



HAL
open science

Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau

Floriane Mermoud

► **To cite this version:**

Floriane Mermoud. Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu. Biochimie [q-bio.BM]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2006. Français. NNT : 2006INPT005H . tel-04627266

HAL Id: tel-04627266

<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04627266>

Submitted on 27 Jun 2024

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

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

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Spécialité : **ENERGETIQUE ET TRANSFERTS**

par

Floriane MERMOUD

Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau :
de la particule isolée au lit fixe continu

Soutenue le 2 juin 2006 à 10 heures devant le jury composé de :

Rapporteurs	M. G. FLAMANT M. J. LEDE
Examineurs	M. C. BELLOT M. S. SALVADOR (Directeur de thèse) M. J.-M. SEILER M. L. VAN DE STEENE (Encadrant)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe "Biomasse Energie" du Cirad à Montpellier. Je souhaite remercier Philippe Girard et tous les membres de l'UPR 42 de m'avoir accueillie et intégrée dans l'équipe il y a trois ans.

Je remercie Messieurs Gilles Flamant et Jacques Lédé pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail. J'associe à ces remerciements Christophe Bellot et Jean-Marie Seiler, qui ont bien voulu prendre part au jury.

Sylvain, grâce à toi, j'ai pu mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Ton enthousiasme et tes remarques constructives ont rendu ton encadrement des plus enrichissants : j'ai adoré travailler avec toi. Merci de tout cœur.

Je te suis infiniment reconnaissante, Laurent, pour ton implication quotidienne dans l'encadrement de ma thèse. Je n'oublierai pas ton dévouement à corriger et recorriger ce manuscrit ! Merci de savoir être aussi sérieux au travail que détendu en dehors...

Je te remercie, Fabrice, pour notre collaboration, que j'ai trouvée instructive et fructueuse. Tu as su me donner les clés du langage numérique, et il faut reconnaître que tu m'as largement mâché le travail...

Eric, grâce à toi, j'ai enfin pu faire autre chose que de la mécanique : ma vie a changé à ton arrivée dans l'équipe ! Je t'adresse mes plus chaleureux remerciements pour ta bonne humeur et le temps passé avec moi à essayer de faire décoller la fusée à charbon de bois...

J'exprime toute ma reconnaissance à Bernard, pour sa disponibilité et sa bonne humeur chaque fois que je suis venu à Albi : tu as rendu par ta seule compagnie mes séjours Tarnais agréables.

Merci du fond du cœur à Jean-Philippe bien sûr, pour son aide précieuse sur la fin (pour les manip et les analyses), et ça y est... je te passe le flambeau !

Mes sincères remerciements vont à Francois et tout particulièrement à Ghislaine, qui m'ont successivement supporté dans leur bureau et avec qui j'ai partagé quelques crises de rires... et

de nerfs. Je n'oublie pas non plus les autres membres de l'UPR : Alfredo, Patrick, Najate, Joël, Annie, Philippe, Abigaïl, Gilles et Alain.

J'en profite pour saluer toute l'équipe du café (ils se reconnaîtront) pour les discussions hautement intellectuelles qu'on a pu avoir en trois ans de pauses café !

Toute mon amitié va à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées au Cirad pendant ces trois années. J'ai une pensée particulière pour Denis et surtout Jean-Paul, pour leur disponibilité et les services rendus dans les (nombreux) moments de crise...

Un grand merci à toute la troupe de Duo Danses, Mari, Sophie, Martine, Laurent, Alan et Soisic, Seb, Benjamin, Aline et Olivier, pour toutes les folles soirées passées ensemble ces deux dernières années.

Merci à tous pour cette tranche de vie partagée avec vous et qui restera en ma mémoire comme un moment inoubliable.

Enfin, je dédie ce mémoire à ma famille, mes deux sœurs Séverine et Gaëlle et surtout mes parents, sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci d'avoir toujours été présents pour moi, j'espère que vous le serez encore longtemps...

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	9
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : PRODUCTION D'ENERGIE A PARTIR DE BIOMASSE

I.1 INTRODUCTION.....	17
I.2 CONTEXTE ET ENJEUX.....	17
I.2.1 Enjeux environnementaux.....	17
I.2.1.a Historique des engagements de réduction de gaz à effet de serre	
I.2.1.b La biomasse et les gaz à effet de serre	
I.2.2 Enjeux énergétiques	19
I.2.2.a Situation actuelle	
I.2.2.b La place de la biomasse	
I.2.2.c Le potentiel biomasse	
I.2.3 Enjeux économiques et de développement	23
I.2.4 Enjeux industriels : la gazéification	24
I.2.4.a Production d'électricité décentralisée	
I.2.4.b Pile à combustible	
I.2.4.c Synthèse de biocarburants	
I.3 LES PROCEDES DE GAZEIFICATION.....	29
I.3.1 Historique de la gazéification.....	29
I.3.2 Puissances installées.....	30
I.3.3 Mécanismes mis en jeu.....	31
I.3.4 Les grands types de procédés	33
I.3.4.a Procédés à lit fixe	
I.3.4.b Procédés à lit fluidisé	
I.3.4.c Installations de référence	
I.3.5 Conclusion.....	39
I.4 POSITIONNEMENT DE L'ETUDE : LE PROJET EUROPEEN <i>LIFT OFF</i>.....	40
I.4.1 Enjeux industriels	40
I.4.2 Enjeux scientifiques	42
I.4.3 Délimitation de la thèse	44
I.5 CONCLUSION	46

CHAPITRE II : THERMOCHEMIE DE LA GAZEIFICATION A LA VAPEUR D'EAU D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1	INTRODUCTION.....	51
II.2	LE CHARBON DE BOIS	52
II.2.1	Le bois : un matériau hétérogène et anisotrope.....	52
II.2.1.a	Anatomie du bois	
II.2.1.b	Composition du bois	
II.2.1.c	Propriétés du bois	
II.2.2	La pyrolyse.....	56
II.2.2.a	Mécanismes mis en jeu	
II.2.2.b	Pyrolyse lente et pyrolyse flash	
II.3	LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS A LA VAPEUR D'EAU.....	60
II.3.1	La réaction de gazéification à la vapeur d'eau.....	61
II.3.1.a	Mécanisme de la réaction hétérogène	
II.3.1.b	Cinétique chimique	
II.3.1.c	Surface réactive	
II.3.2	Mécanismes mis en jeu.....	66
II.3.2.a	Limitation par la cinétique chimique	
II.3.2.b	Limitation par les transferts internes	
II.3.2.c	Limitation par les transferts externes	
II.3.2.d	Régimes de transition	
II.3.3	Evolution morphologique du char pendant sa gazéification	73
II.3.3.a	Evolution de la surface réactive	
II.3.3.b	Dislocation de la matrice poreuse	
II.4	CONCLUSION	79

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION A LA VAPEUR D'EAU D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS

III.1	INTRODUCTION.....	83
III.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	83
III.2.1	Description	83
III.2.2	Précautions expérimentales	86
III.2.2.a	Température	
III.2.2.b	Composition de l'atmosphère de réaction	

III.2.2.c	Mesure de la masse	
III.2.3	Mode opératoire	88
III.3	PYROLYSE DU BOIS A DIFFERENTES VITESSES DE CHAUFFE ; PROPRIETES DES CHARS	89
III.3.1	Bois de départ	89
III.3.2	Pyrolyse du bois	90
III.3.3	Caractérisation des chars	92
III.3.3.a	Caractérisation macroscopique des chars	
III.3.3.b	Analyse de la texture des chars	
III.3.3.c	Conclusion	
III.4	GAZEIFICATION A LA VAPEUR D'EAU D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS	100
III.4.1	Expérience de référence	100
III.4.1.a	Allure des courbes	
III.4.1.b	Evolution morphologique de la particule	
III.4.2	Importance de l'atmosphère de gazéification dans la vitesse de conversion du char	103
III.4.2.a	Température du gaz environnant	
III.4.2.b	Pression partielle de vapeur d'eau	
III.4.2.c	Vitesse des gaz dans le réacteur	
III.4.3	Influence de la taille des particules sur la vitesse de conversion du char	108
III.4.3.a	Impact de la taille des particules sur les transferts	
III.4.3.b	Effets de la fracturation sur la gazéification des grosses particules	
III.4.4	Influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse	111
III.4.4.a	Transferts internes	
III.4.4.b	Désactivation thermique	
III.4.4.c	Influence de la surface réactive	
III.4.4.d	Effet catalytique des cendres	
III.5	CONCLUSION	121

CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS

IV.1	INTRODUCTION	125
IV.1.1	Différentes échelles d'observation	126
IV.1.1.a	Objectifs du modèle de lit fixe	
IV.1.1.b	Objectifs du modèle de particule	
IV.1.2	Modèles de particule existants	127
IV.1.3	Développement d'un nouveau modèle de particule	129

IV.2 DESCRIPTION DU MODELE.....	129
IV.2.1 Formulation mathématique.....	129
IV.2.1.a Hypothèses principales	
IV.2.1.b Equations du modèle	
IV.2.1.c Calcul des coefficients effectifs	
IV.2.2 Modèles cinétiques	134
IV.2.2.a Cinétique chimique de chaque réaction	
IV.2.2.b Evolution de la surface réactive	
IV.2.3 Méthode de résolution numérique	139
IV.3 CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX / VALIDATION	141
IV.3.1 Détermination des paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau	142
IV.3.2 Comparaison avec les données expérimentales de la littérature	145
IV.3.3 Discussion sur l'origine des écarts modèle/expériences	146
IV.3.3.a Géométrie et homogénéité des particules	
IV.3.3.b Prise en compte de la fracturation	
IV.3.4 Représentation du phénomène de fragmentation périphérique	148
IV.3.4.a Introduction d'un critère de porosité critique	
IV.3.4.b Introduction d'un critère de gradient de porosité critique	
IV.4 ANALYSE DE LA SITUATION THERMOCHIMIQUE DE LA PARTICULE.....	152
IV.4.1 Analyse globale	152
IV.4.2 Influence des transferts externes	155
IV.4.3 Importance des autres réactions chimiques	156
IV.4.3.a Réaction de gazéification au dioxyde de carbone	
IV.4.3.b Compétition entre les réactions hétérogènes	
IV.4.3.c Influence des réactions homogènes	
IV.5 PERSPECTIVES : VERS UN MODELE DE LIT.....	159
IV.5.1 Hypothèses simplificatrices du modèle de particule	159
IV.5.2 Formulation du modèle de lit	162
IV.6 CONCLUSION	163

