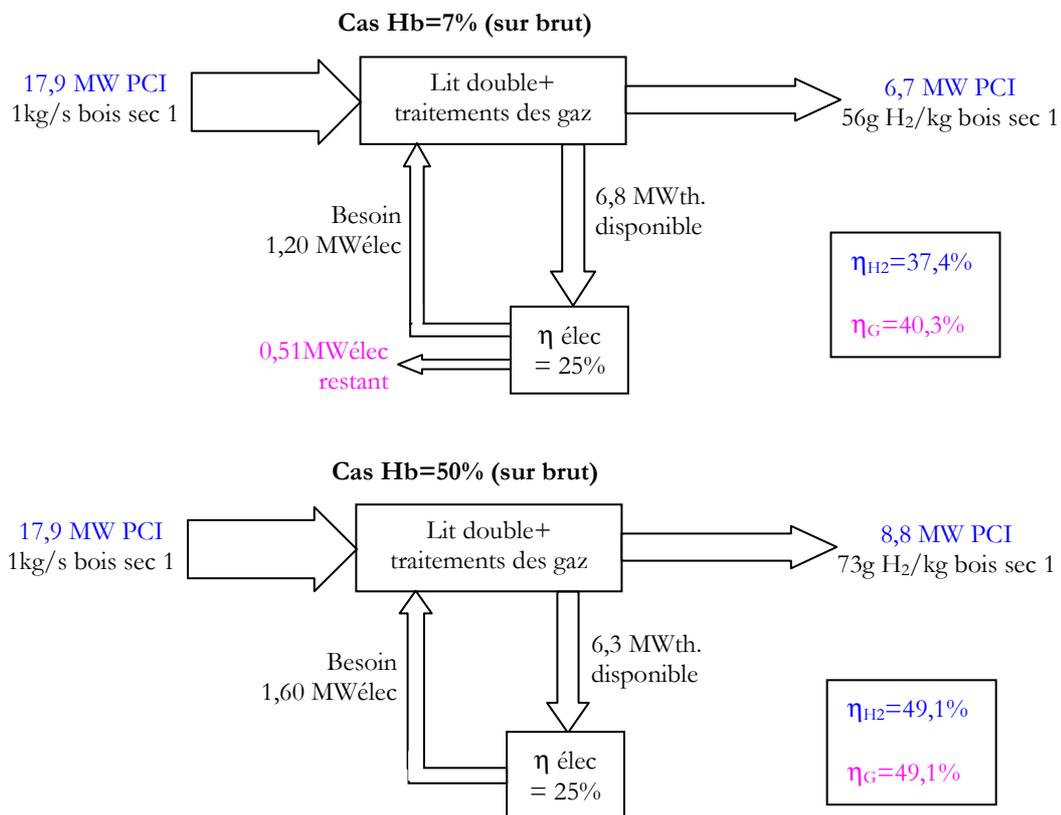


Figure 143. Diagrammes de Sankey pour le traitement des gaz en phase homogène (1250°C)

Les rendements de production d'hydrogène et globaux sont comparés pour les deux modes de traitement sur la figure 144 pour trois teneurs en eau du bois. Le rendement de production d'hydrogène (PCI H₂/PCI bois sec 1) pour le traitement des gaz sur un lit de charbon atteint un « optimum » autour de 20% d'humidité sur brut du bois. Cet « optimum » correspond à une forte production d'hydrogène équilibrée avec une quantité de chaleur restante, sans nécessité d'oxydation de l'hydrogène produit pour apporter la chaleur nécessaire au lit de charbon. Le rendement global du traitement en phase hétérogène reste supérieur à celui du traitement en phase homogène jusqu'à 20% d'humidité du bois, malgré le fort coût énergétique engendré par la conversion de l'eau par gazéification et par la compression des gaz, produits en plus grande quantité.

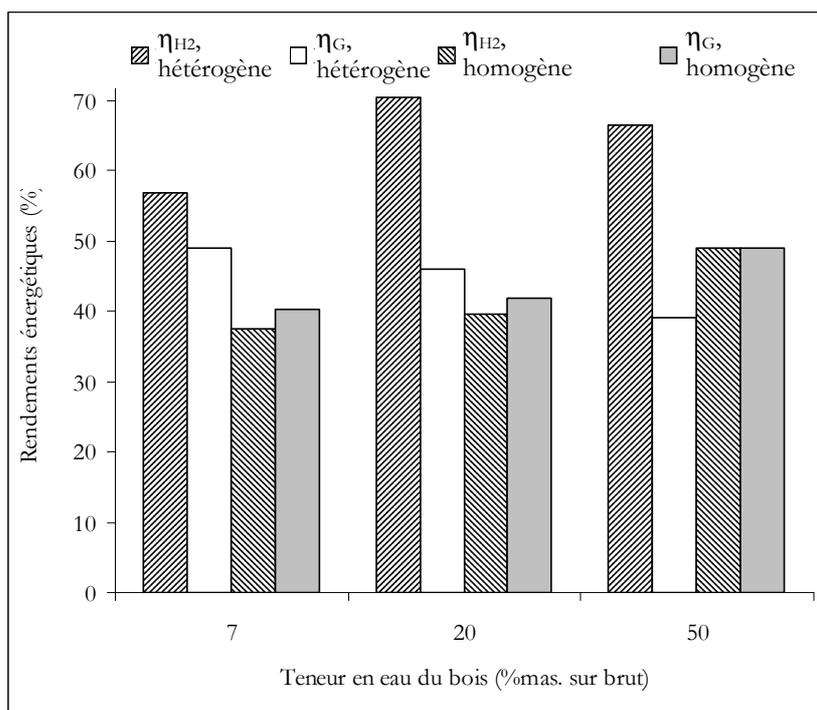


Figure 144. Rendements énergétiques de production d'hydrogène et globaux pour les voies de traitement des gaz.

La filière « traitement en phase hétérogène » présente aussi d'autres avantages d'un point de vue énergétique par rapport à la voie « homogène » :

- la température de traitement est moins élevée ce qui diminue les pertes thermiques et les problèmes liés à l'apport de l'énergie,
- le carbone pyrolytique est déposé sur le charbon puis est oxydé alors que les suies, si elles sont produites, peuvent être considérées comme une perte de carbone et de « PCI ».

H. CONCLUSION GENERALE

Le méthane, présent dans les gaz de pyrolyse/gazéification du bois, est principalement produit durant la pyrolyse du bois.

Les bilans matière de la pyrolyse du bois, obtenus sur le réacteur du LERMAB par quantification des gaz permanents, des composés aromatiques majoritaires, du charbon et de l'eau, sont compris entre 92 et 102% en fonction de la température du réacteur (de 700 à 1000°C). L'hydrogène (H) initialement contenu dans le bois sec est principalement converti durant la pyrolyse en CH₄ (plus de 30%mol. de H à 900°C), H₂ (de 9% à 36%mol. de 700 à 1000°C), H₂O et C₂H₄. L'augmentation de la production d'hydrogène entre 800 et 1000°C (de 0,10 Nm³ kg⁻¹ à 0,24 Nm³ kg⁻¹ d.a.f. bois) ne peut être que partiellement expliquée par la conversion des composés hydrocarbonés analysés (CH₄, C₂, goudrons). Les étapes de pyrolyses primaire et/ou secondaire (conversion des goudrons primaires, non analysés) pourraient être modifiées et produire une quantité plus importante de H₂ lorsque la température du réacteur augmente. De plus, des relations entre le méthane et les composés aromatiques produits (notamment le benzène) ont été mises en évidence. Le méthane et l'éthylène pourraient être envisagés comme des indicateurs de la teneur en goudrons d'un gaz de pyrolyse. Des essais supplémentaires, sur d'autres réacteurs, sont encore nécessaires pour confirmer cette tendance.

La production du méthane a été étudiée puis sa conversion : en phase homogène et en phase hétérogène, sur un lit de charbon.

Les essais en phase homogène, sur l'installation PEGASE mise au point par le CEA, ont montré que le taux de conversion du CH₄ au sein d'un gaz modèle de pyrolyse varie de 5% à 95% de 1000 à 1400°C, pour un temps de séjour de 2s.

Des modèles radicalaires, développés et validés initialement pour des conditions de combustion du CH₄, ont montré une bonne modélisation de la conversion du CH₄, dans nos conditions de gaz de pyrolyse. Ils nous ont permis d'élucider certains mécanismes de conversion homogène du méthane. Dans un gaz de pyrolyse, l'oxydation du CH₄ a principalement lieu par addition de radicaux OH sur des C₂. Les radicaux OH seraient principalement fournis (à 1200°C) par le CO₂ et non par H₂O, qui a peu d'effets chimiques.

Les expériences de conversion hétérogène du CH₄, réalisées au CIRAD avec le même gaz de pyrolyse modèle, ont montré que le taux de conversion du CH₄ peut atteindre plus de 70% sur un lit de charbon de bois, pour un temps de contact de l'ordre de 120ms et à 1000°C. L'activation au CO₂ et à H₂O, gaz présents dans le gaz de pyrolyse, permet de conserver la surface accessible au CH₄, suivant les réactions de gazéification et de maintenir une bonne stabilité de la conversion. Les sites actifs de chimisorption du CH₄ pourraient être des atomes de carbone avec des liaisons indépendantes (carbones labiles). Des expériences, notamment avec des traceurs, sont encore nécessaires pour élucider les mécanismes. Des essais supplémentaires de caractérisation du charbon pourraient être menés afin d'identifier le carbone pyrolytique déposé : par XPS, Raman ou chimisorption.

Les expériences de pyrolyse puis de conversion du CH₄ nous ont permis de réaliser des bilans matière/énergie globaux de procédés de production d'hydrogène par pyrolyse/gazéification de la biomasse et de comparer les deux voies de conversion du CH₄ expérimentées.

Il semble possible en couplant un lit fluidisé double et un réacteur de conversion en phase homogène à 1250°C de produire 55,9gH₂/kg bois sec avec un rendement énergétique de l'ordre de 37,4% (PCI H₂/PCI bois sec), hors pertes thermiques et avec un bois à 7% d'humidité sur brut.

Concernant la conversion du CH₄ sur un lit de charbon, il semble possible en couplant un lit fluidisé double et un lit bouillonnant de charbon de produire 85g de H₂/kg bois sec avec un rendement énergétique de l'ordre de 57% (PCI H₂/PCI bois sec), hors pertes thermiques et avec un bois à 7% d'humidité sur brut.

Le rendement global du traitement en phase hétérogène reste supérieur à celui du traitement en phase homogène jusqu'à 20% d'humidité du bois, malgré le fort coût énergétique engendré par la conversion de l'eau par gazéification et par la compression des gaz, produits en plus grande quantité.

Le traitement en phase hétérogène semble entraîné moins de contraintes techniques que la conversion en phase homogène, si la conversion sur un lit de charbon peut avoir lieu au sein d'un lit fluidisé double, pour apporter la chaleur nécessaire par caloporteur.

La production de suies et la forte température nécessaire sont les contraintes techniques majeures pour le craquage en phase homogène. L'apport de chaleur pourrait être envisagé par plasma, résistances électriques ou par tubes de fumées. Une analyse du cycle de vie de l'ensemble de la filière de production de H₂ permettrait de quantifier l'impact de cet apport d'énergie sur le bilan environnemental et exergétique.

L'un des principaux enjeux scientifiques pour la conversion du CH₄, la diminution des suies et d'un point de vue plus global pour la compréhension des mécanismes de conversion d'un gaz de pyrolyse serait de valider un modèle radicalaire dans les conditions d'un gaz de pyrolyse.

Ce modèle radicalaire permettrait de prédire les teneurs en goudrons (si il intègre ces composés), la formation de suies ou tout autre mécanisme, sur tout réacteur : il ne dépendrait pas du réacteur et des conditions opératoires comme l'ensemble des modèles globaux développés pour l'instant dans ce domaine.

Un autre enjeu plus technique serait de réaliser le montage d'une plateforme modulable autour par exemple d'un lit fluidisé double, plutôt de petite taille (de l'ordre de quelques kg de bois/h) pour valider les bilans matière/énergie de différentes voies technologiques. Elle intégrerait différents systèmes d'épuration des gaz (haute température, lit catalytique, lavage) et de conversion du gaz de synthèse (conversion de shift, méthanation, PSA, Fischer-Tropsch). Cette plateforme pourrait être commune à certains centres de recherche et industriels.

La plupart des connaissances nécessaires aux montages d'une telle plateforme ou d'unités de gazéification sont connues et ont été acquises notamment en France dans les années 1975-1985.

Il est peut-être encore temps pour les industriels français de valoriser ces compétences passées. Les compétences techniques d'une entreprise ou d'une nation sont une histoire « d'hommes » et non seulement « d'écrits ». Les écrits, les rapports, sont des connaissances figées et passives alors que les compétences (scientifiques, techniques, etc.) d'une personne sont des connaissances actives et évolutives.

Il ne faut jamais perdre de vue la « valeur du savoir », mais surtout du « savoir apprendre » et du « savoir de nos aïeux ».

Espérons que l'homme saura mettre à profit son savoir, pour son avenir et dans le respect de la vie. Les hommes sur cette planète se développent comme autant d'arbres dans une forêt. « Ils boivent aux sources du soleil » (Paul Eluard).

BIBLIOGRAPHIE

ADEME, Quelles perspectives pour les énergies renouvelables en France pour 2010 et au delà ?, 2001, disponible sur : www.debat-energie.gouv.fr.

ADEME – ITCF, Les cultures lignocellulosiques et herbacées pour la production de biomasse à usage non alimentaire, Etude AGRICE - convention n°950153, 1998.

Aichernig C., Repotec, Communication personnelle, 2005.

Aiken M., E.C. McDonald, G. Esplin, Development of Sampling and Analytical Procedures for Biomass Gasifiers, ENFOR, Vancouver, BC, 1983, p. 29.

Alén R., Kuoppala E., Oesch P., Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995a, N°36, p.137-148.

Alén R., Oesch P., Kuoppala E., Py-GC/AED studies on the thermochemical behavior of softwood, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995b, N°35, p.259-265.

Antal M.J. Jr., A review of vapor phase pyrolysis of biomass derived volatile matter, Fundam. Thermochem. Biomass Convers., [Pap. - Int. Conf.] Meeting Date 1982, 1985, p.511-537.

Appell H.R., Pantages P., Catalytic conversion of carbohydrates to synthesis gas, Symposium on Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, 172nd meeting of the ACS, San Francisco, 1976, p.127-139.

Arauzo J., D. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott, Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(1), p.67-75.

Arnaud Alain, Quelle ressource en Bois pour les centrales biomasse ?, Colloque ATEE Rhône Alpes, 26/02/03, Lyon.

Arnott N. Elements of physics or natural philosophy. 5th ed., vol. 2. London: Longman, Rees, Orme, Brown and Green, 1833., p. 146–8.

Asadullah M., Miyazawa T., Ito S., Kunimori K., Tomishige K., Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst, Applied Catalysis A : General, 2002, N°246, p.103-116.

Babu S., Hofbauer H., Status of and prospects for biomass gasification, 2004, disponible sur www.gastechnology.org.

Bai Z., H. Chen, B. Li and W. Li, Catalytic decomposition of methane over activated carbon., J. Anal. Appl. Pyrol., 2005, N°73(2), p.335-341.

Bai Z., H. Chen, W. Li, and B. Li, Hydrogen production by methane decomposition over coal char. *Int. J. Hydrogen En.*, 2006, N°31(7), p.899-905.

Bangala, Denis N.; Abatzoglou, Nicolas; Martin, Jean-Pierre; Chornet, Esteban. *Catalytic Gas Conditioning: Application to Biomass and Waste Gasification. Industrial & Engineering Chemistry Research* (1997), 36(10), 4184-4192.

Barbé P., F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K., *J. Chim. Phys.*, 1995, N°92, p.1666–1692.

Barrett E.P., J.L.G. Joyner and P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, N°73, p.373-380.

Barrio M., Gobel B., Risnes H., Henriksen U., Hustad J.E., Sorensen L.H., Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics, In proc. of the conf. "Progress in Thermochemical Biomass Conversion", 17-22/9/2000, Tyrol, Austria, 2000.

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, Th., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J., Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling, *Combust. Flame*, 1994, N°98, p.59-79.

Baumlin S., Broust F., Ferrer M., Meunier N., Marty E., Lédé J., The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours, *Chemical Engineering Science*, 2005, N°60 (1), p.41-55.

Baumlin S., Broust F., Bazer-Bachi F., Bourdeaux T., Herbinet O., Toutie Ndiaye F., Ferrer M., Lédé J., Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, N°31, p.2179 – 2192.

Beall K., D. Duncan, Proceedings of the 1980 2nd Bioenergy R & D Seminar, National Research Council, Ottawa, 1980, p. 147.

Belmekki N., Glaude P.A., Da Costa I, Fournet R., Battin Leclerc F., Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne., *Int.J.Chem. Kin.*, 2002, N°34, p.172-183.

Belouard T., Inventaire Forestier National, communication personnelle, 2005.

Berthelot M., Sur la Formation des Carbures Pyrogénés, *Ann. Chim. Phys. 4ème Série*, 1869, N°16, p.143-148.

Bertolis Philippe, Dimensionnement d'une unité industrielle de production d'hydrogène par vapo-reformage de gaz naturel, Rapport interne Gaz de France, réf. : M.DEG.PAS.2002.02260.PBs/MLe, 2002.

Bicocchi Stéphane, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées - Etat de l'art, Edition Tec et Doc - Lavoisier - Association RECORD, 1998.

Billaud F., Baronnet F., Freund E., Busson C., Weill J., Thermal decomposition of methane, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1989, vol. 44, N°6, p.813-823.

Blackwood, J. D., The kinetics of the system carbon-hydrogen-methane. Australian Journal of Chemistry, 1962, N°15, p.397-408.

Boerrigter H. et al., Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification and Fischer-Tropsch Systems, ECN Report, 2004, 57p.

Bonne U, Homann KH, Wagner HGg. Carbon formation in premixed flames. Tenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p.503-12.

Borisov A.A., Dragalova E.V., Zamanskii V.M., Lisyanskii V.V., and Skachkov G.I., Kinetics and mechanism of methane self-ignition. Khim. Fizika, 1982, N°4, p.536-543.

Borisov A.A., Zamanskii V.M., Konnov A.A., Skachkov G.I., Mechanism of high-temperature acetaldehyde oxidation, Sov.J.Chem.Phys., 1990, N°6, p.748-755.

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, 1989a, N°3, p.735-740.

Boroson M.L., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A., Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars, AIChE Journal, 1989b, N°35, p.120-128.

Bradley J.N., Kistiakowsky G.B., Shock wave studies by mass spectrometry. II. Polymerization and oxidation of acetylene, J Chem Phys, 1961, N°35, p.264-70.

Brage C., Q. Yu, K. Sjostrom, Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor, Fuel, 1996, N°75, p.213-219.

Brown J., B. Shirey, A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications, Supelco Technical Report, Bellefonte (PA), 2001, 36p.

Bruggert M., Z. Hu, K.J. Huttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon VI. influence of temperature using methane as a carbon source, Carbon, 1999, N°37, p.2021-2030.

Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, N°60, p.309-319.

Burcat A., McBride B., 1997 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use Technion Aerospace Engineering (TAE), Report N°804, 1997.

CEN/BT/TF 143, Biomass Gasification - Tar and Particles in Product Gases - Sampling and Analysis, CEN, Brussels, 2005, 42p.

Chan W.C.R., Kelbon M., Krieger B.B., Product formation in the pyrolysis of large wood particles. Fundam. Thermochem. Biomass Convers., [Pap. - Int. Conf.], Meeting Date 1982, 1985, p.219-236.

Channiwala S.A., Parikh P.P., A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*, 2002, N°81, p.1051-1063.

Chen G., Yu Q., Sjöström K., Reactivity of char from pyrolysis of birch wood, *J. Anal. App. Pyrol.*, 1997, N°40-41, p.491-499.

Chen W., Sheu F.R., Savage R.L., Catalytic activity of coal ash on steam methane reforming and water-gas shift reactions, *Fuel Processing Technology*, 1987, N°16, p.279-288.

CIRAD, Département AMIS, procédure interne N° POP VO4.

Coll R., Salvado J., Farriol X., Montané D., Steam reforming model compound of biomass gasification tars : conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Processing Technology*, 2001, N°74, p.19-31.

Coltharp M.T., Hackerman N.J., Surface of a carbon with sorbed oxygen on pyrolysis, *J. Phys.Chem.*,1968, N°72, p.1171-1177.

Corella J.; Caballero M.A., Aznar M.P., Brage C., Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2003, N°42(13), p.3001-3011.

Corella J., Toledo J..M., Molina G., A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers, *Ind. & Eng. Chem. Res*, 2007, N°46(21), p.6831-6839.

Corte P., Lacoste C., Traverse J.P., Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1985, N°7, p.323-335.

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, N°63, p.427-437.

Cypres, R., Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 1987, N°15, p.1-15.

Deglise X., Richard C., Rolin A., François H., Influence de la température et du taux d'humidité sur la pyrolyse-éclair des déchets lignocellulosiques, *Rev. Gén. Thermique*, 1980, N°227, p.871-880.

Deglise X., Les conversions thermochimiques du bois, *Revue Forestière Française*, 1982, N°34, p.249-270.

Deglise X., Donnot A., Bois énergie, *Sciences et techniques de l'ingénieur*, article BE 85 35, 2004.

Degussa, http://www.degussa-catalysts.com/asp/documents/62_Document.pdf: technical paper, 2007.

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, N°36(5), p.1535-1543.

Demirbas A., Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples, Fuel, 2001, N°80, p.1885-1891.

Devi L., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, Biomass & Bioenergy, 2002, N°24, p.125-140.

Devin B., Dessus B., Paharabod F., Le potentiel mondial des énergies renouvelables, La Houille Blanche, 1992.

DGEMP, Bilan énergétique de la France en 2005, disponible sur le site de la DGEMP.

Di Blasi C., Signorelli G., Di Russo C., Rea G., Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, N°38, p.2216-2224.

Di Blasi C., Branca C., Temperatures of Wood Particles in a Hot Sand Bed Fluidized by Nitrogen, Energy & Fuels, 2003, N°17, p.247-254.

Diebold J. P., Proceedings of Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, Solar Energy Research Institute, Golden, CO, SERI/CP-622-1096, 1980, p.237.

Donnot A., Magne P., Deglise X., Experimental approach to the catalyzed cracking reaction of tar from wood pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991, N° 21, p.265-280.

Dubin M.M., Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, Carbon, 1989, N°27, p.457-67.

Dufour A., Analyses des ressources en biomasses, Rapport interne Gaz de France, M.DRX.PSMS.2005.05068.SNo.ML, 2005a, 68p.

Dufour A., Analyse des procédés de gazéification de biomasses, Rapport interne Gaz de France, M.DRX.PSMS.2005.05069.SNo.ML, 2005b, 130p.

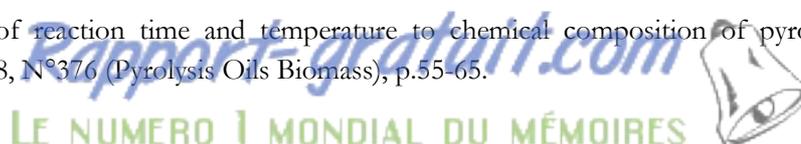
Dufour A., Girods P., Masson E., Normand S., Rogeau Y., Zoulalian A., Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar, J. Chromatogr. A, 2007, 1164, p.240-247.

Dupond C., Vapogazéification de la biomasse : contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C, Thèse Université Claude Bernard, 237p., 2006.

El-Hendawy A.-N. A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2006, N°75, p.159-166.

Elliott D.C., Hallen R.T., Sealock L.J., Alkali catalysis in biomass gasification, J. Anal. App. Pyrol., 1984, N°6, p.299-316.

Elliott D.C., Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, ACS Symposium Series, 1988, N°376 (Pyrolysis Oils Biomass), p.55-65.



- Eisenberg B., Bliss H., Kinetics of methane pyrolysis, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1967, N°72, p.3-17.
- Ekström C., Lindman N., Pettersson R., Catalytic conversion of tars, carbon black and methane from pyrolysis/gasification of biomass, Fundam. Thermochem. Biomass Convers., [Pap. - Int. Conf.] Meeting Date 1982, 1985, p.601-618.
- Eurobserv'ER., Le baromètre européen des énergies renouvelables, 6° bilan, 2006.
- Evans R.J., T.A. Milne, Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1.Fundamentals, Energy Fuels, 1987a, N°1, p.123-137.
- Evans R.J., T.A. Milne, Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2. Applications, Energy Fuels, 1987b, N°1, p.311-319.
- Evans R.J., Milne T.A., Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass, in Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 2. Edited by A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock. London: Blackie Academic & Professional, 1997, p.803–816.
- Fagbemi L., Khezami L., Capart R., Pyrolysis products from different biomasses : application to the thermal cracking of tar, Applied Energy, 2001, N°69, p.293-306.
- Fassinou W.F., L. Van de Steene, E. Martin, F. Broust, J.S. Teglbjærg, Hoang-Luong Pham. Char quality and tar formation interdependence: First experiment in a new two-stage gasifier, 14th European biomass Conference & Exhibition for Energy, Industry and Climate protection, Paris, France, 17-21 Oct. 2005.
- Feldmann H.F., Symposium Papers. Energy from biomass and wastes, Washington DC, 1978, p.537.
- Figueiredo J.L., M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas and J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, Carbon, 1999, N°37, p.1379-1389.
- Fournet R., Baugé J.C., Battin-Leclerc F., Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene, Int. J. Chem. Kinet., 1999, N°31, p.305-312.
- Framatome, Process for the production of synthesis gas, brevet N°EP0153235, 1985.
- Franco C., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I., The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, Fuel, 2002, N°82, p.835-842.
- Garcia L., French R., Czernik S., Chornet E., Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen : effects of catalyst composition, Applied Catalysis A, 2000, N°201, p.225-239.
- Gaz de France, données internes.
- Germain J.E., Maurel R., Thermal decomposition of pure methane at 1000° in a pipe still, Gen.Chem., 1962, N°88, p.122-127.

Gil J., Aznar M.P., Caballero M.A., Francés E., Corella J., Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions, *Energy & Fuels*, 1996, N° 11, p.1109-1118.

Gourdon R., cours de « Valorisation de la biomasse », INSA de Lyon, 2003.

Gronli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C., Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, N°41, p.4201-4208.

Graham R.G., Bergougnou M.A., Overend R.P., Fast pyrolysis of biomass, *J. Anal. App. Pyrol.*, 1984, N°6, p.95-135.

Gregg S.J. and Sing K.S.W., in: 2nd Edition, Adsorption, surface area and porosity, London: Academic Press, 1982.

Guéret C., Daroux M., Billaud F., Methane pyrolysis : thermodynamics, *Chemical Engineering Science*, 1997, vol.52, N°5, p.815-827.

Gueniche H.A., Glaude P.A., Dayma G., Fournet R., Battin-Leclerc F., Rich premixed laminar methane flames doped by light unsaturated hydrocarbons, *Comb. & Flame*, 2006, N°146, p.620-634.

Hamelink C.N., Faaij A. P.C., Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources*, 2002, N°111, p.1-22.

Hawley L.F., Aiyar S.S., Distribution of Methoxyl in the Products of Wood Distillation, *The Journal of Industrial and engineering chemistry*, 1922, N° 14, p.1055-6.

Hemati M., Laguerie C., Etude cinétique de la pyrolyse de bois à haute température en thermobalance. II : Etude expérimentale et modélisation de la pyrolyse de bâtonnets, *The Chemical Engineering Journal*, 1987, N°35, p.157-168.

Herdin G., R. Robitschko, J. Klausner, M. Wagner, GEJ Experience with Wood Gas Plants, GE Jenbacher Report, Jenbach, 2004, 21p.

Hiblot et al., Etude bibliographique des modèles de cinétiques réactionnelles appliqués à la pyro-gazéification à haute température, Livrable 1. projet CINE-HT ANR-05-BIOE-015, 2006, 73p.

Hidaka Y., Sato K., Henmi Y., Tanaka H., Inami K. Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation, *Combustion and Flame*, 1999, N°118, p.340-358.

Holmen, A.; Rokstad, O. A.; Solbakken, A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1. Methane to acetylene. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1976, N°15(3), p.439-44.

Homann KH, Wagner HG, Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames. Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p.371-9.

IFN/AFOCEL, Disponibilités en bois résineux en France. Réévaluation après les tempêtes de 1999. Rapport final. Communication personnelle de A. Thivolle-Cazat, AFOCEL, 2004.

ITEBE, Observatoire du Bois Energie, Enquête annuelle sur les prix des combustibles bois en France, Communication de l'Ademe, 2003.

Jakab E., Faix O., Till F., Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *J. Anal. App. Pyrol.*, 1997, N°40-41, p.171-186.

Jess A., Study on reaction kinetics of thermal decomposition of model hydrocarbons, *Erdoel, Erdgas, Kohle*, 1995, N°111(11), p.479-84.

Jess A., Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel*, 1996, N°75(12), p.1441-1448.

Jönsson O., Thermal cracking of tars and hydrocarbons by addition of steam and oxygen in the cracking zone, *Fundam. Thermochem. Biomass Convers.*, [Pap. - Int. Conf.], Meeting Date 1982, 1985, p.219-36.

Kamishita M., Mahajan O.P., Walker P.L., Effect of carbon deposition on porosity and reactivity of a lignite char, *Fuel*, 1977, N°56, p.444-450.

Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., CHEMKIN II, Sandia Laboratories Report, S 89-8009B, 1993.

Kim M., E. Lee, J. Jun, S. Kong, G. Hun, B. Lee, T.-J. Lee, K. Yoon, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004, N°29 p.187-193.

Kinoshita C. M., Y. Wang and J. Zhou, Tar formation under different biomass gasification conditions, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1994, N°29, p.169-181.

Koerts T., Deelen M., van Santen R., Hydrocarbon formation from methane by a low-temperature two-step reaction sequence, *J. Catal.*, 1992, N°138, p.101-114.

Konnov A., Zhu J., Bromly J., Zhang D. "Non-catalytic partial oxidation of methane over a wide temperature range". *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2003.

Konnov A.A., <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/science/mechanism/main.html>, 2003.

Kotlensky W.V., in: P.L. Walker and P.A. Thrower (Eds.), *Physics and Chemistry of Carbon*, Vol. 9, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 173.

Kubiak, H. and Mühlen H.-J., Gaserzeugung für Brennstoffzellenkraftwerke, *Presentation at Haus der Technik*, Essen, Nov. 3, 1998.

Lahaye J., Badie P., Role of water in carbon formation during steamcracking of hydrocarbons, *Carbon*, 1978, N°17, p.181.

- Lallemand M., cours de transferts thermiques, INSA de Lyon, 2002.
- Lanier, Précis de sylviculture (2^{ème} édition), édition ENGREF, 1994, 480 p.
- Larson E.D., Katofsky R.E., Production of hydrogen & methanol via biomass gasification, Adv. Thermochem. Biomass Convers., Meeting Date 1992, 1992, N°1, p.495-510.
- Lede J., Li H. Z., Villermaux J., Fusion-Like Behaviour of Wood Pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1987, N°10, p.291-308.
- 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, N°42, p.2641-2648.
- Le Page J.F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J.P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., van Landeghem H., Catalyse de Contact, Editions Technip, 1978.
- Liinanki L., Lindman N., Sjöberg S.-O., Ström E., Methane yield from biomass gasification at high temperature and pressure, Fundam. Thermochem. Biomass Convers., [Pap. - Int. Conf.] Meeting Date 1982, 1985, p.923-36.
- Linares-Solano A., Walker P.L., Concurrent carbon gasification in steam and carbon deposition in methane over chars, Carbon, 1987, N°25, p.314-315.
- Loustau D. coord., Rapport final du projet Carbofor, Communication personnelle de D. Loustau, INRA Bordeaux, 2004.
- Makarov, K. I.; Pechik, V. K. Kinetics of methane thermal decomposition on the carbon surface in transient regime. Carbon, 1969, N°7(2), p.279-85.
- Marêché J.F., Communications personnelles.
- Marquard-Möllenstedt T., Sichler P., Specht M., Michel M., Berger R., Hein K.R.G., Höftberger E., Rauch R., Hofbauer H., New approach for biomass gasification to hydrogen, Communication à la 2nd World Biomass Conference, Rome, transmise par R.Rauch, 2004.
- Martin Gérard, Pyrolyse - Gazéification du bois - Aspects physicochimiques, Thèse de l'INPL, bibliothèque INPL/Nancy, 1984.
- Mermoud F., Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006, 252p.
- Mermoud F., S. Salvador, L. Van de Steene, F. Golfier, Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles, Fuel, 2006, N°85, p.1473-1482.
- Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N., Biomass gasifier "Tars" : their nature, formation and conversion, NREL/TP-570-25357, 204 p, 1998.

- Minkoff G.J. Tipper C.F.H., Chemistry of combustion reactions, Butterworths, London, 1962.
- Miura K., Morimoto T., Adsorption sites for Water on Graphite 4. Chemisorption of water on graphite at room temperature, Langmuir, 1988, vol.4, p.1283-1288.
- Moliner R., I. Suelves, M.J. Lazaro and O. Moreno, Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry, Int. J. Hydrogen En., 2005, N°30, p.293-290.
- Morf P., Hasler P., Nussbaumer T., Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, Fuel, 2001, N°81, p.843-853.
- Morley C., Gaseq, A Chemical Equilibrium Program for Windows, <http://www.arcl02.dsl.pipex.com/>, 2005.
- Mozaffarian M., Zwart R.W.R., Feasibility of biomass/waste-related SNG production technologies, ECN-C-03-066 en ligne sur www.ecn.nl, 2003, 117 p.
- Mudge L.K., Sealock L.J., Weber S.L., Catalyzed steam gasification of biomass, J. Anal. App. Pyrol., 1979, N°1, p.165-175.
- Mudge L.K., M.D. Brown, W.A. Wilcox, Proceedings of the 1987 Biomass Thermochemical Conversion Contractors, Review Meeting, Atlanta (GA), 1987, p. 141.
- Muradov N, Catalysis of methane conversion over elemental carbon, Catal. Commun., 2001, N°2, p.89-94.
- Muradov N., F. Smith and A. T-Raissi, Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction, Catal. Today, 2005a, N°102-103, p.225-233.
- Muradov N., Z. Chen and F. Smith, Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles, Int. J. Hydrogen En., 2005b, 30, p.1149-58.
- Narayan R., Antal M.J. Jr., Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, N°35, p.1711-1721.
- Niclause, M.; Baronnet, F.; Scacchi, G.; Muller, J.; Jezequel, J. Y. Acceleration, inhibition, and stoichiometric orientation, by hydrogenated additives, of the thermal cracking of alkanes at ca. 500°C, ACS Symposium Series (1976), 32 17-36.
- Oesch P., E. Leppämäki, P. Ståhlberg, Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass, Fuel, 1996, N°75, p.1406-12.
- Olsvik O., Billaud F., Thermal coupling of methane. A comparison between kinetic model data and experimental data., Thermochemica Acta, 1993, N°232, p.155-169.
- Oremus Yann, TRIVALOR, La valorisation des cendres de chaufferies bois, Colloque ATEE R.A. - 26/02/03, 2003.

Paisley M.A., Operation and Evaluation of an Indirectly Heated Biomass Gasifier, Phase Completion Report, Battelle, Columbus (Ohio), 1993.

Palmer H.B., Cullis C.F., The formation of carbon from gases, Chemistry & Physics of Carbon, P.L Walker ed., Marcel Dekker, New York, 1965, vol. 1, p.266-319.

Papadopoulo M., Analyse environnementale des procédés de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse, rapport interne Gaz de France, 2004, 70p.

Papadopoulo M, Normand S., Dufour A., Muller T., Evaluation of hydrogen production from biomass gasification, 2nd European Hydrogen Energy Conference, Zaragoza, Spain, 2005.

Perré P., Cours d'anatomie du bois, Ecole Doctorale RP2E, ENGREF, 2006.

Perrot J.M., Bastick M., Etude théorique de la réaction d'un gaz sur un solide poreux. Application à l'activation des carbones par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau II-Etude cinétique. Bull. Soc. Chim., 1971, N°5, p.1558-1566.

Petersen E., Davidson D., Hanson R., Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures, Combustion and Flame, 1999, N°117, p.272-290.

Pinilat J.L., Suelves I., Utrilla R., Galvez M.E., Lazaro M.J., Moliner R., Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane: Regeneration of active carbons using CO₂, Journal of Power Sources, 2007, vol.169, p.103-109.

PLANAIR, ASEB, ITEBE, Valorisation énergétique des bois de rebut. Etat des lieux en France. Programme Interreg II, 2001.

Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T., A wide range modeling study of methane oxidation, Combustion Science and Technology, 1994, N°96, p.279-325.

Rapagna S., Jand N., Kiennemann A., Foscolo P.U., Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles, Biomass & Bioenergy, 2000, N°19, p.187-197.

Rapagna S., Provendier H., Petit C., Kiennemann A., Foscolo P.U., Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification, Biomass & Bioenergy, 2001, N°22, p.377-388.

Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C., Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, Fuel, 1995, vol.74, N°12, p.1812-1822.

Rensfelt E., Blomkvist G., Ekström C., Engström S., Espenäs, Länanki L., Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes, Proceeding IGT Energy from biomass & wasteconference, Washington, DC, 1978, p.465-494.

Richter H., Howard J.B., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, Progress in Energy and Combustion Science, 2000, N°26, p.565–608.

Rivin D., Surface properties of carbon, Rubber Chem. Technol., 1971, N°44, p.307-343.

Roesler J. F., Martinot S.; McEnally C. S., Pfefferle L. D., Delfau J.-L., Vovelle C. Investigating the role of methane on the growth of aromatic hydrocarbons and soot in fundamental combustion processes. *Combustion and Flame*, 2003, N°134(3), p.249-260.

Rolin A., Richard C., Masson D., Deglise X., Catalytic conversion of biomass by fast pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1983, N°5, p.151-166.

Reed et al., A survey of biomass gasification, vol.II Principles of Gasification, U.S. Department of Energy, SERI/TR-33-239, 1979, 241p..

Scott D.S., Piskorz J., Bergougnou M.A., Graham R., Overend R.P., The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, N°27, p.8-15.

Shafizadeh F., Sarkanen V., Tillman F.A., Thermal uses and Properties of Carbohydrates and Lignins. Academic Press, New York, 1976.

Shafizadeh F., Fuels from Waste, L. L. Anderson and D. A. Tillman (Eds), Academic Press, New York, 1977.

Smith G.P., David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

Socrates G., Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons : Chichester, U.K., 1980.