CHAPITRE V : REALISATION D'UN REACTEUR DE GAZEIFICATION EN LIT FIXE CONTINU

V.1 INTRODUCTION.....	167
V.1.1 Réacteurs pilotes existants.....	168

V.1.2	Caractéristiques et performances d'un réacteur étagé.....	170
V.1.3	Développement d'un nouveau réacteur	171
V.2	LE REACTEUR EN LIT FIXE CONTINU	171
V.2.1	Principe général.....	171
V.2.2	Instrumentation et mesure	175
V.2.2.a	Température	
V.2.2.b	Pression	
V.2.2.c	Composition des gaz	
V.2.3	L'atmosphère réactive.....	176
V.2.3.a	Composition de l'atmosphère réactive	
V.2.3.b	Températures dans le réacteur	
V.2.4	L'alimentation en char	178
V.2.4.a	Le système d'alimentation	
V.2.4.b	Contrôle du débit de char	
V.2.4.c	Combustible étudié	
V.2.5	L'extraction des résidus	181
V.3	ETUDE EXPERIMENTALE	182
V.3.1	Procédure expérimentale	182
V.3.1.a	Déroulement d'une expérience	
V.3.1.b	Contrôle du niveau du lit de char	
V.3.1.c	Etablissement d'un régime permanent	
V.3.2	Expérience en fonctionnement continu	185
V.3.2.a	Choix des conditions opératoires	
V.3.2.b	Résultats obtenus	
V.3.2.c	Bilan massique	
V.4	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	197
 CONCLUSION GENERALE		199
 NOMENCLATURE		205
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		211
 ANNEXES		223

Introduction générale

Introduction générale

Dans un contexte de développement durable, la maîtrise de la consommation énergétique mondiale fait partie des défis majeurs de notre siècle. L'amélioration du confort de vie dans les pays industrialisés et le développement économique des pays du Sud s'accompagnent d'une augmentation importante des besoins énergétiques. On enregistre ainsi une croissance constante de la demande énergétique mondiale : elle était de 5500 Mtep en 1971, de 10300 Mtep en 2002, et est évaluée à 16500 Mtep pour 2030 [52].

Au regard de l'épuisement des ressources fossiles et des problèmes environnementaux engendrés par leur consommation, le recours à des sources d'énergie alternatives est incontournable pour continuer à satisfaire les besoins énergétiques mondiaux tout en préservant l'environnement. Même s'il est vraisemblable que les combustibles fossiles continueront d'occuper une place majoritaire dans nos sources d'énergie, les nouvelles technologies basées sur des sources d'énergie renouvelables seront amenées à tenir une place grandissante dans la production d'énergie.

En raison de l'importance de son gisement, la filière biomasse est une voie prometteuse. Elle présente de plus une grande souplesse par rapport aux autres sources d'énergie renouvelables, souvent tributaires des conditions géologiques ou météorologiques du milieu. La ressource en biomasse est très diversifiée : elle peut provenir de cultures énergétiques, de sous-produits de l'industrie du bois ou de l'agriculture. Le bois, utilisé depuis des siècles comme énergie de chauffage et de cuisson, revient en force avec les possibilités offertes par les nouvelles technologies de production d'énergie plus efficaces, comme la gazéification.

La gazéification est un traitement thermochimique qui convertit un solide carboné en un gaz combustible chargé en hydrogène et en monoxyde de carbone. La valorisation de ce gaz se fait aujourd'hui principalement dans des unités de cogénération, mais les possibilités de couplage avec les piles à combustibles ou les réacteurs de synthèse de biocarburants liquides laissent envisager un bel avenir à cette filière.

La gazéification a été développée significativement depuis l'entre deux guerres, avec une puissance mondiale installée de 45 GWth en 2004 [102]. Cependant, les installations existantes fonctionnent essentiellement au charbon minéral : l'application à la biomasse se

heurte à certains verrous technologiques. Le manque de démonstrations dans le domaine de la gazéification de biomasse aboutit à une stagnation de la filière. C'est dans ce contexte que l'Union Européenne, dans le cadre du 5^{ème} Programme Cadre de Recherche et Développement Technologique, a décidé de soutenir la recherche dans le domaine au travers du projet *Lift off*. L'objectif du projet est la conception et la réalisation au Danemark d'une installation de démonstration en lit fixe de 2 MWth, permettant la cogénération d'électricité et de chaleur à partir de bois.

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'appui à la conception et à l'optimisation des procédés de gazéification en lit fixe continu. En effet, si la gazéification de bois est étudiée depuis de nombreuses années en laboratoire ou sur des installations pilote, le passage à l'échelle industrielle rencontre des difficultés technologiques. En effet, lorsque la taille du lit fixe augmente, la perte de charge à travers le lit, engendrée par le tassement des cendres, devient trop importante et des passages préférentiels pour les gaz se créent au sein du lit. Ces phénomènes entraînent une limitation de la réaction et donc une chute du rendement de l'installation.

L'objectif de ce travail est d'atteindre une compréhension plus fine du comportement du lit fixe continu pendant la gazéification, nécessaire pour dépasser les difficultés évoquées ci-dessus. L'identification des zones où se produisent les différentes réactions et des zones engendrant la perte de charge est en particulier essentielle. Or le lit de particules est un milieu poreux complexe et hétérogène, qui met en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques et thermiques fortement couplés. Ainsi, la conversion du solide est conditionnée aussi bien par la cinétique chimique que par les transferts thermiques et massiques, ou les phénomènes mécaniques se produisant au sein du lit.

La méthodologie retenue dans ce travail est basée sur une approche à la fois expérimentale et numérique, et à deux échelles d'observation : la particule isolée et le lit fixe continu. A l'échelle de la particule isolée, ces travaux permettent d'identifier les phénomènes limitants et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau. A l'échelle du lit, l'étude s'appuiera sur des expériences de gazéification de char en lit fixe continu, menées sur un réacteur original développé et mis au point dans le cadre de cette thèse.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse se décompose en cinq parties :

- Le chapitre I décrit les enjeux de la gazéification de biomasse : tout d'abord sur le plan environnemental, avec les engagements de réduction des émissions de gaz à effets de serre ; sur le plan énergétique, avec l'importance et la variété du gisement disponible ; sur le plan économique, avec les opportunités de développement rural et d'indépendance énergétique ; enfin, sur le plan industriel, avec le développement de nouvelles technologies énergétiquement performantes.
- Le chapitre II est consacré à une étude bibliographique des phénomènes mis en jeu lors de la gazéification d'une particule de charbon de bois à la vapeur d'eau. Les caractéristiques du bois ainsi que le déroulement de la phase de pyrolyse sont tout d'abord décrits. La gazéification à la vapeur d'eau est ensuite spécifiquement étudiée. Les différents phénomènes de cinétique chimique, de transferts thermiques et massiques et d'adsorption des réactifs à la surface des pores sont détaillés.
- Le chapitre III présente une étude expérimentale sur la gazéification d'une particule de char à la vapeur d'eau. L'influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur les propriétés du char est tout d'abord mise en évidence. Une étude paramétrique a ensuite été réalisée sur un dispositif expérimental de type "macro-TG". L'influence de paramètres tels que la température (830-1030°C), la pression partielle de vapeur d'eau (0,1-0,4 atm), la taille des particules (10-30 mm), ou la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse est soulignée. La recherche d'un critère de surface réactive est également entreprise.
- Le chapitre IV expose le modèle numérique de gazéification d'une particule de charbon de bois. La confrontation avec les résultats expérimentaux permet de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau. L'interprétation des résultats nous a amenés à conclure quant à la situation thermochimique de la particule au cours de sa gazéification. Ce modèle sera à la base d'un modèle de lit fixe.
- Le chapitre V décrit le réacteur pilote conçu et réalisé dans le cadre de ce travail. Il s'agit d'un réacteur en lit fixe continu reproduisant la seule phase de gazéification d'un procédé complet. Les premiers tests de gazéification en lit fixe continu sont rapportés et permettent de valider la pertinence et l'intérêt d'un tel dispositif.

Chapitre I

Production d'énergie à partir de biomasse

Chapitre I

Production d'énergie à partir de biomasse

I.1 Introduction

Une véritable prise de conscience s'est opérée au XX^{ème} siècle au niveau mondial sur les problèmes d'augmentation de l'effet de serre et d'épuisement des ressources fossiles. Elle a conduit un grand nombre de pays à se tourner vers des sources d'énergie alternatives, dont les énergies renouvelables. Ainsi, dans un contexte de développement durable, la diversification des sources d'énergie est un défi majeur du XXI^{ème} siècle.

La consommation d'énergie primaire dans le monde s'élevait à 10,3 Gtep en 2002 [52], dont 1,4 Gtep issus de sources d'énergie renouvelables. La biomasse représentait à elle seule 1,1 Gtep, tandis que les autres énergies renouvelables ne comptaient que pour 0,3 Gtep (en majorité de l'énergie hydraulique). La biomasse est incontestablement une source d'énergie renouvelable des plus prometteuses, de par son potentiel important.

Le bois a été utilisé pendant des siècles comme énergie de chauffage et de cuisson. La production d'électricité à partir du bois est envisagée aujourd'hui grâce à de nouvelles technologies de production d'énergie comme la gazéification.

I.2 Contexte et enjeux

I.2.1 Enjeux environnementaux

I.2.1.a *Historique des engagements de réduction de gaz à effet de serre*

La communauté internationale s'est réunie pour examiner l'état de l'environnement mondial et les impératifs de développement durable pour la première fois à Stockholm en 1972, lors de la *Conférence des Nations Unies sur l'Environnement*. Mais c'est surtout le *Sommet de la Terre* de Rio de Janeiro 20 ans plus tard en 1992 qui a marqué la prise de conscience internationale

du risque de changement climatique suite à l'augmentation constante des émissions de gaz à effet de serre. Les états se sont notamment entendus sur la *Convention Cadre sur les changements climatiques*, dans laquelle les pays les plus riches ont pris l'engagement de contrôler leurs émissions de gaz à effet de serre.

C'est le *Protocole de Kyoto*, en 1997, qui a traduit cette volonté en engagements quantitatifs juridiquement contraignants. Les pays signataires ont accepté de réduire globalement de 5,2% par rapport à leur niveau de 1990 leurs émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012. L'Union Européenne s'est notamment engagée sur une réduction de 8% de ses émissions de gaz à effet de serre. Elle a estimé nécessaire de procéder ensuite à une répartition de la charge de cet objectif entre les quinze Etats membres. En France, étant donnée la part importante du nucléaire dans la consommation d'énergie primaire (41% en 2004 [74]), l'objectif fixé est seulement de revenir au niveau d'émissions de 1990.

L'entrée en vigueur de l'accord nécessitait la ratification par un minimum de 55 pays représentant au moins 55% des émissions de gaz à effet de serre de 1990. Même si les Etats-Unis – qui à eux seuls émettent 30 à 35% du total des gaz à effet de serre – ont finalement décidé de ne pas ratifier l'accord en 2001, le protocole de Kyoto est entré en vigueur le 16 février 2005 grâce à la ratification par la Russie.