Spath P., A. Aden, T. Eggeman, M. Ringer, B. Wallace, and J. Jechura, NREL, Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier, Technical Report NREL/TP-510-37408, 2005, 161p.

Starck J., Burg P., Cagniant D., Tascon J.M.D., Martinez-Alonso A., The effect of demineralisation on a lignite surface properties, *Fuel*, 2004, N°83, p.845-50.

Sutton D., Kelleher B., Ross J.R.H., Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel processing technology*, 2001, N°73, p.155-173.

Sweeny, Philip G.; Stenberg, Virgil I.; Hei, Robert D.; Montano, Pedro A, Hydrocracking of diphenyl ether and diphenylmethane in the presence of iron sulfides and hydrogen sulfide, *Fuel*, 1987, N°66(4), p.532-41.

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 l'Université Louis Pasteur, transmise par A. Kiennemann, 2004.

Tagutchou J.P., communications personnelles.

Tarazona P., Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches, *Surface Science*, 1995, N°331-333, p.989-94.

Tessie Du Motay M., Marechal, M., Bull. Soc. Chi. France, 1868, N°9, p. 334.

TNEE, données internes LERMAB, archives de M.Schliklin.

Turbiez A., Desgroux P., Pauwels J.F., Sochet L.R., Poitou S., Perrin M. "GDF-kin® : a new step towards a detailed kinetic mechanism for natural gas combustion modelling". Proceedings of the International Gas Research Conference, San Diego, 8-11 November 1998, vol. IV, p.371-382.

Turn S., Kinoshita C., Zhang Z., Ishimura D., Zhou J., An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification, Int. J. of Hydrogen Energy, 1998, vol. 23 N°8, p.641-648.

Van de Steene L., Girard P., Veille technologique, Communication personnelle, 2001.

Van den Aarsen F.G., Beenackers A.A.C.M., van Swaaij W.P.M., Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidized bed, Fundam. Thermochem. Biomass Convers., [Pap. - Int. Conf.] Meeting Date 1982, 1985, p.601-618.

van der Drift A., van Doorn J., Vermeulen J.W., Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification, Biomass & Bioenergy, 2001, N°20, p.45-56.

Vassilatos V., Thermal and catalytic cracking of tar in biomass pyrolysis gas, Report of the Royal Institute of Technology, 1990, 60p.

Villiermaux J., Antoine B., Pyrolyse-éclair de solides divisés dans un réacteur continu. 1. Un nouveau modèle de volatilisation thermique de particules solides, Rev. Gen. Therm., 1980, N°227, p.851-860.

Villiermaux J., Génie de la réaction chimique (2° Ed.), éd. Tec et Doc., Lavoisier, 1993.

Waldheim L., Nilsson T., Heating Value of Gases from Biomass Gasification, Report prepared for: IEA Bioenergy Agreement, Task 20 - Thermal Gasification of Biomass, 2001.

Walker P.L. (Eds.), Physics and Chemistry of Carbon, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1965.

Walker P.L., Shelef M., Anderson R.A., in P.L. Walker (Eds.), Physics and Chemistry of Carbon, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, 1968.

Whitwham M., CNRS-Ecodev, Biomasse et électricité, Les cahiers du CLIP, 1999, N°10, p.5-28.

Williams P.T., Besler S., The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, Renewable Energy, 1996, vol. 7, N°3, p.233-250.

Zanzi R., Sjostrom K., Bjornbom E., Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, Fuel, 1996, N°75, p.545-550.

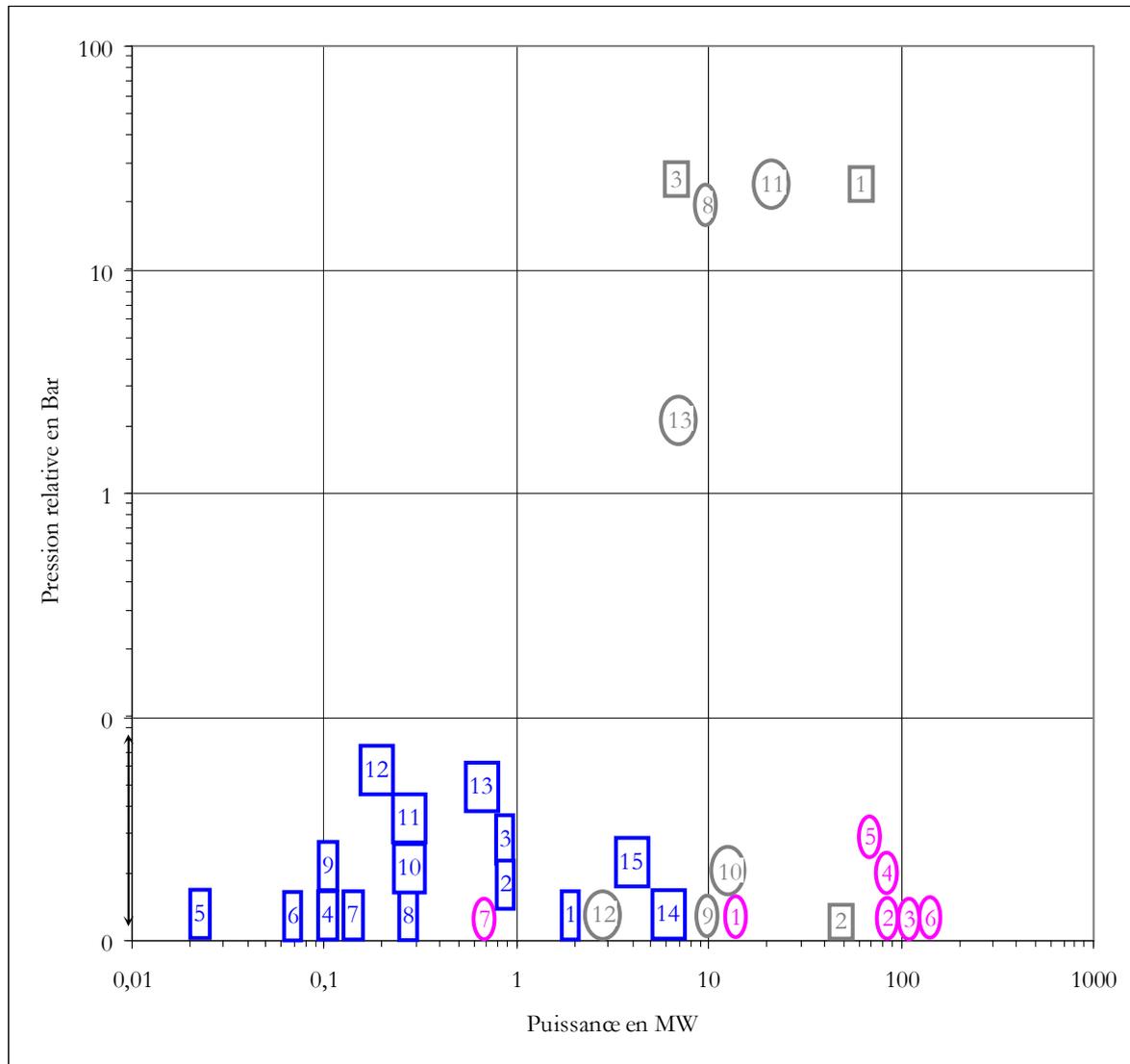
Zoulalian A., Transferts de matière et de chaleur au sein des catalyseurs, Technique de l'Ingénieur, 1989, article J1300, 28p.

ANNEXES

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Annexe 1. Inventaire des principales installations de gazéification

Les principales installations (liste non exhaustive) des 10 pays participant à la tâche 33 « Biomass gasification » de l'IEA et des 16 pays européens membres du réseau Gasnet sont présentées ci-dessous. Ne sont pas mentionnées les installations de l'Inde et de la Chine, nombreuses mais de petites tailles car on possède peu d'informations à leur sujet.



- 1 Lit fixe avec application moteur ou IGCC (puissance en MWe)
- 1 Lit fluidisé à application thermique (capacité de traitement en MWth PCI)
- 1 Lit fluidisé à application électrique IGCC ou moteur (puissance en MWe)
- 1 Lit entraîné à application électrique (1 : puissance en MWe) et/ou gaz de synthèse (2, 3 : puissance en MWth)

Figure 145. Inventaire des principales installations en fonction de leur puissance, de leur pression et du type de lit

Tableau 45. Inventaire des principales installations en fonction du type de lit

Lits fixes avec valorisation des gaz en combustion moteur ou en Cycle Combiné

N°	Localisation	Constructeur/Particularités	Puissance électrique en MWe	Statut/commentaires
1	Harboore, Danemark	Procédé Babcock & Wilcox Volund, cogénération avec épuration des gaz avant combustion dans 2 moteurs	1,5	Commerciale, 70 000 h de fonctionnement sur le gazéifieur
2	Seco-Bois, Autriche	Xylo watt/UCL, cogénération	0,6	En mise au point
3	Gedinne, Autriche	Xylo watt/UCL, cogénération	0,6	En mise au point
4	Greasted, Danemark	BioSynergi	0,075	En mise au point
5	Viking gasifier, DTU, Danemark	Gazéifieur à 2 étages, utilisé pour des tests	0,017	Opérationnelle depuis Juin 2002, changement d'échelle prévue
6	Grübl, Autriche	Gazéifieur domestique « à la ferme »	0,05	En fonctionnement
7	Londonderry, Irlande du Nord	Rural Generation, à la ferme, fonctionne partiellement sur des cultures énergétiques	0,1	En fonctionnement depuis 16 000 h
8	Blackwater Valley Museum, Irlande du Nord	Exus Energy, 2 gazéifieur dont 1 commercial (200 kW) fonctionne partiellement sur des cultures énergétiques	0,2	En fonctionnement depuis 1000 h
9	Ballymena ECOS	Biomass Engineering	0,075	En fonctionnement depuis 2500 h
10	Spiez, Suisse	Gazéifieur Pyroforce, sur base du procédé KHD, construit par AHT Pyrogas	0,2	Opérationnelle depuis 2002
11	Bulle, Suisse	Procédé Xylo watt	0,2	En fonctionnement depuis 1940 h (en Mars 2004)
12	Beddington Zed, UK	Exus Energy	0,13	4500 h de fonctionnement
13	Legnano, Italy	CCT	0,5	En mise au point
14	Rossano, Italy	PRM, noyau d'olives, moteur	4,5	En mise au point
15	Quakenbrück, Allemagne	PPS, procédé Procone, lit fixe puis Cycle Combiné, production : 80% de 3 MWél prévus	2,4	Arrêtée et à vendre pour des raisons non techniques

Lits fluidisés avec valorisation des gaz en co-combustion sous chaudière

N°	Localisation	Constructeur/Particularités	Puissance traitée en MWth PCI	Statut/commentaires
1	Zeltweg, Autriche	Projet Biococomb construit par Austrian Energy/Verbund group, Lit fluidisé circulant (CFB), co-combustion sous une chaudière à charbon pulvérisé, « directe » = sans épuration des gaz	10	Opérationnelle depuis 1998 puis arrêtée en 2001 après de bons résultats
2	Lahti, Finlande	CFB Foster Wheeler, co-combustion directe sous chaudière charbon pulvérisé	60	Opérationnelle depuis 1998, mise en place d'un système d'épuration des gaz
3	Gertruidenberg, Pays-Bas	CFB, Lurgi, projet Amergas, co-combustion sous chaudière charbon pulvérisé après épuration des gaz	83	Démarrage en 2000, modification de l'épuration des gaz en 2004
4	Burlington, USA	Projet Vermont, Procédé Ferco Silvagas (Batelle), lit fluidisé « indirect », Cycle Combiné en projet	60	Premiers essais en 2000, fin du projet de démonstration, essais turbine seulement à l'échelle pilote
5	Ruilen, Belgium	CFB, Foster Wheeler, co-combustion directe sous chaudière charbon pulvérisé	50	Opérationnelle depuis Mai 2003
6	Energi E2 A/S, Danemark	CFB pour traiter des pailles avec Foster Wheeler	100	Pas encore réalisée
7	Lyngby, DTU, Danemark	DTU technology : low CFB pour traiter des déchets agricoles et sylvicoles	0,5	Mise en route prévue pour fin 2004

Lits fluidisés avec valorisation des gaz en combustion moteur ou en Cycle Combiné

N°	Localisation	Constructeur/Particularités	Puissance électrique en MWe	Statut/commentaires
8	Värnamo, Suède	CFB Foster Wheeler sous 18 Bar, ex-projet Bioflow, IGCC	7	Démonstration arrêtée après de bons résultats, mais commercialement non viable de part sa « petite » taille. Reprise pour le projet Chrisgas (TPS) pour production d'H ₂ . Modification prévue pour 2005-2006
9	Grève in Chianti, Italy	CFB TPS, légère surpression de 0,25 Bar, IGCC	6,7	Opérationnelle
10	Arbre, Yorkshire, UK	CFB, TPS, IGCC	9	Arrêtée apparemment du fait d'un manque de personnel dédié
11	Cascina, Italy	Projet Thermie Energy Farm/Bioelettrica, CFB Carbona sous 26 Bar, IGCC	16	Construction arrêtée
12	Güssing, Autriche	FICFB, indirect à la vapeur, Repotec ex Babcock Borsig, combustion moteur	2	Opérationnelle depuis plus de 9500 h
13	Skive, Danemark	BFB sous 2 Bar Carbona (technologie GTI) épuration catalytique puis combustion moteur	5,5	En mise au point, démarrage fin 2005

Lits entraînés

N°	Localisation	Constructeur/Particularités	Puissance MW	Statut/commentaires
1	SVZ, Schwarze Pumpe, Allemagne	7 lits fixes à 25 Bar et 3 lit entraînés à 25 Bar dont 1 suivant la technologie BGLurgi et 1 lit « GSP/Future Energy », Cycle Combiné	45	120 000 t/an de méthanol + 45 MWélec en CC : co-combustion gaz de purge méthanol/gaz nat. dans turbine à gaz Lits fixes opérationnels depuis 1991, lit BGL depuis 2001, GSP depuis les années 80
2	Freiberg, Allemagne	Choren/Carbo V, production de méthanol et de diesel Fischer Tropsch	35	35 MWth PCI de gaz de synthèse en mise au point. Première unité de 1MWth opérationnelle depuis mai 2003.
3	Freiberg, Allemagne	Future Energy , procédé GSP, lit entraîné à 25 bar	5	5 MWth PCI de gaz de synthèse produit, 120 kg/h de diesel Fischer Tropsch prévu à l'horizon 2006

Annexe 2. Inventaire des procédés de gazéification de biomasses

Inventaire actualisé au 2/2005 (contacts par mail des constructeurs).

Procédé	Société	Pays	Contact	Adresse	tél./fax/mail/site	Technologie	Obj.	Caractéristiques biomasses			Réf./ Statut	Taille	Commentaires
								Type de biom.	Teneur en eau en %	Granulo en cm			
Associated Engineering Works (AEW)	AEW	Inde	G.M. Satyanarayana	A Engineering W, Gamini Compund, Main Road, Tanuku - 534211 (A.P.) India	Tel : (91)8819-223410 Fax : (91)8819-224801 aewgamini@rediffmail.com http://aewgasifiers.netfirms.com	Lit fixe co-courant	Chal. Elec. Force	Plaquettes balles de riz	15 %	1 à 12 cm, en fonction du modèle	200 *	5-250 kW _e 58-1450 kW _{th}	L'une des principales références pour la combustion. Petites installations bien pensées en charbon de bois, d'après le CIRAD
Ankur	Ankur BG Technology	Inde Etat-Unis	Bipin Choudhary	Ankur, Near Old Sama Jakat Naka, Sama Road, Baroda-390008, Gujarat, India	Tel : (91)265-2793098/2794021 Fax : (91)265-2794042 ascent@ankurscientific.com www.ankurscientific.com	Lit fixe co-courant	Elec. Force	Plaquettes balles de riz	< 20 %	1 à 15 cm, en fonction du modèle	10 comm	5-500 kW _e	Application en moteur dual "fioul/gaz à 70 %" ou "tout gaz". Traitement des gaz peu clair. Appareillement de nombreuses références en moteur dual.
B9 Energy	Exus Energy B9 Energy	Irlande du Nord	Debra Jenkins (Exus), Sacha Workman (B9Energy)	CEO, Exus Energy Ltd, 27A, Templemore Business Park, Northland Road, Derry, BT48 0LD, Northern Ireland	Tel : 44 (0)28 2826 3900 Fax : 44 (0)28 2826 3901 d.jenkins@exusenergy.com sacha.w@b9energy.co.uk	Lit fixe co-courant	Cogé	Plaquettes	< 50 % < 20 % entrée gazo	2,5 - 10	1 comm	120-330 kW _e	L'une des rares technologies européennes au statut commercial avec une application moteur et un certain retour d'expérience. Assez bon rendement de cogénération.
ex-Babcock Borsig/FICFB	Repotec/TUV	Autriche	Christian Aichernig	Repotec Umwelttechnik GmbH, Europastrasse 1, A-7540 Güssing Office Vienna, Gumpendorferstrasse 21, A-1060 Wien	Tel : +43 (0)1 2161895 Fax : +43 (0)1 2161895 15 Port : +43 (0)664 2048369 caichernig@repotec.at www.repotec.at www.ficfb.at	Lit fluidisé circulant couplé avec moteur pour Guessing	Cogé	Plaquettes	15 < H < 30 %	< 50 mm	3 pilotes + 2 demo	2 MW _e - 4,5 MW _{th}	7000 h de fonctionnement pour l'installation de Güssing, une deuxième unité en construction à Oberwart, gaz riche du fait de la gazéification indirecte à la vapeur
Babcock Volund	Babcock Wilcox Volund	Danemark	Klaus T Pedersen, Bjorn Teislev	Babcock&Wilcox Volund, Falkevej 2, 6705 Esbjerg, Denmark http://www.volund.dk	Tel : +45 7614 3544 Fax : +45 7614 3600 Port : +45 20 235101 ktp@volund.dk bjt@volund.dk	Lit fixe contre-courant	Cogé	Plaquettes	35 < H < 55 %	10-80 mm	1 comm + 1 démo	1,5 MW _e	Soffimat est le revendeur en France, le gazéifieur de Harboore enregistre plus de 70 000h de fonctionnement et 9000 h sur un moteur Jenbacher
Biococomb	Autrian Energy & Verbund	Autriche		Verbund - Austrian Thermal Power GmbH & Co.KG Ankerstrasse, 6 A-8084 Graz	Tel : +43 316(0316) 2808-0 Fax : +43 316(0316) 38019 atp@verbund.at www.verbund.at/en	Lit fluidisé circulant	Co-comb coal /gaz	Ecorces, plaquettes, déchets	H < 60% très flexible	<30*30* 100 mm très flexible	1 comm	10 MW _{th}	Biococomb = nom du projet de Zeltweg, installation arrêtée, décision indépendante du bon fonctionnement du gazéifieur, technologie très flexible car peu d'exigence sur la qualité du gaz en co-combustion
Bioflame	Bioflame	Royaume-Uni	Victor Buchanan	Bioflame Ltd, Manor Farm, Levisham, N Yorkshire, YO18 7NJ	Tel : +44 (0) 1751 472831 victorb@bioflame.com	?	Cogé						
Bioflow	Foster Wheeler Sydskraft KS Ducente AB	Finlande	Krister Stahl (ex Sydskraft AB)	KS Ducente AB, Auravägen 3, SE-216 18 Límhamn, Sweden	Tel : +46 40 36 95 80 krister.stahl@ducente.se	Lit fluidisé circulant sous pression	IGCC	Plaquettes Ecorces Pailles	très variable	très variable	1 démo	6 MW _e 9 MW _{th}	Instal de Varnamo joint venture Sydskraft/Foster Wheeler, arrêtée en 1999 après de bons résultats et en développement pour production d'hydrogène (projet Chrisgas)
Bioneer	Foster Wheeler	Finlande	Timo Anttikoski	Foster Wheeler Energia Oy P.O. Box 201 FIN-78201 Varkaus Finland	Tel : +358 10 393 7257 Fax : +358 10 393 7939 timo.anttikoski@fwfin.fwc.com www.fwc.com	Lit fixe contre-courant	Chal.	Plaquettes, tourbe, déchets, pailles	< 50 %	variable	9 comm + 1 pilote	4-6,4 MW _{th}	Bioneer ne fait plus partie de l'offre commerciale de Foster Wheeler, de nombreuses références avec importante durée de fonctionnement
Biosyn	Enerkem Technologies	Canada	Vincent Chornet	Enerkem Technologies, 615, boul. René-Lévesque O., Bureau 1220, Montréal, Québec, H3B 1P5	Tel : (514) 875-0284 Fax : (514) 875-0835 vchornet@enerkem.com http://www.enerkem.com	Lit fluidisé fixe			< 20 %	< 5 cm	1 pilote		Application plutôt déchets

Brightstar	Brightstar Environmental	Australie, UK, Etats-Unis	Ron Memville jr. (U.S.A)	Brightstar, 848 Boundary Road, PO Box 535, Richlands, Queensland 4077, Australia	Tel : +61 7 3275 5600 Fax : +61 7 3217 0733 sharman.bolton@edl.com.au www.brightstarentvironmental.com	Pyrolyse flash puis gazéification	élec,				Application plutôt déchets		
Carbo-V	Choren Industries GmbH	Allemagne	Bodo Wolf	CHOREN Industries GmbH Frauensteiner Straße 59 09599 Freiberg	Tel : +49 (0) 3731-2662-21 Fax : +49 (0) 3731-2662-25 bodo.wolf@choren.de www.choren.de	Gazéification à 3 étages, pyrolyse puis lit entraîné	élec, méthanol, FT	plaquettes pailles	10 - 30 % < 3 cm	1 démo	1 MWth - 45 MWth	Forte expérience en synthèse de liquide FT. concept : pyrolyse décentralisée puis transport et gazéification des produits de pyrolyse en lit entraîné centralisé	
Cheret	Cheret	France	J.M. Cheret	Cheret, Les Comalieres, Villarzèl du Razès, 11300 Limoux, France	Tel : +33-68317111 Fax : +33-68315222	Lit fixe co-courant puis combustion moteur						Plutôt application pour les Pays en Voie de Développement	
Chiptec Wood Energy System	Chiptec	Etats-Unis	Robert J. Bender	Chiptec Wood Energy Systems 48 Helen Ave. VT 05403 South Burlington, United States	Tel : +1-802.660.0955 Fax : +1-802.660.8904 BobBender@chiptec.com www.chiptec.com							D'après rapport Oser, trop peu d'informations	
Clean Fuel	Clean Fuel	Chine, Thailand				lit fixe co-courant puis lit fluidisé				3 démo	0,6 à 1 MW	D'après rapport Oser, trop peu d'informations	
CLEW	CLEW- Thermal Technologies, Inc.	Etats-Unis	C.R. Purris, J. Cleveland	CLEW- Thermal Technologies, Inc. U.S EPA Ctr. MD-63 Research Triangle Park NC-27711 Camp Lejeune, United States	Tel : +1-919.541.7519 Fax : +1-919.541.7885 purris.carol@epa.gov	Lit fixe co-courant à l'air puis combustion moteur						D'après rapport Oser, trop peu d'informations	
Cosmo Powertech	Cosmo Powertech Pvt. Ltd.	India	B. V. Ravi Kumar	Cosmo Powertech Pvt. Ltd., Near Jain Public School, Deypuri, Dhamtari Road, 492 015 Raipur (Chattisgarh), India	Tel : 91-771-5011262 Fax: 91-771-5010190 info@cosmopowertech.com www.cosmopowertech.com	Lit fixe contre courant et co-courant	chal. ou moteur	plaquettes ou charbon			60-6000 kWth	Pas de réponse au mail. Peu d'informations de retour d'expérience mais statut commercial.	
Costich	Costich	Etats-Unis		Costich Company, Dale Costich, 15509 NE 129 st, WA 98606 Brush Prairie, United States	Tel : +1-360.254.5416 costich@pacifier.com	Lit fixe co-courant						Référencé par "Gasifier Inventory" mais trop peu d'informations et apparaît plutôt comme un revendeur	
Cratech	Cratech	Etats-Unis	Joe Craig	Cratech, P.O 70 TX 79373 Tahoka, United States	Tel : +1-806.327.5220 Fax : +1-806.327.5570 cratech@onramp.net http://www.westbioenergy.org/reports/55018a/55018a.htm	Lit fluidisé fixe sous pression				1 comm			
Danieli	Danieli Ambiente S.R.L.	Italie	A. Danieli	Danieli Ambiente S.R.L., Via Linussio -Z.I.U., 33100 Udine, Italy	Tel : +39 432 523 642 Fax : +39 432 523 690	Lit fixe co-courant vapeur puis moteur	cogé	plaquettes			0,62 MW _e 3 MW _{th}	Installation de Villasantina arrêtée. Peu d'informations	
Danish Technical Institute	DTU Biomass Gasification Group	Danemark	Ulrik Henriksen	Dept. Mechanical Engineering, DTU Forsogsområde 120, Nordvej, DK-2800 Kongens Lyngby, Denmark	Tel : +45 4525 7172 Fax : +45 4593 5761 ubh@mek.dtu.dk http://bgg.mek.dtu.dk	2 étages : pyrolyse puis lit fixe co-courant	elec	plaquettes, granulé de pailles	< 45 %	?	1 pilote	80 kWth	Installation pilote intéressante, très bas niveau de goudrons
Energia Natural de Mora	Energia Natural de Mora	Espagne	Jaume Valls		Tel : 34977400141 Fax : 34977401112 energiverde@energiverde.com http://energiverde.com/	Lit fluidisé fixe			< 30 % < 4 cm	1 comm			
Entimos	Entimos Oy	Finlande	Timo Saares Chairman	Entimos Oy Ltd Saareksentie 32 95300 TERVOLA, Finland	mobile tel. 358 40 547 6620 Fax : +358-16-270247 timo.saares@entimos.fi	Lit fixe co-courant et contre-courant	elec + chal	plaquettes, sciures, etc.	?	?	1 comm	2 MWth	Particularité de produire 2 types de gaz : le gaz B, chargé en goudrons pour une combustion sous chaudière, le gaz A pour une combustion moteur. Pas de données économiques.

EnviroCycler	Heuristic Engineering INC.	Canada	Malcolm D. Lefcort	Heuristic Engineering INC., 3755 West 6Av., suite 112, VGR 119 Vancouver BC, Canada	Tel : 604 263 8005 Fax : 604 263 0786 info@heuristicengineering.com www.heuristicengineering.com	2 étages : lit fixe contre courant puis combustion en cyclone	Chal + elec	plaquettes, surtout OM	35 - 65 %	?	1 pilote, plusieurs comm	29 MWth	Heuristic ne développe plus la gazéification depuis fin des années 80, le procédé EnviroCycler est pour autant constitué d'un premier étage de gazéification mais suivi par de la combustion en cyclone
EPI	Energy Products of Idaho	Etats-Unis	Kent M. Pope	Energy Products of Idaho, 4006 Industrial Ave, Coeur d'Alene, Idaho USA 83815-8928	Tel : (208) 765-1611 Fax : (208) 765-0503 www.energyproducts.com kmpope@energyproducts.com	Lit fluidisé fixe	vapeur	plaquettes, RDF, OM, charbon	< 45 %	?	84 comm	variable 10 à 100 MWth	Forte expérience en lit fluidisé tous combustibles (OM, etc.) mais surtout combustion. Pas d'application combustion moteur : toujours production vapeur. Peu de données en gazéification.
ERI	Energie ressourcen Institut	Allemagne				Pyrolyse puis lit fixe co-courant					1 réf comm		Installation de Rosenheim en Bavière, peu d'informations, capacité de 0,14 t/h
Fluidyne	Fluidyne	New Zealand	Doug Williams	New Zealand	Doug.Williams@orcon.net.nz	Lit fixe co-courant	chal elec	plaquettes	?	?	demo/ pilote	80 kWe	Peu d'informations pour raison de confidentialité. Associé à une entreprise N.Irlandaise (80 kWe) premier projet commercial en Mars 2005 et canadienne (41t/h) essais début 2005
Future Energy (GSP Process)	Future Energy GmbH	Allemagne	Dipl.-Bw. Dirk Volkman	FUTURE ENERGY GmbH, Dirk Volkman, Halsbrücker Str. 34, 09599 Freiberg, Germany	Tel : +49 (0)3731 785 300 Fax : +49 (0)3731 785 352 http://www.future-energy.de info@future-energy.de	Lit entraîné sous pression, oxygène	H2, liquid FT., méthanol	liqueur noire, voire plaquettes et OM si 1er étage de pyrolyse	liquide = "slurry"	-	pilote/ comm	2 demos 3-5MWth potentiel 130-800 MW	Connu sous le nom de procédé GSP construit par DBI, en fonctionnement depuis plus de 20 ans à "Schwarze Pumpe" sur des résidus de gazéification de charbon pour synthèse méthanol. Synthèse de liquide FT prévue pour 2006 sur pilote de Freiberg
Grubl	Grubl	Autriche	Klaus Witzman	Grubl, Stubenberg am See 213, A-4223 Stubenberg, Austria	Tel : +43-3176-81270 Fax : +43-3176-81274 gat.witzman@aon.at	Lit fixe co-courant	cogé					50 kW	
HoSt (Bivkin/ECN/Stork)	Host	Pays-Bas	Klein Teeselink	Host, Industriplein 3, 7553 LL, Hengelo, Postbus 920, 7550, AX Hengelo, Nederland	Tel : +31 74 -240 18 01 Fax : +31 74 - 240 18 10 kleinteeselink@host.nl	Lit fluidisé ciculant	cogé	plaquettes, déchets agricoles	< 40 % <10% (entrée gazifieur)	< 4 cm	pilote/ 2demo	500 kWth	Développé par ECN : pilote de 500 kWth avec moteur de 60 kWe, 2 unités de démonstration (1 et 3 MWth) en cours de construction par Host (valorisation de crottins de poules). Couplage pilote, SOFC, SNG et liquide FT en cours
HoSt HFIG	Host	Pays-Bas	Klein Teeselink	Host, Industriplein 3, 7553 LL, Hengelo, Postbus 920, 7550, AX Hengelo, Nederland	Tel : +31 74 -240 18 01 Fax : +31 74 - 240 18 10 kleinteeselink@host.nl	Lit fixe co-courant	cogé	plaquettes	< 25 %	1 - 15 cm	comm	100 à 410 kWe	
HTV-Juch/Prometheus	ProCone	Suisse	Adrian Fürst	ProCone Vergasungssysteme GmbH, Suisse, Mittelgäustrasse 37, CH-4617 Gunzgen SO	Tel : +41 62 216 80 80 Fax : +41 62 216 80 81 a.fuerst@gfag.ch www.homepage.swissonline.ch/procone	Lit fixe co-courant	cogé voire Cycle Comb	plaquettes voire déchets	< 35 %	< 8 cm	2 comm	< 12 MW	Une installation près de Dresden, All., en fonctionnement, modification pour valorisation de déchets courant Mars 2005. Une autre installation (biomasse) en construction au Japon courant 2005.
HTW	Krupp Uhde et Envirotherm (cf. procédé Lurgi)	Allemagne	Joachim Wolff	Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund, Germany	Tel : +49 231 547 3734 Fax : +49 231 547 3382 information@kud.thyssenkrupp.com http://www.ThyssenKrupp.com	Lit fluidisé circulant sous pression	co-comb. voire turb.	déchets, OM, charbon	< 40 %	< 3 cm	1 comm.	< 720 t/j	Air/vapeur/oxygène, co-combustion, en collaboration avec Lurgi, pression : entre 1,5 et 30 bar, surtout application déchets, charbon.
IGT Renugas	Carbona Oy. Filiale de Carbona Corp.	Finlande, Etats-Unis	Kari Salo, Managing Director, Jim Patel, President	J. Patel, Carbona Corporation, P.O. Box 7067, Napa, CA 94558, USA	Salo :Tel : +358 9 5407 150 carbona@carbona.fi Patel : Tel :+1 707 553 9800 carbona@carbona.us	Lit fluidisé fixe sous pression	cogé, Cycle Comb	plaquettes	< 20 %	< 3 cm	1 pilote, 1 démo arrêtée, 2 comm en projet	5,5 MWe	Procédé IGT commercialisé sous basse (2bar) ou haute pression (20 bar) : pilote et installation de Hawaï sous 20 bar arrêtée, instal de Skive (5,5 MWe/20 MW input) au Denmark sous 2 bar démarrage fin 2005.
Jobansson	Eskom Enterprise	Afrique du Sud		Eskom Enterprises (Pty) Ltd, Megawatt Park (D2Y46), Maxwell Drive, Sunninghill, P.O. Box 1091, Johannesburg, South Africa	Tel: +27 (0)11 800-2696 or +27 (0)11 800-3251 Fax: +27 (0)11 800-4338	Lit fixe co-courant+ craquage des goudrons	elec	plaquettes	< 20 %	< 7,5 cm	1 démo		Cité pour mémoire, peu d'informations mais Mr Jobansson a été "une figure" de la gazéification

Kara Energy System	Kara Energy System / BTG	Pays-Bas	Alexander Van Hunnick	Kara Energy System, PO Box 570 Plesmanweg 27, 7600 Almelo, Netherlands	Tel : +31 546 876580 Fax : +31 546 870525 A.vanHunnik@kara.nl www.kara.nl	Lit fixe contre-courant	cogé	plaquettes	< 20 %, > 4%	2,5-10 cm optimal: 5 cm, >200 kg/m3	comm.	200 kWe	Associé à BTG pour construction de gazéifieurs
Kvaerner	Aker / Kvaerner	Monde dont France	Terttu Tuominen	Kvaerner Pulping AB Power Division, Regnbågsgatan 6, Box 8734, 402 75 Gothenburg, Sweden	Tel : +46 31 50 10 00 Fax : +46 31 22 14 45 http://www.akerkvaerner.com	Lit fluidisé circulant							Ne détient plus la société Chemrec, procédé pour liqueur noire d'industrie papetière (lit sous 30 bar similaire au procédé Texaco)
Lurgi	Envirotherm/ex-Lurgi	Allemagne, Autriche, Pays-Bas, Italie	Mr. Hansjobst Hirschfelder	ENVIROTHERM GmbH, Ruhrallee 185, 45136 Essen, Deutschland	Tel +49 201 6346 604 Fax +49 201 6346 500 hansjobst_hirschfelder@envirotherm.de	Lit fluidisé circulant	co-comb	déchets, OM, charbon	< 20 %	< 10 cm	3 comm, 1 pilote, 1 unité arrêtée	83 MWth	Activité gazéification Lurgi transférée à Envirotherm. Forte expérience en lit fluidisé "OM". 3 autres gazéifieurs : BGL/Lurgi, sous pression et à résidus. Projet Amergas = forte taille, épuration des gaz modifiée
Marcegaglia CCT	Marcegaglia CCT	Italie	Fabio Sissot R&D Coord	EuroEnergy Group, via Alessi, 2, 20020 Lainate (MI), Italy	tel +39.02.93796872 fax +39.02.93796888 fabio.sissot@marcegaglia.com www.cctenergy.com	Lit fluidisé fixe	élec	plaquettes, RDF	?	?	2 comm	14 Mwel 10 Mwel	Retour de mail de FABIOT SISSOT mais trop peu d'informations concernant la gazéification. F.Sissot ne donne que la composition des gaz sortie moteur
Martezo	Martezo	France, Danemark	M. Touillet	Martezo, 237 Route de Paris, BP 419, 86010 Poitiers, France	Tel : +33-549.370203 Fax : +33-549.373979 Martezo@cyberscope.fr http://www.martezo.fr/indexa.html	Lit fixe co-courant			< 40 %	3 - 15 cm	1 comm + 2 unités arrêtées		Petites unités "artisanales" avec un certain retour d'expérience en application moteur
MTCI Pulse Enhanced SRG	ThermoChem Recovery International	Etats-Unis	Dave Newport	Corporate Office Address, 3700 Koppers Street, Suite 405, Baltimore, MD 21227, United States	Tel : 410-525-2400 Fax : 410-525-2408 dnewport@tri-inc.net www.tri-inc.net	Gazéification indirecte (par échangeur)	H2, PACo	liqueur noire	grande	-	2 comm 1 démo	200t/j	Non contacté, cité pour mémoire car intéressant pour la production d'hydrogène à partir d'une liqueur noire, géométrie particulière, possibilité d'apport de chaleur par gaz naturel
NESA	NESA	Belgique	Jean-Pierre Mauchien	NESA, rue Edouard Belin, 1 bte 4, 1435 Mont-Saint-Guibert, Belgium	Tel : +32 10 47 56 98 Fax : +32 10 45 04 01 jeanpierre.mauchien@umicore.com www.nesasolution.be	Four multi-étage à contre courant, lit fluidisé					1 pilote		Rencontré à Polltec 2004, une station d'essais avec analyses gaz possibles, peu de références en gazéification, plutôt pyrolyse bones
Novel	Condens Oy Carbona Oy	Finlande	Dr. Ilkka Haavisto	Condens Oy, Talkkunapolku 6, FIN 13100 Hämeenlinna, Finland	Tel : 358 2 6342 6626 Fax : 358 3 653 3111 Port : 358 400 843 844 ilkka.haavisto@condens.fi www.condens.fi	Lit fixe contre courant et co-courant	chal cogé	plaquettes, sciures, etc.	< 30% après séchage	<5cm	1 pilote 1 démo	1-10 MWth	Attention aux similitudes avec Bioneer, reprise de Bioneer mais avec co-courant en + = arrivée d'air en haut permet 2ème zone chaude en sortie des gaz et de réduire les goudrons. Carbona a aussi la licence.
PPS Procone	cf. PPS Pipeline Systems	Allemagne	Bruno Bizaj	PPS Pipeline Systems GmbH, Herr Bizaj / Frau Gliwenkamp, Pfaffenstr. 11, 49610 Quakenbrück, Germany	Tel : +49 5431 14-100 Fax : +49 5431 14-191 bizaj.bruno@pipelinesystems.de http://www.pipelinesystems.com	Lit fixe co-courant puis Cycle Combiné							Installation de Quakenbrück sur technologie Procone, PPS a cessé toutes activités gazéification biomasse
PRME	Primenergy	Etats-Unis, Australie, Malaisie, Costa-Rica, Italie	W.N. Scott	PRIMEENERGY, Inc W.N. Scott P.O. Box 581742 74158 Tulsa, OK United States	Tel : +1-918.835.1011 Fax : +1-918.835.1058 sales@primenergy.com www.primenergy.com	Lit fixe contre courant	cogé	plaquettes, balles de riz, nombreux comb testés	< 10 %	< 7 cm	18 comm, 1 démo	4,5 MWe	De nombreuses références en lit fixe, installation de 4,5MWe de Rossano, Italie, en mise au point
Puhdas	Puhdas Energia Oy	Finlande	Sampo Tukiainen	Puhdas Energia Oy / Absolute Energy Inc., Pyynikintie 25, 33230 Tampere, Finland	Tel. +358 41 593 265 Fax +358 3 263 3526 sampo.tukiainen@puhdasenergia.com	Lit fixe co-courant puis	cogé	plaquettes	?	?	?	1MW gaz output	Trop peu d'informations. Possibilité d'unité jusqu'à 5MWth avec plusieurs gazéifieurs