I.2.1.b *La biomasse et les gaz à effet de serre*

Bien que les procédés de valorisation énergétique de la biomasse dégagent du dioxyde de carbone (principal responsable de l'effet de serre), celui-ci n'est pas comptabilisé dans l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. En effet, la quantité de dioxyde de carbone dégagée lors de la combustion de biomasse correspond à celle qui a été absorbée dans l'air lors de la croissance de la plante par photosynthèse. Un équilibre est obtenu et le bilan théorique sur le dioxyde de carbone produit est donc neutre : l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie rentre dans le cycle naturel du carbone (Figure I-1), ce qui fait de la biomasse une source d'énergie renouvelable.

Cependant, la biomasse ne peut être considérée comme une énergie renouvelable qu'à condition de maintenir le potentiel existant. Il s'agit de replanter au moins l'équivalent de la biomasse prélevée, afin de maintenir l'équilibre entre le carbone présent dans l'atmosphère et le carbone piégé sous forme végétale.

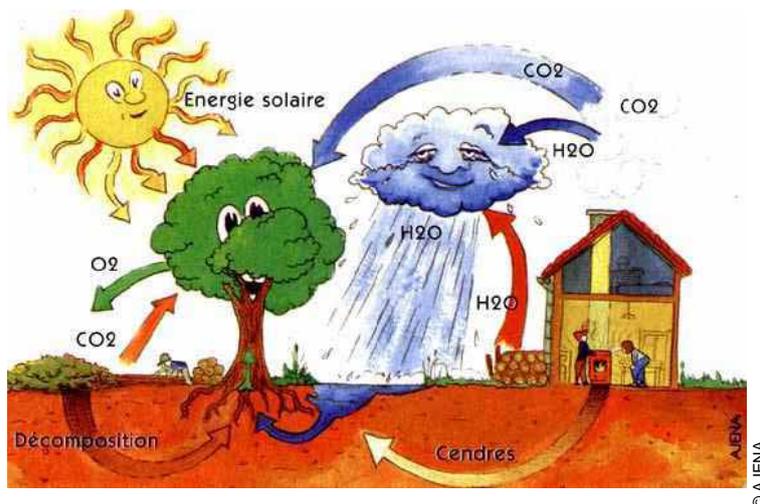


Figure I-1 : Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse

I.2.2 Enjeux énergétiques

I.2.2.a Situation actuelle

En 2002, les énergies renouvelables représentaient 14% de la consommation totale d'énergie primaire mondiale [52]. En France métropolitaine, l'énergie primaire consommée (thermique et électrique confondus) comptait 6,5% d'énergies renouvelables en 2004 (Figure I-2), dont la moitié était issue de biomasse.

Dans le domaine de l'électricité, la part des énergies renouvelables s'élevait en 2002 au niveau mondial à 18,1%, en majorité d'origine hydraulique [82]. En France, les énergies renouvelables représentaient 13,3% des sources d'énergie pour la production d'électricité, dont 93% d'énergie hydraulique (Figure I-3).

Dans le cadre du protocole de Kyoto et en application de la directive européenne 2011/77/CE, la France s'est engagée à porter son taux d'électricité produite à partir d'énergies renouvelables à 21% d'ici 2010. L'objectif est ambitieux compte tenu du fait que le potentiel hydraulique français est quasiment entièrement exploité.

Dans un contexte où la demande énergétique mondiale ne cesse d'augmenter (5500 Mtep en 1971, 10300 Mtep en 2002, évaluée à 16500 Mtep en 2030 [52]), une source unique d'énergie renouvelable ne saurait permettre de respecter les objectifs fixés par le protocole de Kyoto : seule une exploitation rationnelle de toutes les sources d'énergie renouvelables pourra y

prétendre. Cependant, parmi toutes les sources d'énergie potentielles, la biomasse constitue une voie particulièrement prometteuse.

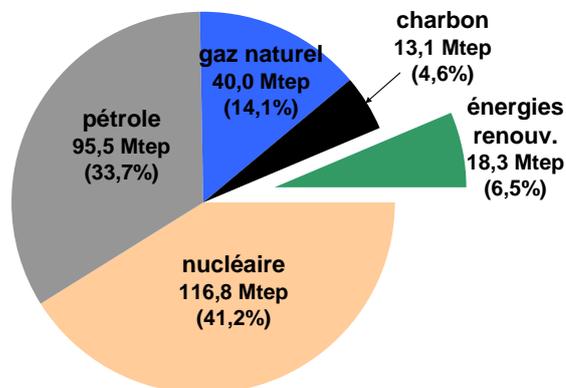


Figure I-2 : Répartition de la consommation en énergie primaire française en 2004 [74]

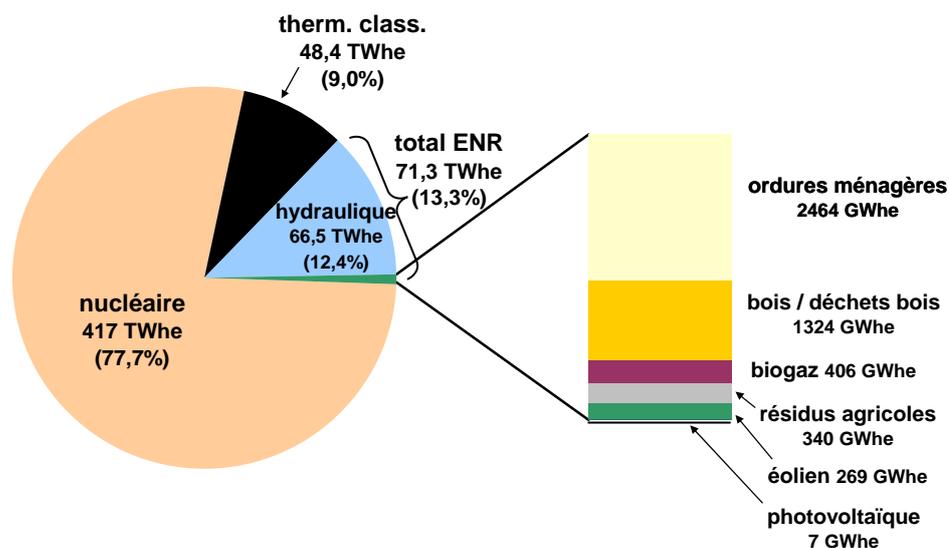


Figure I-3 : Répartition entre les différentes sources d'énergie pour la production d'électricité en France en 2002 [74]

I.2.2.b *La place de la biomasse*

La biomasse est la 1^{ère} source d'énergie renouvelable au niveau mondial. Elle comptait en 2002 pour près de 80% dans la production énergétique issue de sources renouvelables (50% en France). En effet, le bois est traditionnellement utilisé depuis longtemps pour le chauffage mais a peu à peu été abandonné au profit de sources d'énergies plus souples d'utilisation. Depuis le 1^{er} choc pétrolier et à cause des fluctuations du prix de pétrole, la filière connaît un regain d'intérêt, mais sous de nouvelles formes. Le développement de technologies plus performantes, notamment en vue de la production d'électricité, est aujourd'hui favorisé.

En 2002, la production d'électricité à partir de biomasse représentait seulement 6% de la part d'électricité d'origine renouvelable mondiale. Au niveau français, avec une puissance installée de 214 MWe en 2003 [74], l'électricité produite à partir de biomasse représentait à peine 2% de l'électricité produite à partir de sources renouvelables. Ces installations sont en majorité des cogénérations de grosse puissance utilisant les résidus de papeterie pour couvrir les besoins propres de l'industrie papetière en chaleur et en électricité. La croissance de la production électrique à partir de biomasse (713 GWhe en 1970, 1324 GWhe en 2002 [74]) a été fortement ralentie par l'absence de tarifs intéressants pour le rachat de l'électricité produite à partir de biomasse, comme il en existe pour les autres sources d'énergie renouvelables. Les discussions en cours quant à l'établissement d'un nouveau tarif devraient permettre de "doper" la filière.

Le *Livre Blanc sur les énergies* [75] regroupe les propositions au niveau français pour atteindre l'objectif de 21% d'électricité d'origine renouvelable fixé par la directive européenne. Entre autres, celui-ci préconise une augmentation de la puissance cumulée des installations de production d'électricité à partir de biomasse de 200 à 600 MWe. Le respect de ces exigences implique un effort considérable dans le développement et l'amélioration des technologies de production d'électricité à partir de biomasse.

I.2.2.c *Le potentiel biomasse*

Contrairement aux autres énergies renouvelables, la biomasse jouit d'une disponibilité importante. Là où les énergies éolienne, hydraulique, solaire ou géothermique sont limitées par des contraintes liées au milieu environnant, la biomasse est une alternative plus souple.

La ressource en biomasse pour la production d'énergie est très diversifiée. Elle peut provenir :

- de cultures dédiées à une utilisation énergétique ;
- de sous-produits de l'industrie du bois (déchets et sciures) et des bois de rebut ;
- de sous-produits de l'industrie agricole (paille de blé, balle de riz, tiges de coton...).

L'importance et la nature du gisement dépendent de la région d'exploitation. Dans les pays tropicaux, la biomasse utilisée est en général issue de plantations énergétiques (Eucalyptus cultivé en taillis à courte rotation (5 à 8 ans)) ou des déchets agricoles. Le Brésil a par exemple développé une industrie de fabrication d'éthanol à partir de la canne à sucre, utilisé à l'échelle nationale dans les moteurs à essence.

En Europe, même si le colza est parfois cultivé pour la production d'huiles de substitution aux produits pétroliers, le gisement le plus traditionnel reste le bois et ses dérivés. En France, il représente 90% de la biomasse utilisée pour la production d'énergie. Le bois est utilisé sous diverses formes, des traditionnelles bûches jusqu'aux sciures, en passant par les granulés ou les plaquettes forestières (issues du déchiquetage du bois), qui sont d'un usage plus pratique grâce à leur conditionnement. Les déchets de bois durs (chêne, hêtre) et résineux (pin, épicéa) constituent le gisement principal.

L'estimation du potentiel de ressource mobilisable est primordiale pour avoir une vision claire des possibilités de développement de la biomasse énergie. Une extension importante de l'utilisation énergétique de la biomasse se heurterait rapidement à des problèmes de coût, de disponibilité et de compétition avec les autres filières.

Dans le cadre du projet ULCOS, qui vise à développer l'utilisation du charbon de bois en substitution au coke dans l'industrie sidérurgique, l'entreprise BTG ("*Biomass Technology Group*"), basée aux Pays-Bas, a réalisé une étude sur le potentiel mondial en résidus agricoles et déchets de bois [10]. Ils ont répertorié pas moins de 455 Mtep de résidus agricoles et 225 Mtep de déchets de bois utilisables à des fins énergétiques (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Potentiel annuel mondial en 2005 en déchets de bois et en déchets agricoles pour la production d'énergie [10]

déchets de bois	225 Mtep
déchets agricoles	455 Mtep
paille (blé, riz, orge)	270 Mtep
tiges de coton	43 Mtep
bagasse	12 Mtep
balle de riz	8 Mtep
TOTAL	680 Mtep

Au niveau français, la consommation de bois et déchets de bois par la filière bois-énergie s'élève à 9,2 Mtep par an. L'ADEME a fait réaliser en 2002 une étude sur le potentiel des résidus générés par la récolte des bois d'œuvre et d'industrie [2]. Le potentiel énergétique de ces rémanents a été estimé à 7,3 Mtep supplémentaires (soient 17 milliers de tonnes de bois sec valorisables sous la forme de plaquettes forestières), ce qui offre quasiment la possibilité de doubler la consommation annuelle de la filière bois-énergie en France.

Le gisement pourrait être largement étendu si l'on considère que sur les 88 milliards de m³ de bois produits chaque année par croissance biologique, seuls 61 sont aujourd'hui prélevés [74]. Le potentiel énergétique annuel de ces 27 milliards de m³ non prélevés représente encore 7 Mtep.

D'autre part, l'ADEME a estimé en 2004 à 30 Mtep par an le potentiel supplémentaire de biomasse végétale mobilisable pour la production de biocarburants, de chaleur, d'électricité et d'hydrogène, mais aussi de bioproduits industriels ("chimie verte"). Ce chiffre a été donné dans l'hypothèse où les cultures énergétiques, les prélèvements forestiers et la valorisation des résidus agricoles seraient intensifiés au maximum.

I.2.3 Enjeux économiques et de développement

Les enjeux économiques de l'exploitation énergétique de la biomasse sont multiples. Tout d'abord, face aux fluctuations du prix du pétrole, la biomasse est amenée à devenir une source d'énergie alternative économiquement compétitive. D'autre part, l'intensification de la production énergétique à partir de biomasse contribue à une meilleure indépendance

énergétique des pays. Au niveau français par exemple, si la demande électrique est à 80% couverte par l'énergie nucléaire, le pays est en revanche totalement dépendant de l'extérieur pour l'approvisionnement en énergies fossiles. Le secteur des transports, qui représente une consommation annuelle de 60 Mtep, est particulièrement concerné.

L'utilisation du bois comme source d'énergie à grande échelle a également l'avantage de dynamiser l'économie locale. En effet, l'exploitation de la forêt, la collecte, le transport, le conditionnement et l'exploitation des installations de production sont créateurs d'emploi au niveau local. A dépense égale, l'énergie bois générerait 3 à 4 fois plus d'emplois que les énergies classiques (fioul, gaz, ou charbon). D'après le ministère des affaires sociales, du travail et de la solidarité, l'exploitation annuelle de 1000 mètres cubes de bois génère directement un emploi qualifié à temps complet.

Le *Sommet mondial sur le développement durable* à Johannesburg en 2002 a fait de la lutte contre la pauvreté une priorité. L'accès à l'énergie est une condition du développement, or deux milliards de personnes dans le monde en sont encore privées. La biomasse énergie constitue une opportunité de développement pour les pays du Sud, si l'on considère que la plus grande disponibilité de la biomasse se trouve justement dans les pays tropicaux. Les obligations en matière de réduction des gaz à effet de serre conduisent les pays industrialisés à développer l'usage des énergies renouvelables. L'accent est mis aujourd'hui sur la recherche, notamment dans le secteur de la biomasse. La maturité prochaine des technologies permettra d'envisager leur transfert vers les pays en développement, qui n'auraient pas eu les moyens de financer cette recherche.

I.2.4 Enjeux industriels : la gazéification

Le bois est depuis longtemps valorisé par combustion dans des chaudières au bois. Les technologies sont éprouvées et offrent de bons rendements mais sont limitées à une simple production de chaleur.

La gazéification transforme le bois en un gaz combustible, riche en hydrogène et en monoxyde de carbone (typiquement entre 15 et 30% de CO et H_2 pour la gazéification à l'air), avec un pouvoir calorifique inférieur de 4 à 6 $MJ.Nm^{-3}$ (le gaz naturel a un PCI de 36 $MJ.Nm^{-3}$). Ce gaz pauvre peut être valorisé dans différents types d'applications. L'utilisation la plus courante est le couplage avec un moteur à gaz pour la cogénération d'électricité et de chaleur. D'autres technologies (moteurs ou turbines à vapeur) existent pour produire de

l'électricité à partir du bois, mais pour des installations de puissance moyenne (< 10 MWe) les rendements électriques sont bien inférieurs à ceux des moteurs à gaz (13% pour un moteur à vapeur, 20-25% pour un moteur à gaz couplé à une installation de gazéification).

En réalité, la gazéification présente des possibilités beaucoup plus larges que la combustion dans une chaudière, puisqu'elle permet la transformation du bois en un vecteur énergétique : le *gaz de synthèse*. Ce dernier présente de multiples possibilités de valorisation intéressantes comme le moteur ou la turbine à gaz, la pile à combustible ou encore la synthèse de carburant liquide par réaction Fischer-Tropsch. Le choix du type de procédé et la conduite de la réaction de gazéification sont orientés différemment selon les exigences de l'installation de valorisation en aval (composition, traitement, température du gaz de synthèse,...).

I.2.4.a Production d'électricité décentralisée

La principale application de la gazéification concerne la cogénération d'électricité et de chaleur grâce à un couplage avec un moteur à gaz ou une turbine à gaz.

▪ Moteur à gaz (MAG)

Il s'agit d'un moteur à allumage commandé fonctionnant à l'origine avec de l'essence ou du gaz naturel. Il doit donc être modifié pour pouvoir recevoir le gaz pauvre issu de la gazéification, dont le pouvoir calorifique est dix fois plus faible que celui de l'essence ou du gaz naturel. De plus, le gaz de synthèse est très dilué et ne nécessite pas les mêmes rapports stoechiométriques avec l'air.

Les rendements électriques rapportés sur différentes installations de gazéification couplées à un moteur à gaz sont compris entre 15 et 25% [59] ; à noter que le rendement de ce type de moteurs est de 30 à 40% avec du gaz naturel.

Les moteurs de type "*dualfuel*", qui acceptent comme combustible un mélange de diesel et d'un autre carburant, permettent également de valoriser le gaz de synthèse. Cette alternative est intéressante car le diesel vient suppléer aux éventuelles carences de qualité du gaz de synthèse.

▪ Turbine à gaz (TAG)

Une turbine à gaz est constituée d'un compresseur (pour amener l'air à haute pression), d'une chambre de combustion à haute pression (dans laquelle la combustion du mélange produit des

fumées à haute température) et enfin d'une turbine qui entraîne un générateur. L'alimentation en combustible se fait sous pression (10-20 bar) dans la chambre de combustion.

Les TAG, qui fonctionnent habituellement au gaz naturel, acceptent une grande variété de gaz combustibles, dont le gaz de synthèse. Le rendement électrique d'une TAG varie entre 25 et 30% mais il chute rapidement hors des conditions de fonctionnement optimales en termes de puissance et de qualité du gaz combustible.

Le choix entre moteur à gaz et turbine à gaz à la sortie d'une installation de gazéification est essentiellement guidé par les caractéristiques de l'installation. La puissance des moteurs est très variable (de 100 kWe à quelques MWe) alors que les turbines ont en général une puissance supérieure à 5 MWe, et nécessitent un gaz combustible sous haute pression. Les moteurs sont en règle générale moins exigeants que les turbines sur la qualité du gaz.

La turbine à gaz peut être associée à une turbine à vapeur dans un cycle combiné de type IGCC ("*Integrated Gasification Combined Cycle*"). Le gaz de synthèse est d'abord brûlé dans la turbine à gaz. Les fumées détendues sont ensuite conduites vers un échangeur qui permet de produire de la vapeur pour alimenter la turbine à vapeur. Le surplus d'électricité produit par la turbine à vapeur permet de maximiser le rendement électrique. A notre connaissance aujourd'hui, la seule installation de ce type à avoir accumulé plusieurs milliers d'heures de fonctionnement est celle de Värnamo en Suède (avec un rendement électrique de 35%).

I.2.4.b Pile à combustible

La production d'hydrogène en vue d'une utilisation dans une pile à combustible (PAC) est devenue un enjeu majeur de la gazéification. La problématique actuelle concernant les PAC réside dans le moyen de production du combustible (en général de l'hydrogène). Jusqu'à présent, l'hydrogène était obtenu par reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau, un procédé coûteux, aussi bien d'un point de vue économique qu'énergétique. Le gaz de synthèse issu de la gazéification, riche en hydrogène, constitue un nouveau combustible intéressant pour les PAC.

Une PAC permet la production d'électricité à partir de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau à l'intérieur de modules formés d'une anode, une cathode et un électrolyte (Figure I-4). La réaction étant fortement exothermique, la production d'électricité s'accompagne d'une production de chaleur.

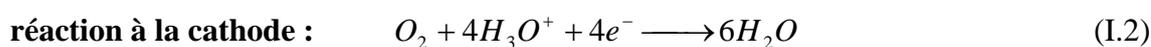
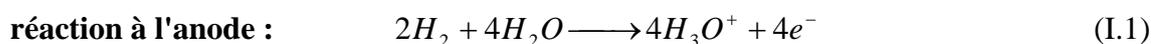
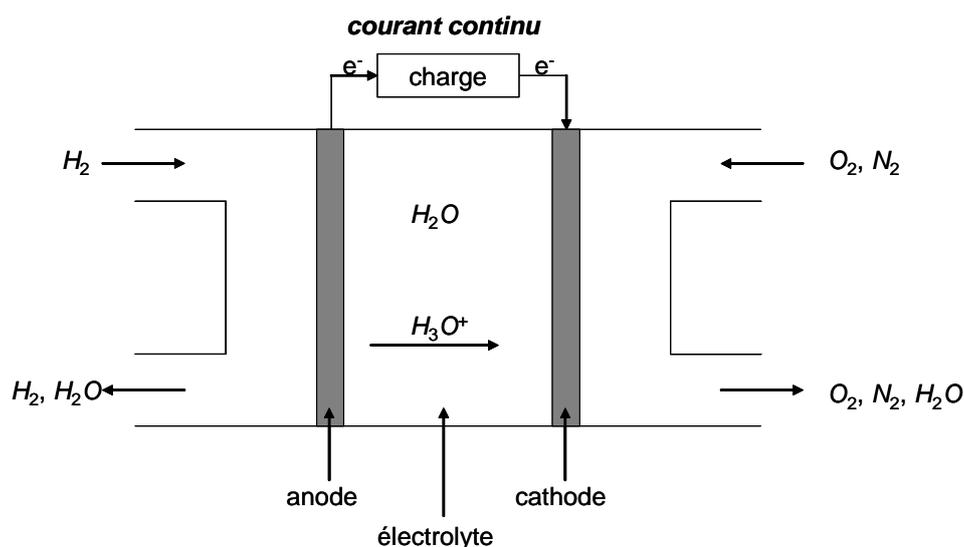


Figure I-4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à électrolyte acide

La pile à combustible offre de meilleurs rendements que les moteurs ou les turbines à gaz, car la production d'électricité n'étant pas issue d'une réaction de combustion, le rendement n'est pas limité par le rendement de Carnot. On peut atteindre des rendements électriques de 60% en utilisant comme combustible de l'hydrogène pur, ce qui représente un rendement électrique quasiment deux fois plus élevé que celui des moteurs ou des turbines à gaz, d'où l'intérêt grandissant que connaissent les piles à combustible. D'autre part, une pile étant constituée d'un empilement de modules ("*stacks*"), elle a l'avantage de ne souffrir d'aucun effet de taille sur les rendements : les installations de petite taille s'en trouvent donc favorisées. De plus, la pile à combustible ne provoque pas de rejets polluants (ni dioxyde de carbone, ni oxydes d'azote) car elle n'est pas basée sur une réaction de combustion.