Pyroflow	Foster Wheeler	Finlande	Timo Anttikoski	Foster Wheeler Energia Oy P.O. Box 201 FIN-78201 Varkaus Finland	Tel : +358 10 393 7257 Fax : +358 10 393 7939 timo.anttikoski@fwfin.fwc.com www.fwc.com	Lit fluidisé circulant atm.	co-comb coal Gaz nat.	plaquettes, résidus, etc.	10 - 60 %	< 5 cm	7 comm	potentiel 150MWth, en fet <60MW	Principale référence au plus grand nombre d'heures de fonctionnement (Lahti + d'autres réf.), procédé flexible en terme de teneur en eau du fait du lit fluidisé et de la valorisation en co- combustion
Pyroforce	AHT Pyrogas Vertriebs GmbH	Allemagne, Suisse	J.Ferges	AHT Pyrogas Vertriebs GmbH, Am Wildpahl 5, 51429 Bergish Gladbach, Germany	Tel : +49 (0) 22 07 44 50 Fax : +49 (0) 22 07 44 50 info@pyrogas.de	Lit fixe co- courant puis combustion moteur	Elec.	plaquettes	?	?	?	200 kWe	Sur base du procédé Kloeckner Humbolt et Deutz (KHD). Peu d'informations. Installation à Spiez, Suisse, sur moteur de 200 kWe en fonctionnement depuis 2002
Radbe	Radbe	Inde	Dr. Shailesh V Makadia	Radbe Renewable Energy Development Associate, Plot no. 2622, G.I.D.C., Kalavad Road, 364485 Gujarat, India	Tel : +91-2827-287888 Fax: +91-2827-287888 rreda11@hotmail.com http://www.radbe.com	Lit fixe co- courant, contre- courant et fluidisé	Chal. Elec.	?	?	?	?	?	Trop peu d'informations.
SilvaGas	FERCO	Etats-Unis	M.A. Paisley	FERCO Enterprises Inc., 3500 Parkway Lane, Suite 440, Norcross, Georgia 30092 USA	Tel : (770) 662-7800 Fax : (770) 662-7807 ferco@fercoenterprises.com www.fercoenterprises.com	Lit fluidisé circulant indirecte vapeur	co-comb, turb., C. Comb	plaquettes voire résidus orga d'OM	< 40 % 20-25% sortie sècheur	< 7 cm	1 démo	23MWe	Produit peu d'hydrogène pour une technologie indirecte/vapeur, beaucoup de méthane, un projet sérieux de cycle combiné de 23MWe à Winkleigh (UK) avec analyse d'impact "complète". Essais avec turbine seulement à l'échelle pilote.
Thermogenic s	Thermogenics Inc.	Etats-Unis	Tom Taylor, President	Thermogenics, Inc., 7100-F Second Street NW, Albuquerque, New Mexico 87107 USA	Tel : 505-761-5633 Fax : 505-341-0424 thermogenics@thermogenics.com www.thermogenics.com	Lit fixe co- courant	cogé	plaquettes, sciures, voire résidus orga d'OM	10-60%	<5 cm	2 démo	<10 MWth	Retour de mail de M. Linvent. Surtout OM. Originalité : alimentation biomasse par le bas du gazéifieur
TKE	TKE	Danemark	Thomas Koch	TKE, Stationsvej 4, DK 4621 Gadstrup, Denmark	Tel : +45 46 18 90 00 Fax : +45 46 18 90 18 tk@tke.dk	Lit fixe étagé, lit entraîné.	cogé	plaquettes	dans l'attente d'informations du CIRAD		2 comm, plusieurs pilotes		Retour de mail TKoch, partenaire du CIRAD (renvoi sur le CIRAD) expérience complète: jusqu'au couplage PACo SOFC, 2 unités commerciales : 1 de 200kW à Hitachi/Japon, 1 de 2MW à Gjol au Danemark
TPS Termiska processer AB	TPS Termiska processer AB	Royaume- Uni, Brésil, Suède	Michael Morris Assistant Manager	TPS Termiska Processer AB, Studsвик, SE-611 82 Nyköping, Sweden	Tel : +46-(0)155-221300 Fax : +46-(0)155-263052 michael.morris@tps.se www.tps.se	Lit fluidisé circulant puis craqueur de goudrons	IGCC	plaquettes, granulés de déchets	10 % entrée gazéifieur	< 15 cm	2 démo, 1 pilote	15 MWth	Bureau d'étude "solide". Forte expérience pour les instal. de grandes tailles, Instal Greve in Chianti/Ansaldo (opérationnelle), Arbre/UK (arrêtée par manque de personnel qualifié), BIG- GT/Brésil (en projet)
Wellman	Wellman Process Engineering Limited	Royaume- Uni	Richard Mc Lellan	Wellman Process Engineering Limited, Newfield Road, Oldbury, B69 3ET, U.K.	Tel : +44 121 543 0000 Fax : +44 121 543 0199 richard.mclellan@wellman- process.co.uk www.wellman-process.co.uk	Lit fixe contre- courant	cogé	plaquettes	< 35 %	< 3 cm	1 pilote	2,5 MW (projet)	Trop peu d'informations
Xylo watt SA	Xylo watt SA MENAG	Suisse, Inde	Pasquale Giordano G. Lagier	Xylo watt SA, Menag Management SA, En Budron A12, 1052 Le Mont s/Lausanne, Switzerland	Tel : +41 / 21 651 69 69 Port : +41 (0) 76 381 26 70 Fax : +41 / 21 651 69 68 pasquale.giordano@xylo watt.ch g.lagier@menag-group.com www.xylo watt.ch	Lit fixe co- courant	cogé	plaquettes	< 20 %	2 - 5 cm	8 comm, 1 démo (Suisse+ Inde)	70-165-280 kWe	Développé par l'IISc de Bangalore. Démarche très scientifique. Visite de l'installation de Bulle par Cofathec (D. Lemaire, J. Martin). Rapprochement entre Corse Bois Energie et Xylo watt en suspens.
Xylo watt®	Xylo watt/UC L Rural Generation	Belgique Royaume- Uni	Frédéric Bourgeois	Xylo watt, rue Thomas Bonhill, 30, B-6030 Charleroi, Belgium	Tel : +32 (0)71 606 800 Fax : +32 (0)71 471 214 bourgeois@term.ucl.ac.be www.xylo watt.com	Lit fixe co- courant	cogé	plaquettes	< 20 %	< 10 cm	1 pilote	25 000	2 installations SRC/GAZEL et REGAL d'Electrabel, partenaire d'Electrabel, 1 installation de Rural Generation : Brook Hall Estate/Londonderry (U K) (+ de 15 000h)

* non vérifiable

Annexe 3. Fiches de suivi des essais

Analyses GC/TCD/FID_GC/MS de gaz de pyrolyse

Date	
Nom de l'essai	

Remarques :

Masse de l'échantillon		g
------------------------	--	---

Masse de charbon		g
------------------	--	---

T ligne de prélèvement sortie four		°C
------------------------------------	--	----

Position de la nacelle par rapport à l'entrée du four		cm
---	--	----

N° de condenseur	T °C	Volume de solvant (mL)	Fritté (O/N)
c1			
c2			
c3			

Méthode GC/MS et/ou FID/TCD

T ligne de prélèvement sur tubes		°C
----------------------------------	--	----

Débit de prélèvement sur tubes		mL/min
--------------------------------	--	--------

N° du tube	Référence du tube	Période de balayage (en s)	Etalons Internes	Désorption	Conditionnement
t1					
t2					
t3					
t4					
t5					
t6					

Méthode GC/MS

N° du tube	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Période de remplissage (s)																

Méthode GC/FID_TCD

code	1	2	3	4	5
Nom de l'essai	R	700	C	3	L 1
					t 1 à 8
					b 1 à 15

Code 1 : type de combustible, R = plaquettes forestières de résineux, CH = chêne, DO = douglas
 2 : température de consigne du four, 3 : débit de gaz vecteur N2, 4 : N° de l'expérience
 5 : t = tube d'adsorbant, b = boucles de stockages des gaz permanents, c = condenseur

LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Conversion de gaz de pyrolyse en phase homogène_Installation Pegase

Date	
Nom de l'essai	

code	1	2	3	4	5
Nom de l'essai	HO	1000C	CH4	1s	1

Code
 1 : HO = homogène
 2 : température de consigne du réacteur,
 3 : gaz injecté, si pas précisé = tous les gaz, composition nominale
 4 : temps de séjour,
 5 : N° de l'expérience.

Remarques/objectifs de l'essai :

Température	TRPR1	TRPR2	TREC1	TREC2	TF1	TF2	TF3	TF4	TF5
°C									

Gaz modèles

Pression in (Bar)
 Débit total gaz humide (Nm3/h)

Injection gaz entrée réacteur		H2O (mBar/min)	Heure inj. µGC	Débit Coriolis (kg/h)	Ref. chromat.	Composition %vol. (3 analyses GC « constantes »)						
Gaz injectés entrée	Heure in gaz entrée réact.					Ar	N2	H2	CH4	CO	CO2	C2H4
Ar												
N2												
H2O												
H2												
CO												
CO2												
CH4												

M H2O cond 2 (g)
 M suies filtres (g)

CRAQUAGE DANS UN LIT

Date	
Nom de l'essai	

Remarques :

T four	°C
T ligne entrée	°C
T ligne sortie	°C

code	1	2	3	4	5	6
Nom de l'essai	CH	1000C	CH4	1s	40m	1

Code

1 : type de lit CH = charbon de pyrolyse, HO = vide, pas de charbon, SI = silice, etc.
 2 : température de consigne du four,
 3 : gaz injecté, si pas précisé = tous les gaz
 4 : temps de contact,
 5 : temps de balayage, si pas précisé = injection successive d'un mélange variable
 6 : N° de l'expérience.

Caractérisation du lit

Nature	-
Origine	-
Granulométrie	mm
Masse réacteur vide	g
Masse réacteur + char	g
Hauteur char	cm
Masse réacteur+char après craquage	g
Masse réacteur après craquage	g
Hauteur char après craquage	cm

Gaz modèles

Débit total gaz modèle 0,43 L/min

N°	Composition %vol.	t (min)												
			N ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	O ₂			
1	Entrée four													
2														
3														
4														
5														
6														

H₂O

Débit H ₂ O pousse seringue (30%)	6,2	mL/h
Temps d'injection		min
Masse totale injectée		g

Mesure H₂O par Karl Fischer

Barboteur 1		Barboteur 2	
Volume de solvant	mL	Volume de solvant	mL
Température	°C	Température	°C
Fritté (O/N)		Fritté (O/N)	
Volume prélevé	mL	Volume prélevé	mL
Masse H ₂ O titrée	g	Masse H ₂ O titrée	g
Masse H ₂ O dans barb.	g	Masse H ₂ O dans barb.	g

Prélèvements Charbon

Pour CHO (~50mg)

	to	tf
H bas (~1cm au fond)	___to	___tfB
H haut (~1cm haut)		___tfH

Pour Ss (~50mg)

	to	tf
H bas (~1cm au fond)	___to	___tfB
H haut (~1cm haut)		___tfH

Annexe 4. Etalons utilisés pour la quantification des gaz permanents*Tableau 46. Etalons utilisés au LERMaB pour les gaz permanents*

%vol.	lev1	lev2	lev 3	lev 4	lev 5	lev 6	lev 7
CO	1	20	34	1	0,5		10
H2	1	10	20				5
CO2	1	10	20	8	0,5		3
CH4	1	15	25		0,5		5
N2	96	45	1	91	98,5	94	76
C2H2						2	
C2H4						2	0,5
C2H6						2	0,5

Annexe 5. Compléments sur l'étalonnage interne

Les solutions étalons sont injectées pour l'étalonnage de la méthode SPA via les tubes. Les tubes sont donc dopés via le système décrit auparavant (paragraphe D.II.2.3.1.).

Les solutions étalons sont directement injectées à la seringue pour l'étalonnage des méthodes « barboteurs ».

Les étalons internes sont le toluène, le phénol et le naphthalène deutérés. Ils sont justifiés ci-dessous. Ils sont facilement identifiables par spectrométrie de masse car leurs masses majoritaires sont différentes de celles des composés présents dans les échantillons.

Les pics de chaque composé (masse majoritaire, signal SIR) sont intégrés suivant une méthode d'intégration manuelle, identique pour tous les pics.

Lors de l'étalonnage, nous avons une aire A_{int} correspondant à une masse d'étalon interne m_{int} connue.

Pour chaque composé i , on aura alors une aire A_I correspondant à une masse connue du composé, notée $m_{réelle I}$.

La masse théorique, notée $m_{théorique I}$ donné par l'aire A_I sera telle que :

$$m_{théorique I} = A_I * \frac{m_{int}}{A_{int}} \quad (1)$$

L'étalonnage interne permettra de tracer $m_{réelle I}$ en fonction de $m_{théorique I}$, tel que :

$$m_{réelle I} = k * m_{théorique I} + b \quad (2)$$

On quantifie alors un composé i de masse $m_{réelle I}$ inconnue avec A_I , m_{int} , A_{int} , k et b connus.

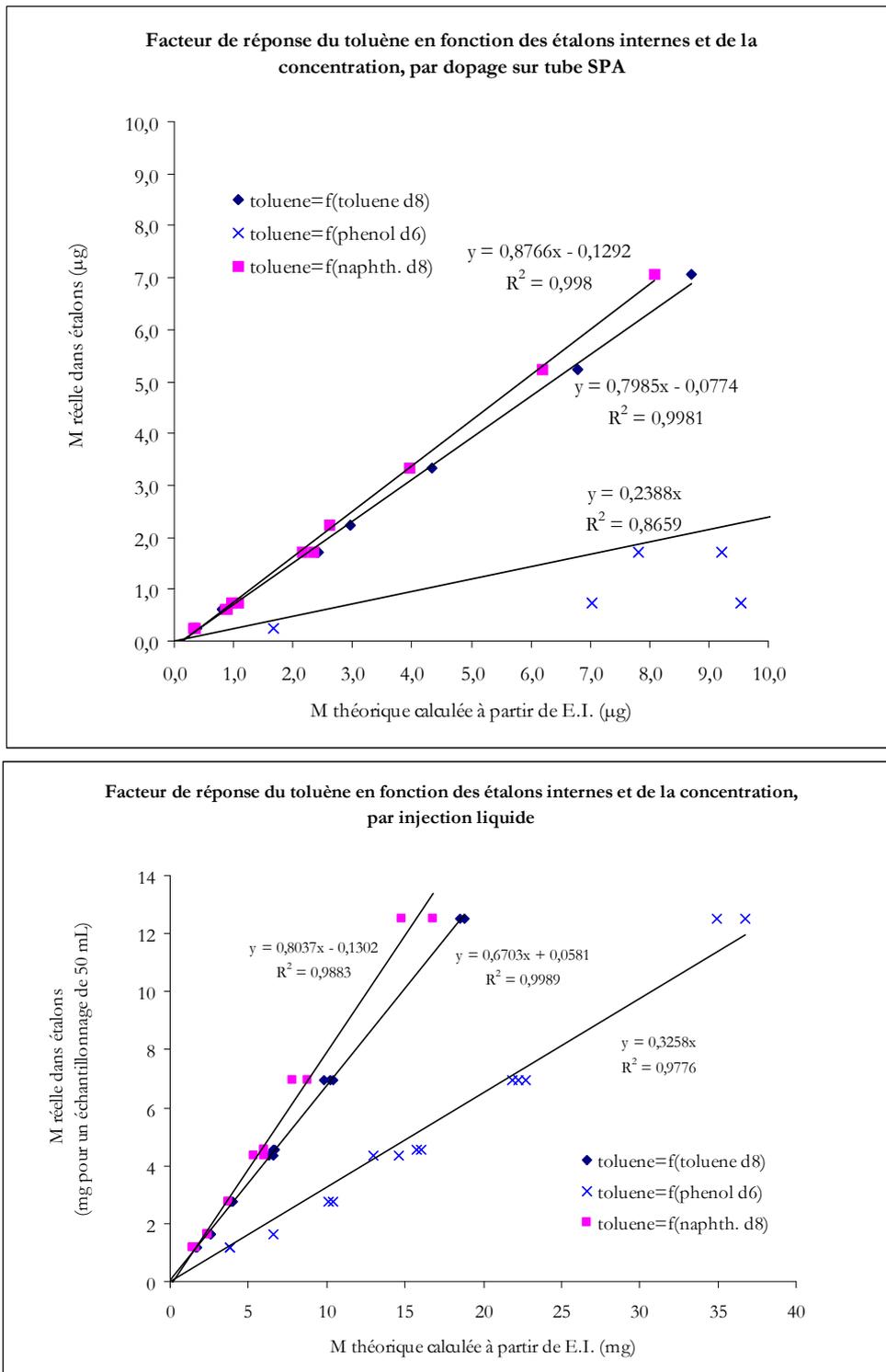


Figure 146. Exemple d'étalonnage interne

La répétabilité et la reproductibilité suivant les normes ISO 5725 et 16017-1 n'ont pas été calculées car elles demandent un trop grand nombre d'injections. L'objectif de la thèse n'est pas de développer une nouvelle « norme » d'analyse des goudrons. La « reproductibilité » de la méthode analytique est simplement évaluée par le coefficient de régression des droites d'étalonnages qui possèdent plus de 5 niveaux de points, répliqués 2 à 3 fois.

Ces coefficients de régression sont pour tous les composés et pour l'un des trois étalons internes sélectionnés supérieurs à 0,995, valeur recommandée par le Tar Protocole (CEN, 2005).

La validité d'un étalon interne nécessite un coefficient de régression supérieur à 0,995 (Tar Protocole) et un coefficient b ($m_{réelle} = k * m_{théorique} + b$) le plus proche possible de 0.

Le tableau 47 présente ces coefficients de régression et justifie du choix des étalons internes.

Tableau 47. Coefficients de régression des droites d'étalonnage et justification du choix de l'étalon interne

Composés étalonnés	Etalons internes	R2_	R2_	R2_	Remarques
		méthode light tar HC_inj.liquide	méthode light tar LC_inj.liquide	méthode light tar HC_TD	
benzène	toluène d8	0,9975	0,9984	0,9971	Le toluène d8 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9646	0,9826	0,9505	
	naphthalène d8	0,9844	0,9882	0,9955	
toluène	toluène d8	0,9986	0,9989	0,9981	Le toluène d8 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9813	0,9877	0,9148	
	naphthalène d8	0,9912	0,9883	0,9980	
o-xylène	toluène d8	0,9948	0,9996	0,9989	Le toluène d8 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9765	0,9665	0,7400	
	naphthalène d8	0,9915	0,9932	0,9959	
phénol	toluène d8	0,9843	0,9925	0,9745	Le phénol d6 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9975	0,9982	0,9902	
	naphthalène d8	0,9927	0,9872	0,9668	
indène	toluène d8	0,9963	0,9954	0,9970	Le toluène d8 est choisi comme étalon, le naphthalène d8 sert de vérification en injection liquide.
	phénol d6	0,9929	0,9509	non lin.	
	naphthalène d8	0,9983	0,9930	0,9676	
o-cresol	toluène d8	0,9907	0,9977	0,9930	Le phénol d6 est choisi comme étalon, vérification avec le toluène d8.
	phénol d6	0,9901	0,9969	0,9924	
	naphthalène d8	0,9986	0,9899	0,9893	
naphthalène	toluène d8	0,9852	0,9897	0,9939	Le naphthalène d8 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9799	0,9737	0,9030	
	naphthalène d8	0,9973	0,9980	0,9997	
2+1-méthyl-naphthalène	toluène d8	0,9876	0,9972	0,9935	Le naphthalène d8 est toujours le meilleur étalon.
	phénol d6	0,9941	0,9940	0,9351	
	naphthalène d8	0,9985	0,9976	0,9954	
acénaphthylène	toluène d8	0,9713	0,9986	0,9681	Le naphthalène d8 est choisi comme étalon, vérification avec le toluène d8. Il serait utile d'avoir un 4 ^{ème} étalon de type phénanthrène d10.
	phénol d6	0,9757	0,9949	0,9636	
	naphthalène d8	0,9874	0,9984	0,9958	
phénanthrène+anthracène	toluène d8	0,9663	0,9970	0,9469	Idem acénaphthylène.
	phénol d6	0,9844	0,9764	0,9540	
	naphthalène d8	0,9855	0,9924	0,9957	

Les 3 méthodes quantitatives nous semblent très satisfaisantes au vue de ces coefficients de régression. Elles pourraient être améliorées en ajoutant un quatrième étalon interne tel que le phénanthrène d10 pour quantifier les composés plus lourds que les méthyl-naphthalènes.

Annexe 6. Modèle simplifié pour le calcul du coefficient de transfert de chaleur de la paroi du réacteur au solide

Le coefficient de transfert de chaleur global, H ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$), de la paroi du réacteur à la particule peut être écrit tel que :

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{h} + \frac{\alpha e}{\lambda} \quad (7)$$

avec

h , le coefficient de transfert de chaleur (convective et radiative) de la paroi à la particule ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{°C}^{-1}$),

λ , la conductivité thermique de la particule ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$),

α , un coefficient qui caractérise la conduction de chaleur le long de l'épaisseur de la particule,

e , l'épaisseur de la particule ($e=V/S$) (m).

Pour simplifier le transfert de chaleur au sein de la particule, on considère que la résistance thermique de transfert par conduction est localisée dans une épaisseur, αe , petite devant l'épaisseur, e , de la particule. Dans ces conditions, la température mesurée au centre de la particule peut être considérée comme la température moyenne du solide.

En considérant une température moyenne de la particule solide pour chaque élément de temps, le bilan énergétique est tel que :

$$\varphi S = m C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

avec

φ , le flux de chaleur ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) transféré de la paroi du réacteur à la surface, S (m^2), de la particule,

ρ , la masse volumique de la particule (kg/m^3),

C_p , la chaleur spécifique de la particule ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$),

V , le volume de la particule (m^3),

T , la température (°C) de la particule au temps t ,

L'enthalpie de réaction de la pyrolyse est considérée comme négligeable, comme justifiée par van den Aarsen et al.(1985).

A partir de l'équation (7), le flux de chaleur peut s'écrire tel que :

$$\varphi = H(T_p - T) = \frac{h\lambda}{\lambda + \alpha e h} (T_p - T) \quad (9)$$

L'équation (9) devient :

$$\frac{h\lambda}{\lambda + \alpha e h} (T_p - T) S = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (10)$$

En considérant les transferts de chaleur et propriétés de la particule constants, l'intégration de l'équation (10) donne l'expression du temps, $t_{1/2}$, de chauffage de la particule pour lequel la moitié de la température de paroi T_p , du réacteur est atteinte :

$$t_{1/2} = \frac{\rho C_p V}{h \lambda S} (\lambda + \alpha e b) \ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} \quad (11)$$

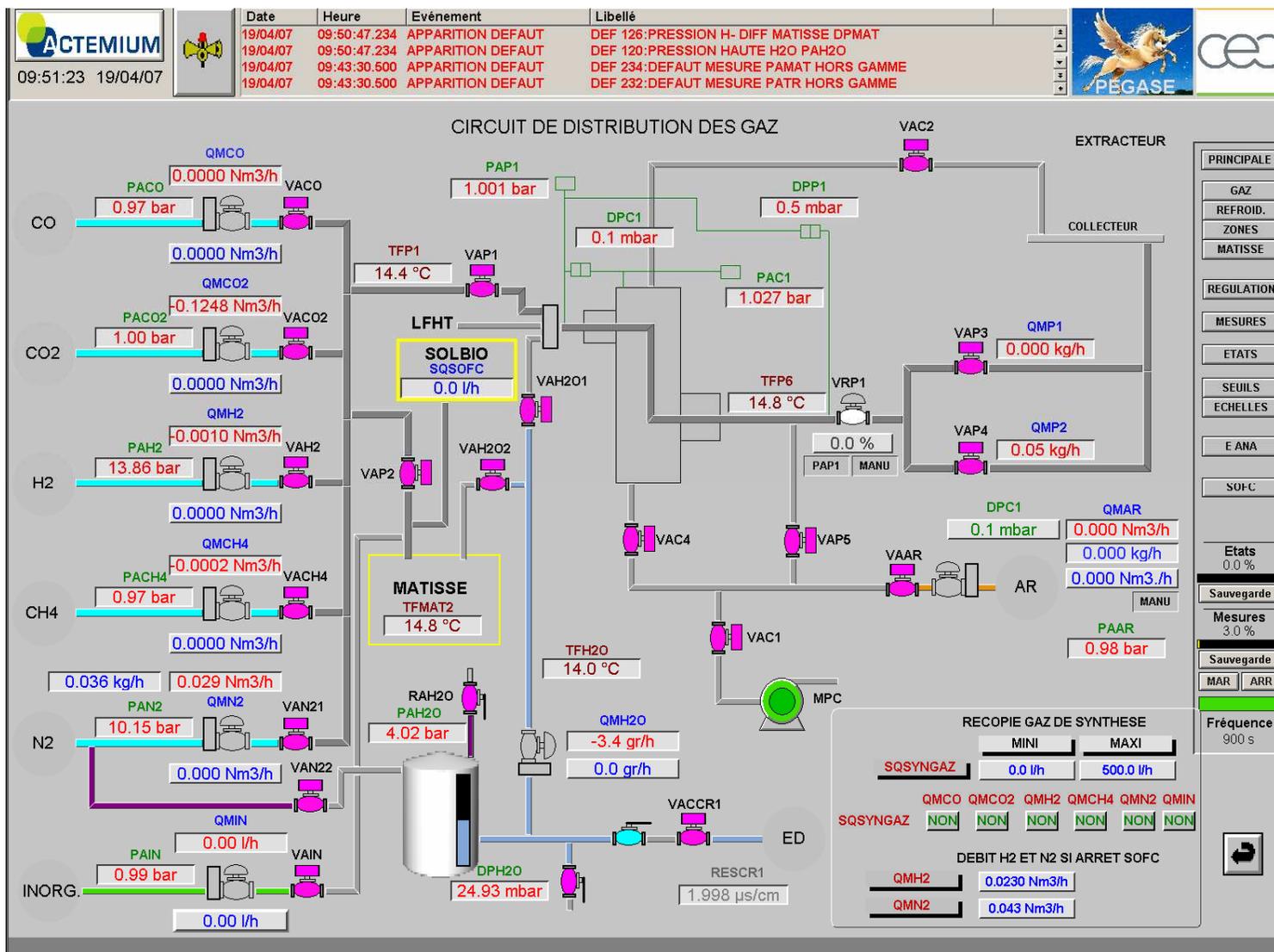
A partir des données expérimentales de la figure 49, $t_{1/2}$ est une fonction linéaire de l'épaisseur et $\alpha e h$ peut être considéré comme négligeable par rapport à λ . Dans ces conditions, l'équation (11) devient :

$$t_{1/2} = \frac{\rho C_p}{b} \ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} e = k e \quad (12)$$

Le coefficient de transfert de chaleur, h_p , qui prend en compte les transferts de chaleur convectif and radiatif du réacteur à la particule, peut être quantifié à partir de la pente de la régression linéaire, k , tel que:

$$b = \frac{\rho C_p}{k} \ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} \quad (13)$$

Annexe 7. Panneau de commande du circuit gaz de la GTC de PEGASE



Annexe 8. Tableau de calcul des débits d'injection des gaz

Les données en bleu dans le tableau 48 sont les données d'entrée.

Tableau 48. Calcul des débits d'injection des gaz (P.Castelli)

conditions d'essai			
température		1200	°C
temps de séjour		2	sec
pression		1,3	bar

composition	% vol	débit total	
		Nm3/h	gr/h
Ar	5,79	0,080	142,9
N2	7,21	0,100	124,7
H2O	15	0,207	166,7
H2	32	0,443	39,5
CO	19	0,263	328,4
CO2	14	0,194	380,3
CH4	7	0,097	69,1
total	100	1,383	1251,6

rapport H2O/CH4	2,14
-----------------	-------------

Annexe 9. Tableur de calcul des bilans molaires conversion homogène**CRAQUAGE DE GAZ DE PYROLYSE MODELES EN PHASE HOMOGENE_Installation PEGASE**

Essai : HO_1200C_2s_1

Objectif : premier essai sur nouvelle installation PEGASE, approche de la cinétique de craquage du CH4 + formation de suies ?

Date 22/05/2007

cellule en jaune = entrée du tableur

N° inj.	Gaz injectés		T (°C)	temps séjour homo (s)	Δt analyse. (min)		Ar	N2	H2	CH4	CO	CO2	total								
	compo Brooks	% vol												Nm3/h							
1	Ar	7	0,090	1200	2,0	5	% vol mesuré						14,5	10,4	20,4	10,3	28,5	19,6	103,7		
	N2	7	0,089				entrée gaz secs	% vol normé							11,7	22,9	11,5	32,0	22,0	100,0	
									mol/h							4,2	8,2	4,1	11,5	7,9	35,9
	H2O	30	0,383					% vol mesuré						6,6	9,9	29,3	5,6	30,2	19,4	101,0	
								% vol normé (hors Ar)							10,5	31,0	5,9	32,0	20,6	100,0	
								mol/h par conservation de N2							4,2	12,4	2,4	12,8	8,2	39,9	
	H2	16	0,204					% vol normé (avec Ar)						6,5	9,8	29,0	5,5	29,9	19,2	100,0	
	CO	19	0,243					sortie gaz secs	masse molaire du gaz sec (d'après % vol. normé μ GC avec Ar) (g/mol gaz total sec)						23,6						
	CO2	14	0,179					Débit mesuré sur débitmètre à effet Coriolis (kg/h)						0,95							
								Débit molaire total gaz secs d'après débitmètre Coriolis (mol/h)						40,2							
	CH4	7	0,089					mol/h d'après Coriolis						3,9	11,7	2,2	12,0	7,7	37,5		
								bilan gaz (sortie-entrée), par conservation de N2 (mol/h)						0,0	4,2	-1,8	1,3	0,3	4,0		
								bilan gaz (sortie-entrée), d'après Coriolis (mol/h)						-0,2	3,4	-1,9	0,6	-0,2	1,7		
								bilan (sortie - entrée)	bilan C (sortieCgaz -entréeCgaz = C char conso), par N2 (mol/h)						-0,2						
									bilan C (sortieCgaz -entréeCgaz = C char conso), par Coriolis (mol/h)						-1,5						
								taux de conversion CH4 (%mol), d'après N2						42,9							
								taux de conversion CH4 (%mol), d'après Coriolis						46,2							
	total	100	1,276						H2O mesurée sortie (g, 25,4g*DPP2/Dtanalyse)						20,95						
								H2O	H2O consommée (mol)						0,26						
								suies	bilan C suies formées, d'après N2 (g)						0,2						
				bilan C suies formées, d'après Coriolis (g)						1,5											

Tableur de calcul du bilan molaire et massique global d'une expérience

Temp	1200	°C
t séj.	2	s

D'après conservation de N2

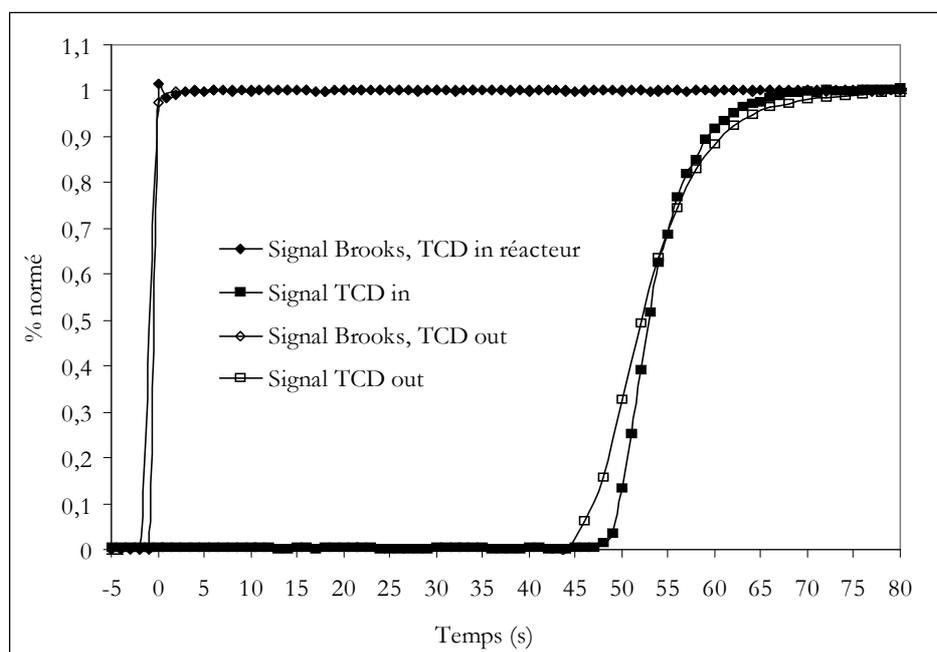
		CH4	H2	CO	CO2	H2O	tot.	C	H	O
IN	tinj (min)	17								
	mol/h	4,1	8,2	11,5	7,9	17,1	48,8	23,5	67,2	44,3
	g/h	66,3	16,4	320,9	346,8	307,7	1058,1	281,8	67,2	709,1
	mol	1,2	2,3	3,2	2,2	4,8	13,8	6,7	19,0	12,6
	g	18,8	4,6	90,9	98,3	87,2	299,8	79,9	19,0	200,9
OUT	tanal. (min)	5,0								
	mol/h	2,4	12,4	12,8	8,2	14,0	49,7	23,3	62,2	43,1
	g/h	37,9	24,8	357,2	360,6	251,4	1031,8	279,8	62,2	689,9
	mol	0,2	1,0	1,1	0,7	1,2	4,1	1,9	5,2	3,6
	g	3,2	2,1	29,8	30,1	21,0	86,0	23,3	5,2	57,5
	tanal. (min)	7,0								
	mol/h	2,4	12,8	12,0	8,8	14,0	50,0	23,2	63,3	43,5
	g/h	38,9	25,6	335,8	386,8	251,4	1038,5	278,6	63,3	696,7
	mol	0,3	1,5	1,4	1,0	1,6	5,8	2,7	7,4	5,1
	g	4,5	3,0	39,2	45,1	29,3	121,2	32,5	7,4	81,3
	tanal. (min)	5,0								
	mol/h	2,3	12,3	13,8	7,7	14,0	50,2	23,9	61,8	43,3
	g/h	37,0	24,7	387,1	340,9	251,4	1041,0	286,6	61,8	692,6
	mol	0,2	1,0	1,2	0,6	1,2	4,2	2,0	5,2	3,6
	g	3,1	2,1	32,3	28,4	21,0	86,8	23,9	5,2	57,7
tot mol	0,7	3,6	3,6	2,4	4,0	14,2	6,6	17,7	12,3	
tot g	10,8	7,1	101,2	103,6	71,2	293,9	79,7	17,7	196,5	
IN-OUT	mol	0,5	-1,2	-0,4	-0,1	0,9	-0,3	0,0	1,3	0,3
	g	8,0	-2,5	-10,3	-5,3	16,0	5,9	0,1	1,3	4,4
BILAN 100-% mol.							102,4	99,8	93,1	97,8
(IN-OUT)										
*100/IN % mas.							98,0	99,8	93,1	97,8

Annexe 10. Bilan des essais réalisés conversion homogène

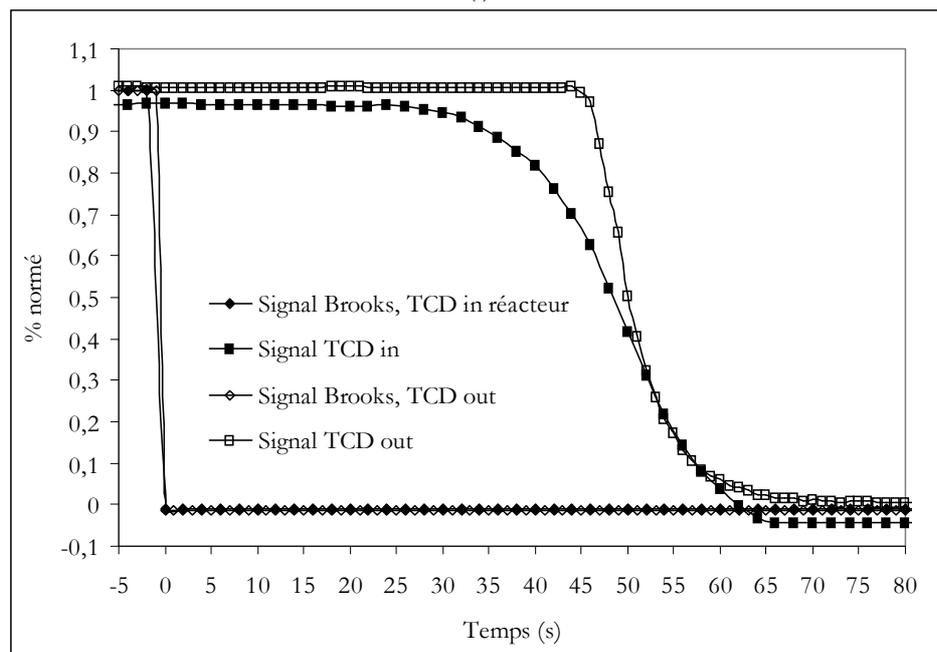
Date	Nom de l'essai (ref. fichier Anthony)	Nom de l'essai CEA (sur acqui. et μ GC)	Temp. (°C)	temps séj. (s)	CH ₄ (%mol.)	H ₂ O (%mol.)	H ₂ (%mol.)
22/05/2007	HO_1200C_2s_1	PEGASE_CINEHT_04	1187	2	7 puis 14	30	16
23/05/2007	HO_1000C_2s_1	PEGASE_CINEHT_05	992	2	7	25	16
24/05/2007	HO_1400C_2s_1	PEGASE_CINEHT_06	1372	2	7 puis 14	25	16
30/05/2007	HO_1300C_2s_1	PEGASE_CINEHT_07	1290	2	7 puis 14	25	16
31/05/2007	HO_1000C_2s_1	PEGASE_CINEHT_08	992	2	7 puis 14	25	16
31/05/2007	HO_1100C_2s_1	PEGASE_CINEHT_09	1090	2	7 puis 14	25	16
31/05/2007	HO_1150C_2s_1	PEGASE_CINEHT_10	1137	2	7 puis 14	25	16
06/06/2007	HO_1200C_CH4 7_ts_1	PEGASE_CINEHT_11 pour 4s et _12 pour 1,3s	1187	4 puis 1,3	7	25	16
07/06/2007	HO_1200C_CH4 7_pH2_1	PEGASE_CINEHT_13	1187	2	7	15	32 puis 16
07/06/2007	HO_1200C_CH4 7_pH2O_1	PEGASE_CINEHT_14	1187	2	7	25	16

Annexe 11. Injection d'un créneau d'hydrogène à l'entrée du réacteur PEGASE

Afin de caractériser l'écoulement des gaz au sein du réacteur de conversion en phase homogène, un créneau d'hydrogène a été injecté à l'entrée du réacteur à froid. Le signal d'hydrogène a été analysé en sortie et à l'entrée du réacteur avec un catharomètre Catarc (Arelco, Fontenay-sous-Bois, France). Les 2 signaux de l'hydrogène mesurés sur le catharomètre (Thermal Conductivity Detector, TCD) à l'entrée et la sortie du réacteur ont été obtenus avec 2 créneaux d'injection d'hydrogène différents car l'installation ne possède qu'un seul catharomètre. Ces 2 signaux TCD et les 2 signaux du débitmètre sont présentés figures 147a et b. Ils ont été normés par rapport à leur valeur maximale.