De nombreux types de piles existent à l'heure actuelle, la plus éprouvée étant la pile à acide phosphorique (PAFC). Cependant, le monoxyde de carbone étant un poison pour un grand nombre de piles, les études de couplage de gazéificateurs avec une PAC s'orientent plutôt vers la pile à oxydes solides (SOFC), pour laquelle le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse est également un combustible.

Dans les cinq dernières années, de nombreux projets de recherche avec pour objectif le couplage d'un gazéificateur avec une PAC ont vu le jour. Cependant, le problème essentiel est le

manque de maturité de chacune des deux technologies. La technologie SOFC est beaucoup moins éprouvée que la pile PAFC, qui a été plus largement développée jusqu'à maintenant. Du côté des procédés de gazéification, on éprouve encore des difficultés à produire un gaz de suffisamment bonne qualité en termes de concentration en hydrogène.

I.2.4.c Synthèse de biocarburants

La synthèse d'un combustible liquide utilisable dans les transports peut être envisagée en mettant en œuvre la réaction dite de *Fischer-Tropsch* [80] :



Il s'agit d'une réaction catalysée permettant la formation d'hydrocarbures linéaires. La chaîne carbonée croît progressivement par insertion de groupes $-CH_2$. La nature et la longueur de chaîne de ces hydrocarbures dépendent du catalyseur utilisé (en général à base de Fer ou de Cobalt).

Jusqu'à présent, la synthèse de carburants liquides était réalisée à partir de gaz naturel reformé à la vapeur d'eau. L'utilisation du gaz de synthèse comme réactif pour la réaction Fischer-Tropsch est un enjeu de taille pour l'industrie pétrolière et les constructeurs automobiles, puisqu'elle permet la production d'un biocarburant liquide en substitution aux carburants fossiles. En effet, la directive européenne 2003/30/CE préconise la mise sur le marché d'ici 2010 d'une part de 5,75% de biocarburants par rapport à la quantité totale de carburant utilisé pour les transports.

La filière BTL ("*Biomass To Liquid*") connaît donc un intérêt grandissant, comme en témoigne le fort développement d'unités de synthèse de carburants par Fischer-Tropsch. Le procédé, mis au point en 1923 par les allemands Franz Fischer et Hans Tropsch, a été largement utilisé dans le passé pour faire face à des difficultés d'approvisionnement en pétrole, notamment par l'Allemagne pendant la seconde guerre mondiale et par l'Afrique du Sud pour compenser les effets de l'embargo durant l'Apartheid. Dans les deux cas, le gaz de synthèse était généré à partir de charbon minéral.

I.3 Les procédés de gazéification

I.3.1 Historique de la gazéification

Les premiers gazogènes ont vu le jour au XIX^{ème} siècle, avec la production de "gaz de ville" utilisé pour l'éclairage urbain à partir de charbon minéral. Il faut attendre 1921 pour voir apparaître le premier gazogène au bois développé par le français Georges Imbert [113]. En 1923, il réussit à adapter un gazogène à bois sur un véhicule. Plus tard, lors de la pénurie de pétrole frappant l'Europe durant la seconde guerre mondiale, les voitures et camions à gazogène (Figure I-5) seront développées à plusieurs centaines de milliers d'exemplaires principalement en France et en Allemagne. Il s'agit alors de gazogènes de petite taille mais avec de très mauvais rendements. L'engouement pour les voitures à gazogène s'estompe ensuite avec le retour du pétrole abondant et bon marché. En Europe, il faudra attendre la prise de conscience des problèmes de changement climatique pour voir réapparaître l'intérêt pour la filière gazéification.

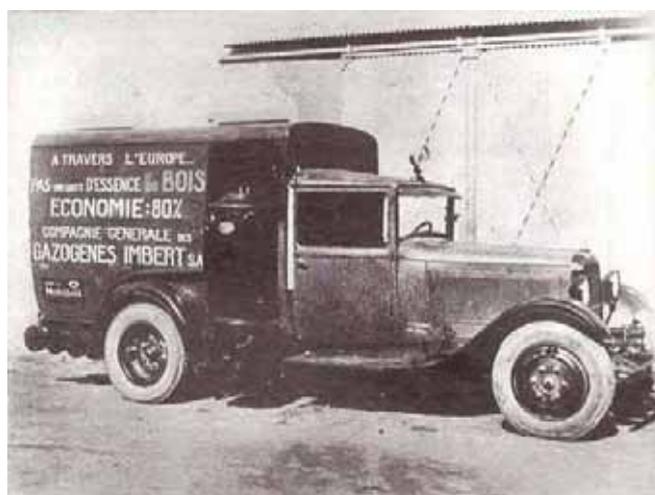


Figure I-5 : Voiture à gazogène développée par Georges Imbert [113]

Les pays européens n'ont pas été les seuls à développer la gazéification de biomasse. Pendant la seconde guerre mondiale, plus de 100000 voitures à gazogènes circulaient en Asie. La fin de la pénurie de pétrole et les problèmes liés aux goudrons ont amené les pays asiatiques à délaisser la gazéification. Seule la Chine a continué l'exploitation des gazogènes pour la production d'électricité et de chaleur, principalement en utilisant comme combustible les

déchets de culture du riz (balle de riz). En 1990, on comptait 150 gazogènes à balle de riz à travers la Chine [59]. La filière a connu un regain d'intérêt avec les crises pétrolières, en particulier en Inde, où de petites unités de gazéification sont aujourd'hui commercialisées.

I.3.2 Puissances installées

Une enquête mondiale sur la gazéification menée pour le DOE ("*Department Of Energy*") américain [102] faisait état en 2004 d'une puissance installée de 45 GWth de gaz de synthèse, répartie sur 117 installations avec un total de 385 gazéifieurs (toutes tailles et tous combustibles confondus). Les projets en cours annoncent la mise en place de 38 nouvelles installations (66 gazéifieurs) entre 2005 et 2010. Ces installations supplémentaires devraient permettre une augmentation de 56% de la puissance installée actuelle, soit une projection de la capacité totale en 2010 de 70 GWth de gaz de synthèse (voir Figure I-6).

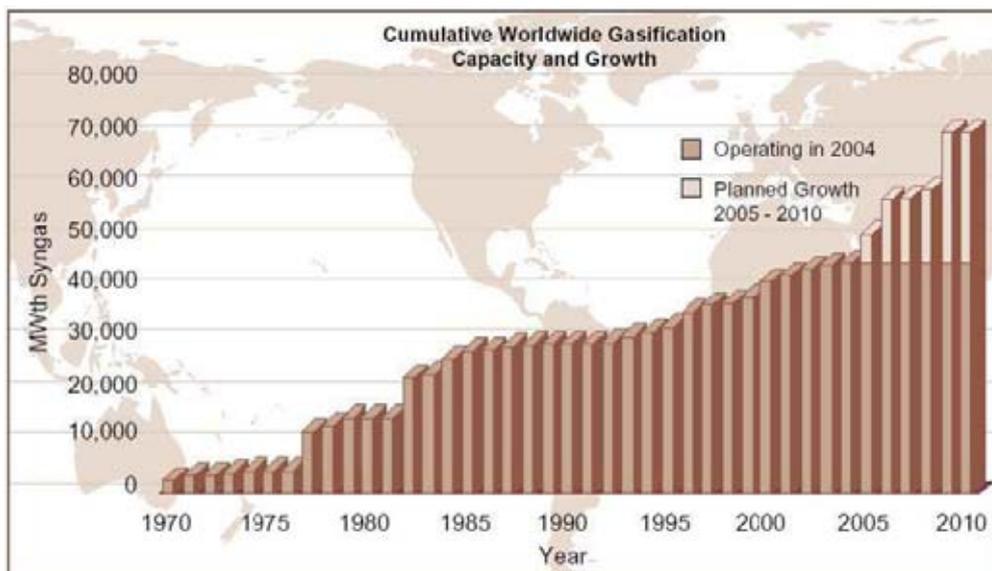


Figure I-6 : Evolution de la capacité mondiale (MWth gaz de synthèse) des installations de gazéification entre 1970 et 2010 [102]

Les installations qui fonctionnent à l'heure actuelle en Afrique du Sud avec du charbon minéral pour la production de carburant de synthèse par Fischer-Tropsch (société SASOL) représentent à elles seules quasiment 30% de la capacité totale mondiale. L'Asie vient ensuite avec une puissance installée de plus de 20% de la capacité totale mondiale. Cependant, la moitié de la capacité totale mondiale est produite à partir de charbon minéral, la gazéification

à partir de biomasse ne comptant que pour 3%. Sur les 30 plus grosses unités commerciales au monde, aucune n'est alimentée par de la biomasse.

Une des voies de développement de la gazéification repose aujourd'hui sur la filière biomasse, compte tenu de l'épuisement des ressources fossiles et des problèmes liés au changement climatique. Si on considère le niveau actuel de la technologie, la démonstration industrielle de la gazéification de biomasse avec application électricité doit être achevée pour permettre à la technologie d'émerger.

La maturité de la technologie de gazéification de charbon minéral est incontestable. Cependant, son application à la biomasse pose de nombreux problèmes, parmi lesquels les taux importants de goudrons produits lors de la phase de pyrolyse. La présence de ces goudrons dans le gaz de synthèse rend difficile sa valorisation dans des systèmes de production d'électricité, étant entendu que la condensation de ces goudrons intervient à l'intérieur même des systèmes de production d'électricité, en provoquant de graves dommages sur les installations.