(a)



(b)

Figure 147. Injection d'un créneau d'hydrogène à l'entrée du réacteur

On remarque sur les figures 147 (a) et (b) que le temps de séjour des gaz (7,6s) dans ces conditions ($Q_{\text{total}}=1,4\text{Nm}^3/\text{h}$, 25°C) n'est pas retrouvé entre les signaux d'entrée et de sortie (TCD out, TCD in). Le signal « TCDin » devrait être de l'ordre de 7s avant le signal « TCDout » lors de l'injection d'hydrogène. Par ailleurs, le signal « TCDin » est plus étalé que le signal « TCDout » lors de l'arrêt de l'hydrogène, ce qui devrait être le contraire compte-tenu de la fonction de transfert du réacteur.

Le temps d'échantillonnage et de réponse du catharomètre de l'ordre de 50s est beaucoup trop important par rapport au temps de séjour (7,6s) pour pouvoir caractériser expérimentalement la distribution du temps de séjour (DTS) du réacteur. Il faudrait augmenter le débit d'échantillonnage et diminuer le temps de réponse du détecteur pour que l'ensemble de la chaîne analytique est un temps de réponse au moins inférieur (voire 10 fois inférieur) au temps de séjour des gaz.

De plus, il faudrait réaliser le même essai à chaud avec un temps de séjour caractéristique de 2s.

Annexe 12. Clichés MEB des suies

Les analyses MEB ont montré un noir de carbone à chaînettes tout à fait significatif des suies (Palmer, 1965). Les sphères ont une taille de l'ordre de 250 nm. Les échantillons récoltés à 1200°C et 1400°C ont des structures (macroscopiques) similaires.

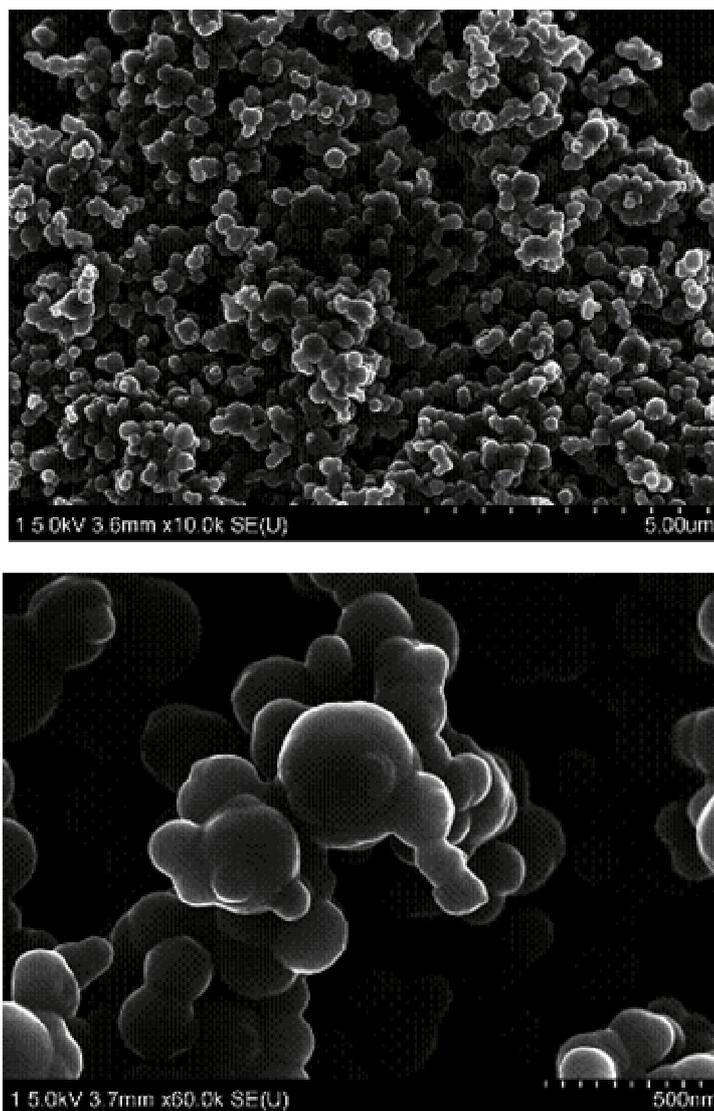


Figure 148. Clichés MEB des suies

Annexe 13. Procédure expérimentale détaillée pour l'installation du CIRAD

1. Préparer les charbons, les passer au four à moufle à 1 000 °C (four rouge) durant environ 5 minutes, puis attendre qu'ils refroidissent.
2. Peser le réacteur vide, remplir le réacteur, prendre 5 échantillons (1 pour C H O ~ 50mg, 3 pour surface spécifique ~ 50mg, et 1 pour cendres ~ 1g).
3. Peser le réacteur rempli avec le charbon (ou autre lit), mesurer la hauteur.
4. Fixer le réacteur en haut.
5. Poser la plaque, placer les barboteurs sur la plaque, les isolants dessous les barboteurs.
6. Mettre les isolants en haut et en bas de réacteur.
7. Balayer le réacteur (débit ~ 80ml/min) (V0+modifier la consigne de l'azote, Channel 1).
8. Monter en température le four à ~ 400°C, brancher le fil chaud (~250°C), sans la seringue (bouchon) afin de purger d'éventuelle trace d'eau (~10 min.)
9. Connecter et visser le barboteur au réacteur, les barboteurs à la µGC (vérifier fonctionnement µGC).
10. Tester les fuites. (voir encadré)
11. Monter en température le four à 1 000 °C.
12. Vérifier les températures du four, de la ligne d'entrée (~250°C), des barboteurs (~0°C, ajout d'azote liquide au propanol dans Deware).
13. Placer la seringue.
14. Ouvrir les bouteilles(CH₄ et CO/CO₂/H₂), vérifier que la pression sortie détendeur sur manomètre (= amont des débitmètres) soit ~ 1bar.
15. Injecter les gaz désirés, injecter l'eau (voir encadré), mesurer les gaz en sortie, en notant le temps t₀.
16. Fin d'expérimentation à t_f : arrêt des gaz et de l'eau, balayage N₂ (~ 300ml/min), arrêt four, arrêt fil chaud.
17. Attendre refroidissement du four jusqu'à faible température (<100°C), dévisser et déconnecter le barboteur du réacteur, enlever les isolants.
18. Retirer les barboteurs, enlever la plaque.
19. Dévisser le haut du réacteur (se faire aider, tenir le bas du réacteur).
20. Peser le réacteur, mesurer la hauteur du lit.
21. Echantillonner le lit : 5 échantillons pour le charbon en haut du réacteur (1 pour CHO, 3 pour surface spécifique, 1 pour cendres), idem pour le bas du réacteur.
22. Peser la solution des barboteur et recueillir ~ 30 ml de chaque barboteur.
23. Rincer les barboteurs au propanol.

Test fuites

1. Augmenter le débit de l'azote jusqu'à 0,3 NI/min(Channel 1).
2. Fermer la vanne bleue en sortie des barboteurs,
3. La pression dans l'installation doit augmenter progressivement jusqu'à < 0,2 Bar (en fonction du réglage du détendeur de l'azote en amont du débitmètre) manomètre augmente, , jusqu'à 0,2 bar maximum.
4. Le débitmètre sur V0 doit affiché un débit nul à l'équilibre des pressions détendeur/installation, sinon trouver les fuites
5. Fermer le débitmètre (V-).
6. Ouvrir la vanne bleu 3 voies doucement pour faire chuter la pression au sein de l'installation.

Injection de l'eau ou autre liquide par pousse-seringue

1. Pousse-seringue sur I.
2. Appuyer sur run/stop (débit préréglé).
2. Vérifier l'avancement de la vis.

Contrôle des débitmètres

1. Module de contrôle des débitmètres sur I (POWER)
2. Sélection d'un Channel avec bouton Channel sélection (déplacement de la flèche)

CH1=N2 CH2=CH4 CH3=CO/CO2/H2

3. Modification de la consigne de débit sur le CH correspondant

Flèche *up* or *down*

Enter pour valider la valeur

4. Etat du débitmètre : Bouton *valve*

V+ = grand ouvert

V- = fermé

V0 = régulation sur le débit

Toujours valider par *Enter*

Contrôle du four à moufles

Appuyer sur bouton du milieu → **ON** (*ramp 1 s'éclaire*)

Appui long simultané sur des 2 boutons gauche et droite → **OFF** (*dvell 1 s'éteint*)

Réglages des consignes

Appuyer sur bouton output (sous le volet)

1 appui → **rl**: vitesse de montée en température (50K/min)

faire afficher consigne et la modifier en appuyant sur bouton gauche ou droite

2 appuis successifs → **L1**: consigne de T final (1000°C)

faire afficher consigne et la modifier en appuyant sur bouton gauche ou droite

3 appuis → **dl**: durée du palier, idem. R1, L1

Analyse des gaz par μ GC

PC en route, double clic sur **chromato**, arrivée sur **CP-Maitre**

Double clic sur **MicroGC**, arrivée sur **MicroGC**

Dans MicroGC, sélectionner **File** → **method** → **open**

Ouvrir **C: cp-maitre/projets/anthony/method/methodlabo2.met**

Control → **download MicroGC method**

Régler le débitmètre sur ~30 cc/min avec **molette noire**, ouvrir (dévisser) molette → baisser débit et pression d'alimentation du MicroGC.

Clic sur flèche **bleu** pour commencer l'analyse, entrer le nom de l'échantillon, puis **start**, clic sur flèche **rouge** pour arrêter (éventuellement, pour arrêter avant la fin « normale » de l'analyse).

Annexe 14. Tableur de calcul des bilans molaires conversion hétérogène

CRAQUAGE DE GAZ DE PYROLYSE MODELES SUR UN LIT

Essai : CH_1000C_0-94s_60m_5

Objectif : réaliser bilan matière complet, injection tout gaz sur 60 min : CHO gaz, charbon et H2O et valider "le modèle" de calcul du temps de séjour en fonction du temps et du bilan C gaz

lit = charbon Pyrotar, 750°C, passé au four à moufle à 1000°C, 0,2-0,4mm.

Etat initial du lit

masse initiale **7,45 g** 0,198

hauteur 10 cm

taux de cendres 1,2 % mas., hypo, d'après mesure J.P. Tagutchou

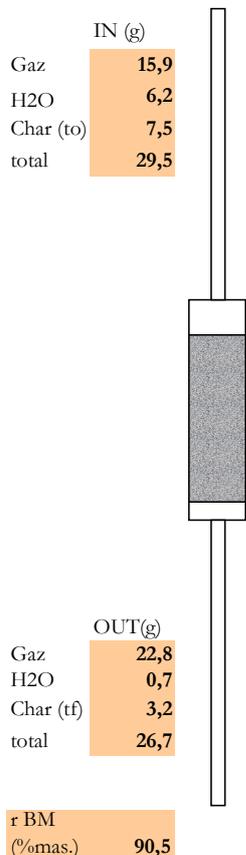
porosité 0,80 hypo, d'après F.Mermoud

état fin injection

N° inj.	M char (g)	Tx conv. C cumul (%mas)	Tx ash calc. (%)	H lit (cm)	Gaz injectés	T (°C)	temps séjour homo (s)	temps séjour in char (s)	H2O? (30% mol)	Δt inject. (min)																	
											N2	H2	CH4	CO	CO2	total											
												% vol mesuré															
												% vol normé															
												mmol/min															
1	100	0,83	###		injection N2 (60ml/min) + CO/CO2/H2 (180ml/min) +CH4 (60ml/min) +H2O	1000	0,9	0,73	O	19	entrée gaz secs						13,4										
																						92,4					
																						100,0					
																						23,6					
																						bilan gaz (sortie-entrée) (mmol/min)					
																						bilan C (sortieCgaz -entréeCgaz = C char conso) (mmol/min)					
																						taux de conversion CH4 (%mol)					
																						bilan C consommé (cumulé) (g)					

Bilan massique et molaire global

GAZ									
		CH4	H2	CO	CO2	tot.	C	H	O
IN	tinj mmol/ min	2,6	3,2	3,7	2,6	12,1	8,9	16,731	8,888
	mmol	155	191	221	156	724	532	1004	533
	g	2,5	0,4	6,2	6,9	15,9	6,4	1,0	8,5
	tanal. 19								
OUT	mmol/ min	0,6	9,9	11,7	0,05	22,3	12,4	22,256	11,82
	mmol	12	187	223	1,0	423	236	423	225
	g	0,2	0,4	6,2	0,0	6,8	2,8	0,4	3,6
	tanal. 20								
OUT	mmol/ min	0,7	11,0	12,6	0,3	24,7	13,6	24,794	13,3
	mmol	14	221	252	7	494	273	496	266
	g	0,2	0,4	7,1	0,3	8,0	3,3	0,5	4,3
	tanal. 21								
OUT	mmol/ min	0,7	10,5	11,2	0,8	23,2	12,7	23,678	12,77
	mmol	14	221	236	16	487	266	497	268
	g	0,2	0,4	6,6	0,7	8,0	3,2	0,5	4,3
	tot								
		40	629	711	24	1403	774	1416	759
tot g		0,6	1,3	19,9	1,1	22,8	9,3	1,4	12,1
OUT - IN									
mmol		-116	437	490	-132	679	242	412	225
g		-1,9	0,9	13,7	-5,8	6,92	2,9	0,41	3,6



H2O					
		H2O	C	H	O
IN	tinj mmol/ min	60			
	mmol	5,7		11,4	5,7
	g	6,2		0,684	5,472
	tanal. 60				
OUT	mmol/ min	0,6		1,2778	0,639
	mmol	38		76,667	38
	g	0,7		0,08	0,6
	OUT mmol -304				
-IN g -5,5					
-0,61 -4,9					

CHARBON					
		char.	C	H	O
to	%mas.		92	2	6
	mmol				
	g	7,5	6,9	0,1	0,4
tf	%mas.				
	mmol				
	g	3,2	2,9	0,0	0,0
tf-to					
mmol					
g		-4,3			
-9,7					

Annexe 15. Bilan des essais réalisés conversion hétérogène

Des essais réalisés avec l'ancienne géométrie de réacteur, notamment bilan matière et craquage du toluène, ne sont pas présentés car ces mêmes paramètres n'étaient pas maîtrisés.

Date	Nom essai	Type de lit	Granulo. Lit (mm)	Ptment four à moufle 1000°C	M lit initiale (g)	h lit initial (cm)	ts (s)	t _{ref} (s)	t _{cm} (g.h/NL)	tci (ms)	T (°C)	P CH4 (%vol.)	P H2O (%vol.)	Tx de conv. CH4 (%mol.)	X char, final (%omas.)	h char final (cm)	Remarques	
20/06/2006	HO_81000C_2s_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	800	20	0	1,0	-	-	injection H2O par barboteur à 80°C = PH2O non maîtrisée	
											800	14	?	2,1				
											1000	14	?	9,9				
											1000	20	0	6,5				
21/06/2006	CH_81000C_0-35s_1	charbon	0,2-0,4	N	2,3	4,2	0,54	0,67	0,130		800	20	0	8	29	3,7	difficilement exploitable car pas de compensation avec N2 lors arrêt H2O, vieillissement/ activation du charbon mal maîtrisés	
							0,38	0,47	0,091	35	800	14	30	5				
							0,29	0,35	0,064		1000	14	30	57				
							0,42	0,50	0,092		1000	20	0	53				
22/06/2006	HO_81000C_2s_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	800	20	0	2,6	-	-	X CH4 homogène faible <5% idem qu'au CEA	
											800	14	30	0,0				
											1000	14	30	0,7				
											1000	20	0	5,3				
23/06/2006	CH_81000C_0-75s_1	charbon	0,2-0,4	N	4,8	8,4	1,07	1,34	0,264		800	20	0	13	31	8 (nn mes.)	long balayage à 800°C (50min) +idem que CH81000C_0-35s_1	
							0,75	0,94	0,185	72	800	14	30	4				
							0,60	0,75	0,128		1000	14	30	80				
							0,86	1,08	0,182		1000	20	0	75				
27/06/2006	CH_81000C_1s_1	charbon	0,2-0,4	N	6,9	11,9	1,52	1,90	0,383		800	20	30	13	29,2	10,7	idem que CH81000C_0-35s_1	
							1,07	1,33	0,268	104	800	14	0	4				
							1,28	1,60	0,383		1000	20	30	75				
							0,85	1,01	0,190		1000	14	0	80				
29/06/2006	CH_1000C_0-4s_90m_1	charbon	0,2-0,4	N	2,3	4,2	0,32	0,40	0,091	35	1000	14	30	56	91	0,5	essai de désactivation, X CH4 à 5 min , peu stable	
03/07/2006	CH_1000C_0-79s_103m_1	charbon	0,2-0,4	N	5	8,4	0,63	0,79	0,193	74	1000	14	30	65	96	0	essai de désactivation, X CH4 à 36 min de balayage (de tout gaz), stable	
22/08/2006	CH_81000C_H2OthenCO2thenCH4_0-92s_1	charbon	0,4-1	N	5	9,7	nncalc.	nncalc.	nncalc.	nncalc.		800	14	0	83	2,5	non exploitable, nombreuses injections à la suite (H2O seul, CO seul, CO+H2O, tt gaz)	
												800	14	30				
												1000	14	30				

Date	Nom essai	Type de lit	Granulo. Lit (mm)	Pttment four à moufle 1000°C	M lit initiale (g)	h lit initial (cm)	ts (s)	tref (s)	t _{cm} (g.h/NL)	tci (ms)	T (°C)	P CH4 (%vol.)	P H2O (%vol.)	Tx de conv. CH4 (%mol.)	X char, final (%mas.)	h char final (cm)	Remarques	
25/08/2006	CH_1000C_CH4CO2_thenH2O_1-09s_1	charbon	0,4-1	O	7,08	11,5	0,87	0,96	0,275	106	1000	14	0	49	79	3,3	tt gaz sans H2O, puis +H2O, puis injection N2+H2O seul, tt gaz, tt gaz sans H2O	
								1,09				14	30	75				
28/08/2006	CH_900C_1-14s_1	charbon	0,4-1	N	5,5	11,1	0,91	1,14	0,215	90	900	14	?	37	nn mes.	nn mes.	PB d'injection d'eau	
04/09/2006	CH_91000C_0-67s_1	charbon	0,4-1	N	3,9	7,1	0,58	0,73	0,152	64	900	14	30	37	84	2,5	puis désactivation avec tt gaz	
							0,58	0,73				900	14	0				29
							0,54	0,67				1000	14	30				73
							0,54	0,67				1000	14	0				61
05/09/2006	CH_1000C_stopH2O_0-54s_1	charbon	0,4-1	N	2,9	5,7	0,43	0,54	0,115	44	1000	14	30	61	88	2,2	% vol. gaz peu stable car masse faible, essai de désactivation	
												14	0	55				
06/09/2006	CH_1000C_1-12s_1	charbon	0,4-1	N	7	11,9	0,90	1,12	0,274	105	1000	14	30	64	88	3	max de X CH4 après 41 min d'activation, état du char à ce point non connu, car après désactiv. poussée, long à activer quand H lit grand,	
												14	30	75				
07/09/2006	CH_1000C_stopH2O_0-83s_1	charbon	0,2-0,4	N	6,1	8,8	0,66	0,83	0,236	92	1000	14	30	66	20	8	pas même rapport m/h, lit plus tassé	
												14	0	55				
19/09/2006	CH_1000C_CH4CO2_0-67s_20m_1	charbon	0,2-0,4	N	4,5	7,1	0,54	0,67	0,175	68	1000	14	0	40	2	7,5	même tc final que CH_stopH2O_0-83s_1, pour voir effet d'activation H2O au départ	
20/09/2006	CH_1000C_0-94s_20m_1	charbon	0,2-0,4	O	6,13	10	0,75	0,94	0,238	92	1000	14	30	71	27	9,2		
20/09/2006	CH_1000C_0-94s_40m_1	charbon	0,2-0,4	O	6	10	0,75	0,94	0,231	90	1000	14	30	73	53	6,8		
														68,4				

Date	Nom essai	Type de lit	Granulo. Lit (mm)	Pttment four à moufle 1000°C	M lit initiale (g)	h lit initial (cm)	ts (s)	t _{ref} (s)	t _{cm} (g,h/NL)	tci (ms)	T (°C)	P CH4 (%vol.)	P H2O (%vol.)	Tx de conv. CH4 (%mol.)	X char, final (%mas.)	h char final (cm)	Remarques
21/09/2006	CH_1000C_0-94s_40m_2	charbon	0,2-0,4	O	8	10	0,75	0,94	0,312	120	1000	14	30	69	41	nn mes.	
														71,1			
21/09/2006	CH_1000C_0-94s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	annulé cause bouchage réacteur
25/09/2006	CH_1000C_0-94s_40m_3	charbon	0,2-0,4	O	8,6	10	0,75	0,94	0,334	129	1000	14	30	71	47	9,2	
														70,2			
25/09/2006	CH_1000C_0-94s_40m_4	charbon	0,2-0,4	O	8,4	10	0,75	0,94	0,327	126	1000	14	30	69	38	9	
														67,8			
26/09/2006	CH_1000C_0-94s_60m_2	charbon	0,2-0,4	O	7,2	10	0,75	0,94	0,280	108	1000	14	30	66,3	56	7,5	
														69,8			
														67			
27/09/2006	CH_1000C_0-94s_60m_3	charbon	0,2-0,4	O	8,1	10	0,75	0,94	0,315	122	1000	14	30	59,4	54	8,5	
														69,1			
														70,8			
27/09/2006	CH_1000C_0-94s_20m_2	charbon	0,2-0,4	O	8,0	10	0,75	0,94	0,299	120	1000	14	30	67	14	9,8	
28/09/2006	CH_1000C_CO2_0-94s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	8,24	10	0,75	0,94	0,320	124	1000	0	0	-	30	7,5	
29/09/2006	CH_1000C_CO2H2O_0-94s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	8,19	10	0,75	0,94	0,319	123	1000	0	30	-	76	4,8	
29/09/2006	HO_400C_H2O_1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	400	-	30	-	-	-	bilan matière sur H2O sans lit = OK = 98,6%
29/09/2006	CH_1000C_0-94s_60m_4	charbon	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	annulé PB injection H2O
30/09/2006	CH_1000C_H2O_0-	charbon	0,2-0,4	O	8,25	10	0,75	0,94	0,321	124	1000	0	30	-	54	8,5	

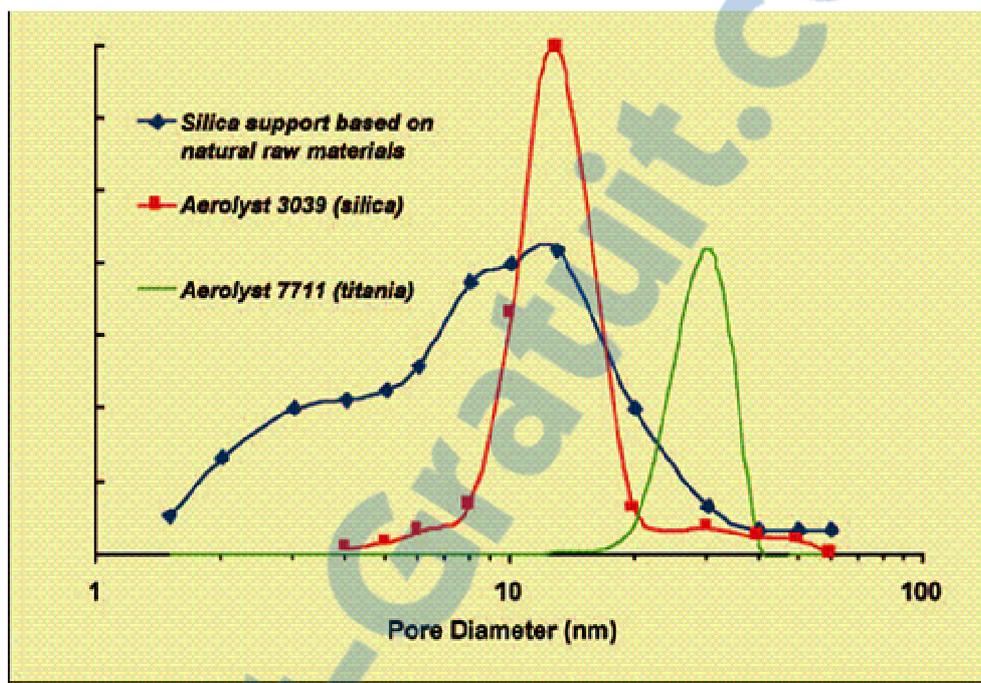
94s_60m_1																	
Date	Nom essai	Type de lit	Granulo. Lit (mm)	Pttment four à moufle 1000°C	M lit initiale (g)	h lit initial (cm)	ts (s)	t _{ref} (s)	t _{cm} (g.h/NL)	tci (ms)	T (°C)	P CH4 (%vol.)	P H2O (%vol.)	Tx de conv. CH4 (%mol.)	X char, final (%mas.)	h char final (cm)	Remarques
03/10/2006	CH_1000C_0-94s_60m_5	charbon	0,2-0,4	O	7,5	10	0,75	0,94	0,290	113	1000	14	30	75,3	57	8,8	
														73,8			
														74,4			
03/10/2006	CH_1000C_0-94s_60m_6	charbon	0,2-0,4	O	7,5	10	0,75	0,94	0,290	113	1000	14	30	69,8	57	8,2	
														72,3			
														71,8			
23/10/2006	CH_1000C_1-47s_20m_1	charbon	0,2-0,4	O	12,8	10	1,18	1,47	0,498	192	1000	14	30	71	15,5	10	Biran, gros réacteur, modif section de passage
24/10/2006	CH_1000C_1-47s_40m_1	charbon	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	annulé PB injection H2O
25/10/2006	CH_1000C_1-47s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	12,3	10	1,18	1,47	0,478	185	1000	14	30	79	32,4	9,3	essai biran, gros réacteur
														78			
														80			
07/11/2006	CH_1000C_1-92s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	16,44	13	-	1,92	-	247	1000	14	30	-	22,7	12,7	essai biran, gros réacteur, PB separation CH4
08/11/2006	CH_1000C_CH420CO2_2-11s_60m_1	charbon	0,2-0,4	O	12,6	10	1,69	2,11	0,700	189	1000	20	0	56	non mes.	non mes.	Biran, point à 35 min lorsque que X CH4 ~ stable, cf. feuillet impact H2O, mais pas de compensation avec N2 donc tséj. Et Pp importants
06/02/2007	CH_1000C_stopH2Odiffus_0-88s_1	charbon	0,2-0,4	O	12,08	10	0,71	0,88	0,282	109	1000	14	30	77	27,7	9,7	gros réacteur, arrêt H2O après activation + variation du débit (*1,7) avec Q _{tot} /V _{lit} = constant
													0	66			
07/02/2007	CH_1000C_stopH2O_0-38s_1	charbon	0,2-0,4	O	3,14	4	0,30	0,38	0,122	47	1000	14	30	49	32,5	3,7	
													0	34			
07/02/2007	SI_1000C_0-35s_1	silice Degussa	0,2-0,4	N	5,13	3,7	0,28	0,35	0,200	70	1000	14	30	O	-	-	PB de colmatage

14/02/2007	SI_1000C_0-94s_1	<i>silice</i> <i>Degussa</i>	0,4-1	N	13,43	10	0,75	0,94	0,522	183	1000	14	30	O	-	-	
------------	------------------	---------------------------------	-------	---	--------------	-----------	------	------	-------	------------	-------------	----	----	----------	---	---	--

Date	Nom essai	Type de lit	Granulo. Lit (mm)	Pttment four à moufle 1000°C	M lit initiale (g)	h lit initial (cm)	ts (s)	t _{ref} (s)	t _{cm} (g.h/ NL)	tci (ms)	T (°C)	P CH4 (%vol.)	P H2O (%vol.)	Tx de conv. CH4 (%mol.)	X char, final (%mas.)	h char final (cm)	Remarques
15/02/2007	CH_1000C_CH4CO2_thenH2O_1-47s_1	charbon	0,2-0,4	O	12,3	10	1,18	1,47	0,478	185	1000	14	30	49,3	27,5	9,7	gros réacteur, point à 20 min lorsque que X CH4 ~ stable, avant injection H2O cf. feuillet impact H2O
16/02/2007	CC_1000C_0-42s_1	charbon à fort taux de cendres	0,2-1	N mais pilote gazo à 980°C	1,5	4,5	0,35	0,42	0,058	23	1000	14	30	53,4	98	1,3	charbon à fort taux de conversion initial = rapide déstructuration et chute du temps de contact
22/02/2007	CH_1000C_CH4CO2_0-82s_40m_1	charbon	0,2-0,4	N	6,5	8,7	0,66	0,82	0,253	98	1000	14	0	45,9	5,3	8,7	
23/02/2007	CH_1000C_0-82s_40m_1	charbon	0,2-0,4	N	6,5	8,7	0,66	0,82	0,253	98	1000	14	30	60	49	7,5	
28/03/2007	Chdemin_1000C_0-86s_1	charbon laver	0,4-1	N	6,3	9,1	0,69	0,86	0,245	95	1000	14	30	70,7	68	7	
29/03/2007	CH_1000C_CH47_0-86s_42m_1	charbon	0,2-0,4	N	6,7	9,1	0,69	0,86	0,261	101	1000	7	30	76	75	5	variation de X CH4 du fait de suppression/dép. à cause de injection H2O
30/03/2007	CH_1000C_H2O50_0-85s_63m_1	charbon	0,2-0,4	N	8,5	11,3	0,68	0,85	0,262	128	1000	14	50	70	nn mes.	7	
04/04/2007	CH_1000C_CH4_thenH2O_1-1s_1	charbon	0,2-0,4	N	10	11,5	0,87	1,1	0,388	150	1000	14	0 puis 30 puis 0	-	15	11,3	X CH4 variable
26/07/2007	CH_1000C_CH4_0-82s_40m_1	charbon	0,2-0,4	N	6,3	8,7	0,66	0,82	0,244	95	1000	14	0	-	106	8,7	X CH4 peu stable du fait du cokage
27/07/2007	CH_1000C_CH4H2O_0-82s_40m_1	charbon	0,2-0,4	N	6,6	9	0,66	0,82	0,255	99	1000	14	30	50	24,5	8,5	
31/07/2007	CH_1000C_CH4_thenH2O_0-78s_1	charbon	0,2-0,4	N	6,6	8,3	0,63	0,78	0,257	99	1000	14	0 puis 30	60	19,8	7,5	
31/07/2007	CH_1000C_CH4_thenH2O_0-82s_1	charbon	0,2-0,4	N	6,6	8,7	0,66	0,82	0,258	99	1000	14	0 puis 30	60	17,6	8,4	

Annexe 16. Caractéristiques physiques de la silice Degussa Aerolyst 3039

Les caractéristiques physiques présentées ci-dessous sont transmises par Degussa.



	3039	350	355	7708		
Material	Silica	Silica	Silica	Titania		
Shape	Extrudates	Tablets	Extrudates	Extrudates		
Basic Compound	Aerosil®	Aerosil®	Aerosil®	AeroxideP25®S		
Diameter	mm	3.5	6	2.5	3.0-4.0	
Surface Area	m ² /g	250	175	1	50	40-50
Pore Volume	ml/g	0.9-1.0	0.8-0.9	0.9-1.0	0.3-0.4	
Tapped Density	g/l	420-480	470-530	420-480	950-1050	
Crush strength	N	> 60	> 50	> 45	> 70	
Attrition	wt%	< 3	< 1	< 3	< 6	
Chem. Composition	%	> 99.8 silica	> 99 silica	> 99.8 silica	> 99 titania	

Annexe 17. Hypothèses considérées pour le calcul des bilans matière/énergie

Les bilans matière/énergie présentés pour les procédés proposés considèrent les hypothèses suivantes :

- L'énergie nécessaire pour la pyrolyse est calculée telle que : chaleur sensible pour le chauffage de la vapeur d'eau de séchage 100 à 300°C + chaleur sensible pour le chauffage du charbon de 100 à 800°C (température du réacteur de pyrolyse) + chaleur sensible pour les gaz de pyrolyse (+vapeur de séchage) de 300 à 800°C. On a considéré une enthalpie de réaction globalement nulle pour la pyrolyse justifiée par de nombreux auteurs notamment par Van den Aarsen et al. (1985).
- Les bilans molaires des gaz de pyrolyse sont ceux déterminés à Epinal à 800°C, pour un bois à 7% d'humidité sur brut.
- L'éthylène a été considéré, bien que son craquage n'a pas été expérimenté, pour boucler le bilan matière de la pyrolyse. La masse de goudrons produits durant la pyrolyse, non considérés, a été compensée par augmentation de la teneur en éthylène des gaz.
- On a considéré une fluidisation par recyclage des gaz, par souci de simplification des calculs. Or, ceci n'est technologiquement possible que si les gaz sont épurés des goudrons et particules (sinon encrassement des compresseurs et bouchage de la grille de fluidisation).
- L'épuration des goudrons est une étape clef, qui demande à être évaluée de manière plus détaillée (bilan matière/énergie).
- Le cp du charbon de bois, caloporteur, est considéré constant et égal à 1,874 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ (Muradov, 2005b), le cp des gaz à 1,1 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.
- Les enthalpies des réactions considérées dans les réacteurs de craquage (homogène ou hétérogène) ont été considérées, en première approche telles que :

$$\begin{aligned} \text{C} + \text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 & \Delta H_r = 136 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{C} + \text{CO}_2 &\longrightarrow 2\text{CO} & \Delta H_r = 170 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{CH}_4 &\longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 & \Delta H_r = 91 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{C}_2\text{H}_4 &\longrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2 & \Delta H_r = 91 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$
- L'ensemble des échangeurs thermiques ont été considérés "idéaux", i.e. sans pertes thermiques.
- Les débits d'air d'oxydation ont été considérés pour un excès d'air de 15%. Les oxydations ont été considérées comme totales (taux de conversion de 100%, pas d'imbrûlés).

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR
Monsieur Alain KIENNEMANN, Professeur, ECPM, Strasbourg
Monsieur Sylvain SALVADOR, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DUFOUR Anthony

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les
procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 04 décembre 2007

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Rapport-gratuit.com

LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES



Résumé

La pyrolyse/gazéification de la biomasse est l'une des filières de production de gaz « verts » et notamment d'hydrogène (H_2) au plus fort potentiel. Le principal enjeu pour augmenter le rendement matière de la production de H_2 par gazéification de la biomasse est la conversion du méthane (CH_4) en H_2 . Le CH_4 est principalement formé durant la pyrolyse du bois. Des bilans matière, compris entre 92 et 102%, nous ont permis de décrire des mécanismes de production de H_2 et de CH_4 durant la pyrolyse du bois. Le CH_4 et l'éthylène (C_2H_4) pourraient être envisagés comme des indicateurs de la concentration en goudrons d'un gaz de pyrolyse. La conversion du CH_4 a été étudiée en phase homogène et en phase hétérogène sur un lit de charbon. En phase homogène, au sein d'un gaz modèle de pyrolyse, le taux de conversion du CH_4 varie de 5% à 95% de 1000 à 1400°C, pour un temps de séjour de 2s. Des modèles radicalaires ont montré une bonne simulation de la conversion du CH_4 . L'oxydation du CH_4 a principalement lieu par addition de radicaux OH sur des C_2 . En phase hétérogène, sur un lit fixe de charbon de bois, le taux de conversion du CH_4 est de plus de 70%, pour un temps de contact de 120ms à 1000°C. L'activation co-courante au CO_2 et à H_2O du charbon permet de maintenir une bonne stabilité de la conversion du CH_4 . Les sites actifs de chimisorption du CH_4 pourraient être des atomes de carbone labile. Des bilans matière/énergie de procédés de production d'hydrogène par pyrolyse du bois couplée avec la conversion du CH_4 ont été réalisés. Les 2 voies de conversion du CH_4 expérimentées ont été comparées.

MOTS CLES : hydrogène, gazéification, biomasse, conversion du méthane, catalyse, charbon actif, conversion homogène, radicalaire.

Abstract

Biomass gasification presents a high potential for “green” gas production and especially for hydrogen (H_2) production. Methane (CH_4) conversion into H_2 is the main key point to increase the mass yield of H_2 production from biomass gasification. CH_4 is formed during wood pyrolysis. According to mass balances, comprised between 92 and 102%, some mechanisms concerning the H_2 and CH_4 productions during wood pyrolysis have been stated. CH_4 and C_2H_4 could be considered as indicators of the tar content of a pyrolysis gas. The homogeneous and heterogeneous CH_4 conversion were studied. In a homogeneous phase and a model pyrolysis gas, the CH_4 conversion rate varies from 5 to 95%, for a temperature ranging from 1000 to 1400°C and for a residence time of 2s. Some radical mechanisms showed satisfying previsions of CH_4 conversion rate. CH_4 oxydation principally occurs by OH radicals addition onto C_2 compounds. For heterogeneous CH_4 conversion over a wood char, in a fixed bed reactor, the conversion rate reached 70% for a contact time of 120ms at 1000°C. A stable conversion rate was achieved thanks to the concurrent CO_2 and H_2O activation of the char. The active sites of CH_4 chimisorption could be carbon atoms with unpaired electrons. Mass/energy balances of H_2 production from wood pyrolysis coupling methane conversion were investigated. The two experimented ways of CH_4 conversion were thus compared.

KEYWORDS : hydrogen production, gasification, biomass, methane conversion, catalysis, activated carbon, homogeneous conversion, radical mechanisms