Le niveau actuel de connaissances scientifiques sur les procédés et les solutions de traitement des gaz est insuffisant. Le verrou technologique essentiel réside dans la qualité du gaz de synthèse, principalement en raison de teneurs en goudrons, poussières et alcalins trop importants pour assurer la pérennisation et l'optimisation des installations.

Dans le domaine de l'élimination des goudrons en particulier, une réflexion est à mener en parallèle avec le développement des solutions de traitement des gaz sur la conception des procédés pour minimiser la production des goudrons. Les procédés de gazéification étagés devrait offrir des perspectives intéressantes. Des travaux sur le craquage thermique ou catalytique des goudrons restent également prioritaires.

I.3.3 Mécanismes mis en jeu

La gazéification de biomasse peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu (Figure I-7), à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois.

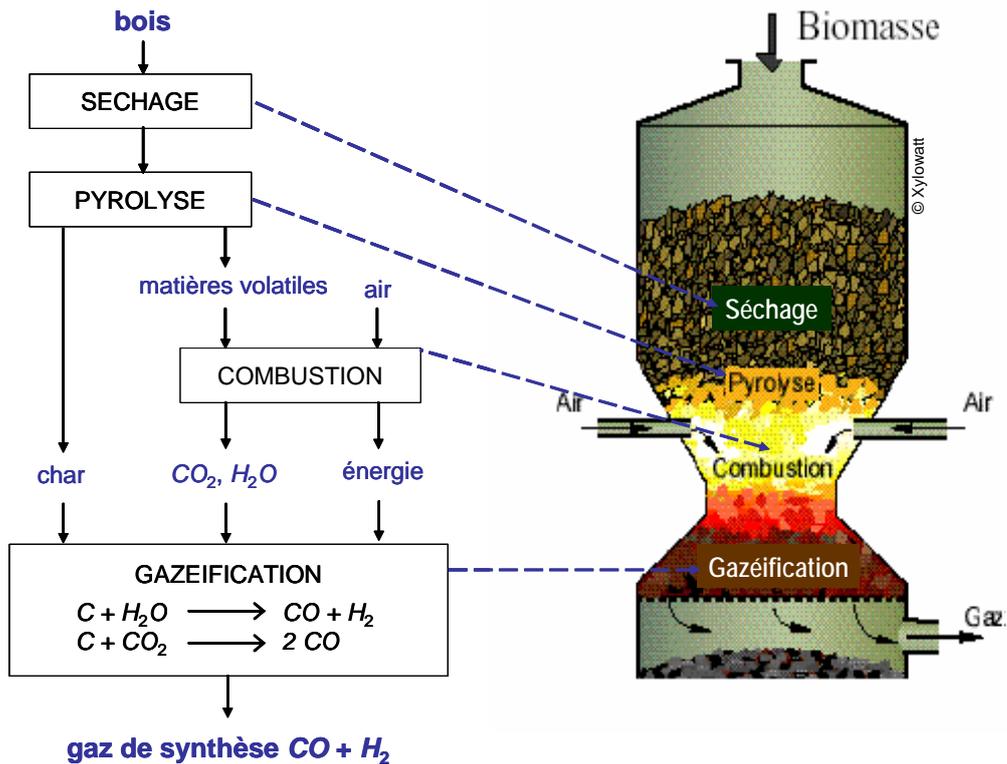


Figure I-7 : Mécanismes mis en jeu lors du processus de gazéification de biomasse

▪ Le séchage

Avant toute transformation thermique, la biomasse subit une phase de séchage durant laquelle l'humidité naturellement présente dans la biomasse (ou due à son stockage) est évacuée par évaporation. Cette phase endothermique se produit à une température inférieure à 200°C.

▪ La pyrolyse

Cette phase est encore appelée *carbonisation* ou *dévolatilisation*. Sous l'effet du chauffage entre 300 et 700°C, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents, puis sont évacuées. On aboutit ainsi à une matrice fortement carbonée et très poreuse : le char (ou charbon de bois).

Les matières volatiles regroupent des espèces gazeuses condensables (les goudrons) et incondensables. Le processus de formation des matières volatiles est très complexe. Si on exclut l'énergie nécessaire au chauffage, cette phase peut être considérée comme globalement athermique.

- **La combustion des matières volatiles (à l'oxygène)**

Les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'air. Leur combustion permet d'atteindre des hautes températures dans le réacteur.

- **La gazéification du char (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone)**

Cette phase est couramment appelée *réduction du char* par abus de langage. Elle se produit à haute température (800-1200°C) sous l'effet de gaz oxydants, qui sont en général la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone contenus dans les fumées de combustion des matières volatiles. Cette réaction endothermique nécessite un apport supplémentaire de chaleur pour maintenir une température suffisante. Celui-ci est en général fourni par un excès d'air permettant la combustion d'une partie du carbone du char. La gazéification du char produit un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans des proportions variables.

I.3.4 Les grands types de procédés

Il existe deux grands types de procédés de gazéification : les procédés à lit fixe et les procédés à lit fluidisé. Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que la taille de l'installation, le combustible utilisé, l'usage du gaz produit ou parfois la maturité des technologies [20,59].

I.3.4.a Procédés à lit fixe

Les procédés à lit fixe sont en général de construction simple et robuste. Dans ces procédés, le combustible (biomasse) forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement.

Différentes conceptions de réacteurs en lit fixe existent :

- **Les procédés à contre-courant ou "updraft" (Figure I-8)**

Dans les procédés à contre-courant, l'alimentation en biomasse se fait en partie haute tandis que l'air est introduit par le bas. Les procédés à contre-courant ont l'avantage d'accepter des biomasses avec un taux d'humidité important. Par contre, le gaz produit est fortement chargé en goudrons formés lors de la phase de pyrolyse. En effet, ceux-ci ne traversant pas de zone chaude avant d'être évacués, il n'y a pas de possibilité de craquage thermique de ces goudrons. Leur concentration importante dans le gaz produit rend les procédés à contre-courant inadaptés à la production d'électricité.

- **Les procédés à co-courant ou "downdraft" (Figure I-9)**

Dans les procédés à co-courant, la biomasse et l'air sont tous deux introduits en partie haute du réacteur. La zone d'injection de l'air présente en général une restriction de diamètre pour permettre de créer un espace vide favorable à l'oxydation des matières volatiles (Figure I-9).

Dans un tel procédé, le gaz produit traverse la zone d'oxydation à haute température avant d'être évacué ; cette dernière favorise le craquage thermique des goudrons. La teneur en goudrons du gaz produit est donc beaucoup plus faible que dans le cas d'un procédé à contre-courant.

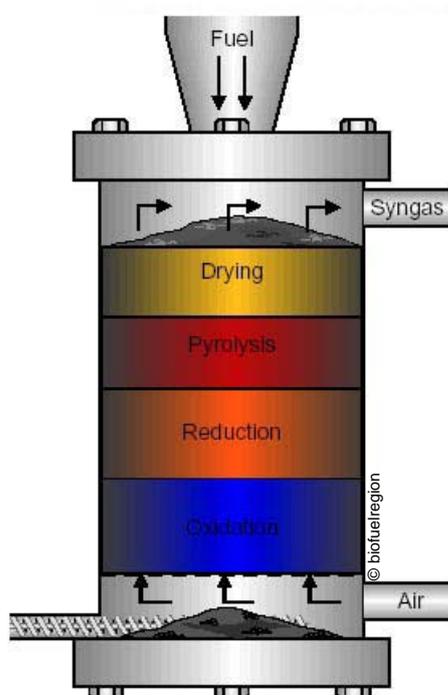


Figure I-8 : Principe d'un gazéifieur à contre-courant

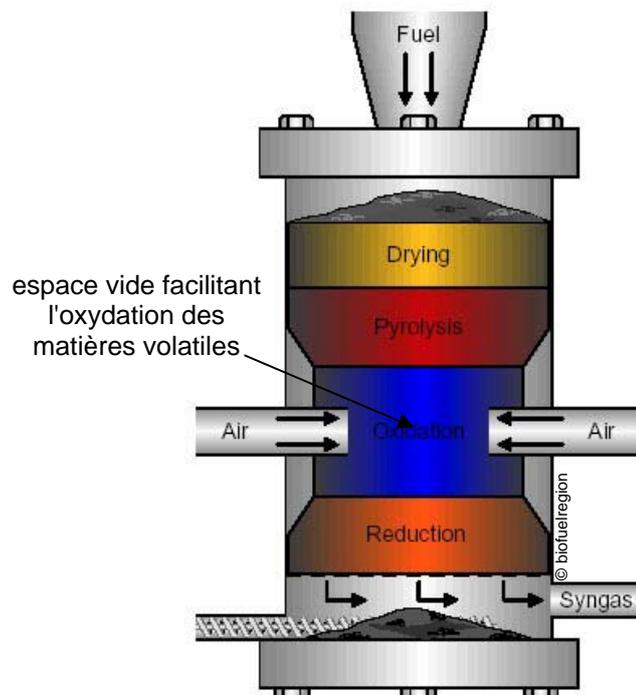


Figure I-9 : Principe d'un gazéifieur à co-courant

- **Les procédés étagés**

Le principe du réacteur étagé dérive de celui du gazéifieur à co-courant, mais contrairement à ce dernier, les deux étapes principales de pyrolyse et gazéification du char sont réalisées dans deux réacteurs distincts. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse (par exemple une vis) dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolysée à une température maîtrisée. Les matières volatiles produites sont entraînées vers une zone d'oxydation où un apport d'air permet leur

combustion. Les gaz chauds obtenus (vapeur d'eau et dioxyde de carbone entre 900 et 1000°C) sont injectés dans le second réacteur où le char produit lors de la pyrolyse forme un lit fixe prêt à être gazéifié. Ce type de réacteur a l'avantage de permettre une conduite optimale des deux étapes, qui peuvent être contrôlées séparément.

I.3.4.b Procédés à lit fluidisé

Dans un procédé à lit fluidisé, les particules sont en "suspension" dans le réacteur. Cela favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et le solide. Les conditions opératoires sont bien maîtrisées et les vitesses de réaction beaucoup plus importantes que dans les procédés à lit fixe. Cependant, la fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petite taille (2 à 5 mm), ce qui nécessite généralement un broyage préalable de la biomasse. D'autre part, le gaz produit est fortement chargé en particules, exigeant la mise en œuvre de traitements avant sa valorisation.

Dans ce type de réacteur, les différents mécanismes de séchage, pyrolyse, oxydation homogène et hétérogène ont lieu dans une seule et même zone du réacteur.

On répertorie trois types de lits fluidisés, classés en fonction de la vitesse de fluidisation :

- **Les procédés à lit fluidisé dense ou "*Bubbling Fluidised Bed*" (Figure I-10)**

La vitesse de fluidisation est relativement faible ($1-2 \text{ m.s}^{-1}$), pour permettre le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge. De plus, son fonctionnement est optimal si les particules sont de taille calibrée.

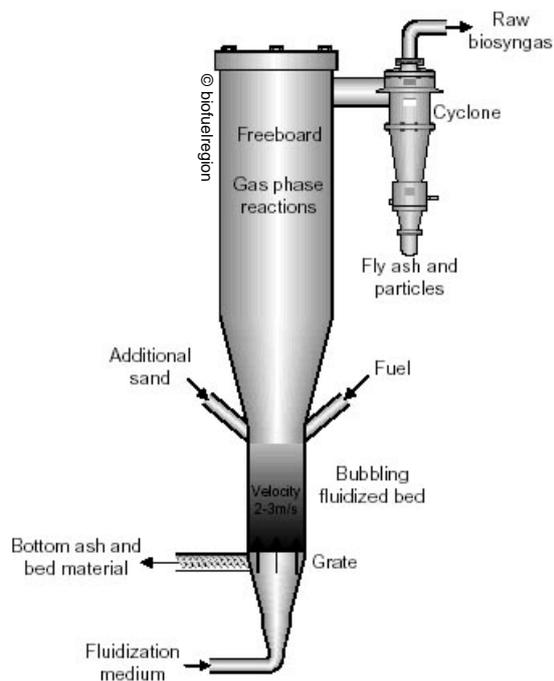


Figure I-10 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé dense

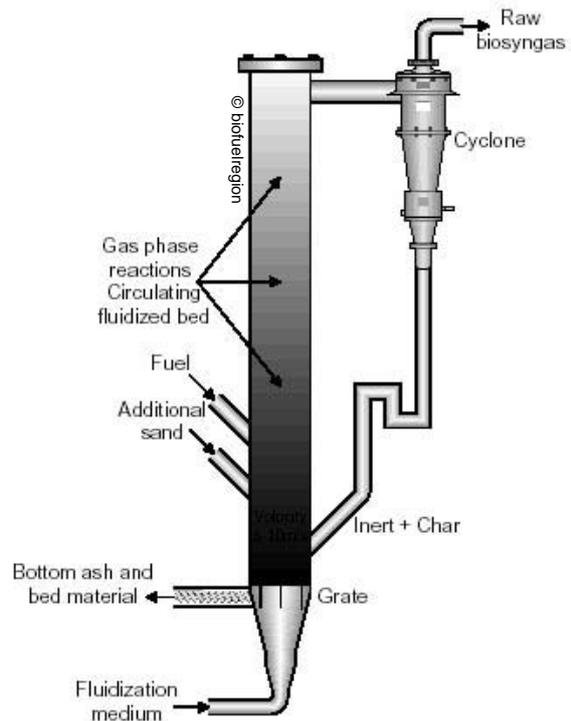


Figure I-11 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé circulant

- **Les procédés à lit fluidisé circulant ou "*Circulating Fluidised Bed*" (Figure I-11)**

La vitesse de fluidisation est plus élevée ($4-6 \text{ m.s}^{-1}$), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur. Un cyclone permet de séparer la phase solide, pour la faire ensuite recirculer dans le lit. La phase solide est donc continuellement en mouvement dans le réacteur.

Comparé au procédé à lit fluidisé dense, le procédé à lit fluidisé circulant dispose d'une plus grande tolérance vis-à-vis du combustible. La plupart des procédés développés actuellement à l'état de démonstration sont basés sur le principe du lit fluidisé circulant.

- **Les procédés à lit fluidisé entraîné**

La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à 6 m.s^{-1}) est telle que la vitesse des particules est proche de la vitesse des gaz. Le combustible est introduit sous forme pulvérulente. La réaction se fait à très haute température ($1200-1500^\circ\text{C}$), si bien que le gaz produit est très

propre (en termes de teneur en goudrons). Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas la conversion totale du solide.

D'autre part, la faible granulométrie du combustible implique des coûts de préparation importants et la complexité de la technologie la rend coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

▪ Procédés à lit fluidisé sous pression

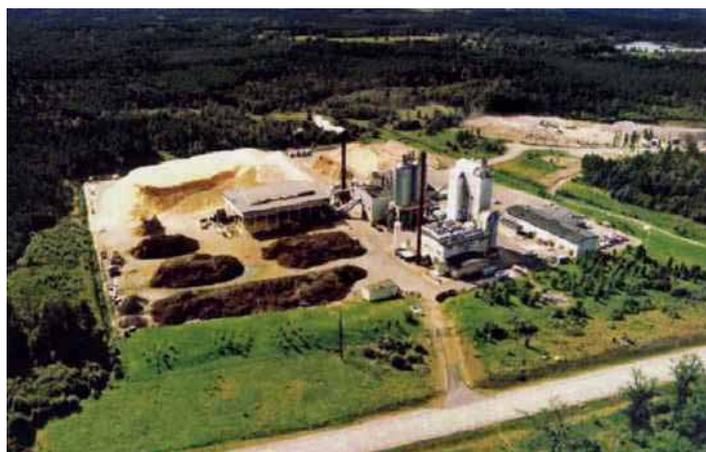
Dans les installations de grosse puissance (> 5 MWe) où le gaz de synthèse sera valorisé dans une turbine à gaz, les lits fluidisés sous pression permettent de produire un gaz de synthèse directement à la pression de la chambre de combustion de la turbine.

I.3.4.c Installations de référence

Quelques installations de démonstration reconnues sont présentées ci-après, selon les informations données dans [20,59].

▪ Värnamo (Suède)

L'installation de gazéification de Värnamo (Figure I-12) est une des premières installations de démonstration réussies. Construite en 1996, elle est basée sur le procédé "Bioflow" (Foster Wheeler). Il s'agit d'un lit fluidisé circulant sous pression (18 bars) couplé à un cycle combiné (installation de type IGCC). La température atteinte à l'intérieur du gazéifieur est de l'ordre de 950-1000°C ; l'agent oxydant est de l'air.



© Skydraft

Figure I-12 : Installation de Värnamo

La puissance en entrée est de 18 MWth ($4 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$) et la puissance électrique en sortie de 6 MWe (turbine à gaz de 4,2 MWe suivie d'une turbine à vapeur de 1,8 MWe). 9 MWth sont récupérés dans les fumées en sortie du cycle combiné. Différents combustibles ont été testés avec succès, en particulier des combustibles de faible densité (paille, sciure, écorces de bois) et des plaquettes forestières.

L'installation de Värnamo est la seule installation de démonstration de type IGCC avec un retour d'expérience important (plus de 3600 heures de fonctionnement). Elle a été arrêtée en 1999 pour des raisons financières mais va redémarrer prochainement dans le cadre d'un nouveau programme de recherche.

▪ **Güssing (Autriche)**

L'installation de Güssing, développée en 2000, repose sur le principe d'un lit fluidisé circulant fonctionnant à pression atmosphérique couplé à un moteur à gaz. La gazéification se fait sous vapeur d'eau.

La puissance en entrée est de 8 MWth (2 t.h⁻¹ de plaquettes forestières), avec une production électrique de 2 MWe et une production thermique de 4,5 MWth.

C'est une des installations de démonstration les plus éprouvées puisqu'elle totalise 11500 heures de fonctionnement. D'autres activités sont d'ailleurs en cours avec comme objectif le couplage du gazéifieur avec une pile à combustible de type SOFC de 10 kWe. Il est intéressant de préciser que cette installation alimente en chaleur et en électricité la ville de Güssing (4000 habitants).

▪ **Viking (Danemark)**

L'installation "*Viking Gasifier*" est présentée ci-après car son principe se rapproche du procédé étudié dans le cadre de ce travail. Il a été développé en 2002 par le "*Biomass Gasification Group*" de l'Université Technique du Danemark (DTU). Il s'agit d'un gazéifieur à deux étages : la pyrolyse est réalisée à 600°C dans un réacteur à vis, puis la gazéification s'opère dans un deuxième réacteur en lit fixe à 1100°C environ.



© Biomassekraftwerk Güssing

Figure I-13 : Installation de Güssing

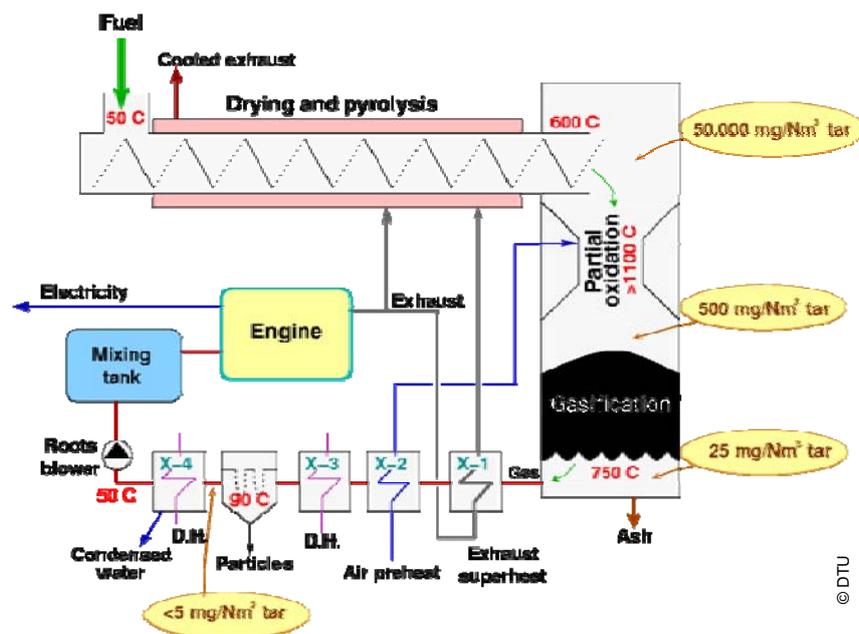


Figure I-14 : Principe du procédé étagé *Viking* (DTU)

Le *Viking Gasifier* est destiné à des travaux de recherche. La taille de l'installation est donc en relation avec l'échelle "pilote" : la puissance en entrée est de 70 kWth ($\sim 15 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de plaquettes forestières), le moteur à gaz fournit une puissance de 17 kWe et une puissance thermique de 40 kWth est récupérée.

C'est actuellement la seule installation pilote à deux étages ayant accumulé 2500 heures de fonctionnement couplé à un moteur. Les taux de goudrons faibles dans le gaz de synthèse sont encourageants pour le passage à l'échelle de démonstration.

I.3.5 Conclusion

Le choix d'un type de procédé est guidé par différents facteurs [20,59]. On peut citer :

- La puissance de l'installation : les procédés à lit fixe sont techniquement difficilement extrapolables au-dessus de 1 à 2 MW, tandis que la complexité des procédés à lit fluidisé implique une puissance supérieure à 5 MW pour une rentabilité acceptable.
- Le gisement de combustible : les procédés présentent des grandes différences de tolérance aux caractéristiques du combustible utilisé (taille, homogénéité, humidité...).

- L'application en aval : les exigences en termes de propreté du gaz (taux de goudrons ou poussières), température de sortie ou composition du gaz de synthèse varient en fonction des procédés.

Quel que soit le procédé de gazéification utilisé, la valorisation du gaz de synthèse à travers les applications développées au paragraphe I.2.4 n'est pas envisageable sans la mise en œuvre de traitements souvent lourds pour réduire les taux de poussières, goudrons et composés alcalins, afin de préserver et d'optimiser le fonctionnement de l'installation aval.

I.4 Positionnement de l'étude : le projet européen *Lift off*

Les présents travaux sont réalisés dans le cadre du projet européen *Lift off*, démarré en 2003 dans le cadre du 5^{ème} PCRDT (Programme Cadre de Recherche et Développement Technologique) et financé par l'Union Européenne.

I.4.1 Enjeux industriels

L'enjeu principal du projet *Lift off* est la construction à l'échéance 2007 d'une installation de démonstration industrielle de gazéification de biomasse d'une puissance de 2 MWth, avec comme objectif la cogénération d'électricité et de chaleur. L'électricité sera produite grâce au couplage avec un moteur à gaz, et la chaleur sera valorisée sur un réseau de chaleur existant, alimentant le village de Gjøl (400 habitants) au Danemark.

La problématique réside dans le fait qu'aucune technologie n'est éprouvée pour les installations de gazéification de biomasse de puissance comprise entre 1 et 5 MWth. En effet, le lit fluidisé n'est pas rentable en dessous de 5 MWth, tandis que la mise en œuvre des installations à lit fixe pour des puissances supérieures à 1 MWth rencontre des difficultés techniques. Pourtant, le changement d'échelle des réacteurs à lit fixe, qui permettrait de couvrir la plage de puissances allant de 1 à 5 MWth, est particulièrement intéressant pour des applications "électrification décentralisée", pour lesquelles la biomasse reste facilement mobilisable.

Cependant, ce changement d'échelle du lit fixe pose en particulier le problème du tassement des cendres dans le lit. En effet, le processus de gazéification du char entraîne une augmentation importante de la densité du lit en se rapprochant du bas du réacteur. Lorsque la taille du lit augmente, la perte de charge engendrée par ce tassement du lit devient trop

importante, et provoque d'autre part la formation de "passages préférentiels" pour les gaz au sein du lit (phénomène de "*channeling*"). Les gaz réactifs traversent alors le lit sans entrer en contact avec le char, limitant considérablement sa conversion. En pratique, afin de palier à ces difficultés, un déchargement est réalisé dès lors qu'une valeur seuil de perte de charge est atteinte. Mais les résidus solides alors extraits du procédé ne sont pas nécessairement entièrement convertis (carbone résiduel), ce qui diminue drastiquement le rendement du procédé.

Dans ce contexte, les procédés de gazéification étagés offrent des perspectives intéressantes pour le changement d'échelle des réacteurs à lit fixe. Dans de tels procédés, les phases de pyrolyse et de gazéification ont lieu dans deux réacteurs distincts. Ils permettent de limiter les difficultés techniques décrites ci-dessus grâce à un contrôle indépendant de chaque étape du procédé. Les essais réalisés sur le *Viking Gasifier* et sur le gazéifieur de 400 kWth développé par TK Energi ont montré que la technologie fonctionnait bien à petite échelle. Le projet *Lift off* permettra la mise en œuvre du procédé étagé sur une installation de taille industrielle (Figure I-15). La zone de gazéification, étudiée dans le cadre de ces travaux, est mise en évidence sur le schéma global de l'installation.

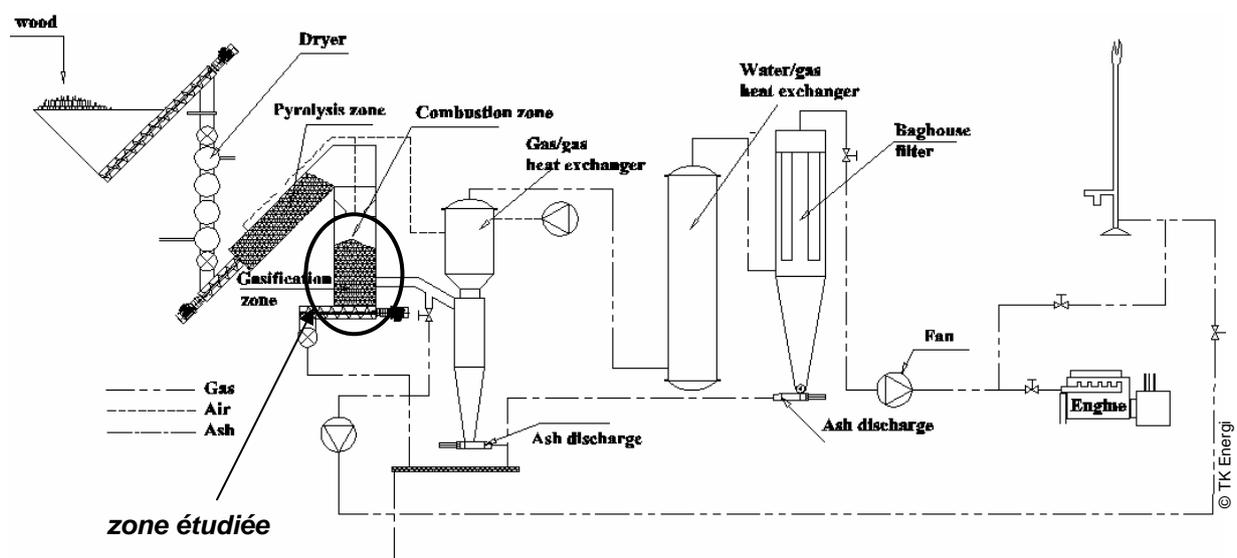


Figure I-15 : Schéma général de l'installation de démonstration du projet *Lift off*

I.4.2 Enjeux scientifiques

La réussite du changement d'échelle nécessite une phase de recherche pour aboutir à une meilleure compréhension du comportement du lit pendant la gazéification. En effet, le lit de particules de char est un milieu hétérogène (Figure I-16), tant au niveau des propriétés physiques de la phase solide (taux de carbone, densité) qu'au niveau des caractéristiques de la phase gaz (température, composition des gaz réactifs). Durant la gazéification, ce milieu complexe est le siège de nombreux phénomènes liés par de forts couplages : transferts de chaleur et de matière, réactions chimiques, évolutions morphologiques et mécaniques des solides.

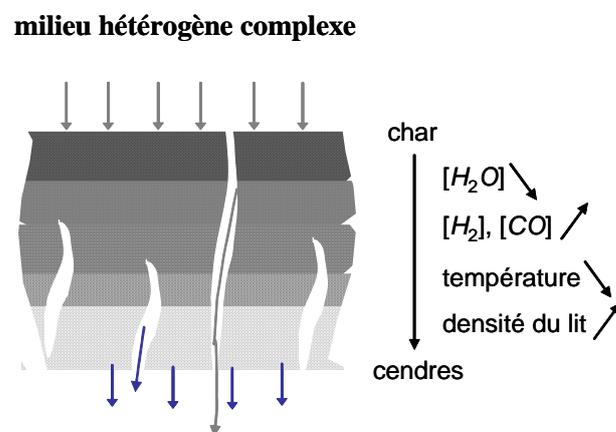


Figure I-16 : Le lit de char, un milieu hétérogène et complexe ; coupe verticale d'un lit fixe continu à co-courant en cours de gazéification

La compréhension du comportement d'un lit fixe de charbon de bois pendant la gazéification nécessite de considérer des études à deux échelles différentes (Figure I-17) :

- Une étude à l'échelle de la particule. Elle permet d'observer les couplages – au sein même d'une particule de char – entre cinétique chimique, transferts thermiques et massiques et évolutions morphologiques : la température au sein de la particule, ainsi que la composition des gaz réactifs et la densité de la particule ne sont pas uniformes. La compréhension du processus de conversion d'une particule isolée est indispensable pour appréhender le comportement d'un lit de particules au cours de la gazéification.
- Une étude à l'échelle du lit fixe. Elle permet de comprendre l'évolution morphologique du lit de particules (tassement, perte de charge, création de passages préférentiels). Cette dernière est primordiale, étant entendu que le comportement mécanique du lit a une influence considérable sur la gazéification.

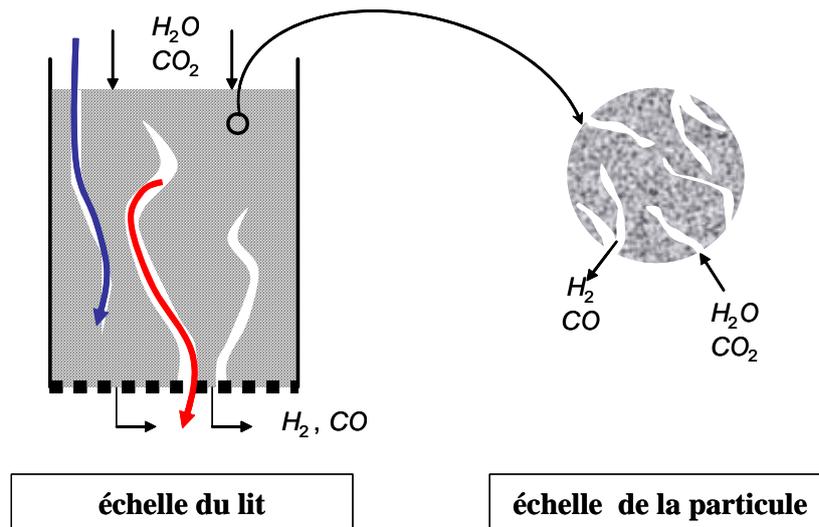


Figure I-17 : Schématisation des deux échelles du problème

Aujourd'hui, notre vision des problèmes rencontrés dans les procédés industriels s'arrête à des observations "macroscopiques", comme l'augmentation de la perte de charge à travers le lit, ou encore la diminution du taux de conversion des résidus solides. Une meilleure connaissance de la cause de ces problèmes est nécessaire pour pouvoir proposer des solutions technologiques permettant de débloquent les verrous actuels. Le couplage entre des expériences de gazéification à l'échelle du lit fixe et le développement d'un modèle numérique permettra de combler les carences actuelles. Ces dernières se situent principalement au niveau de :

- **L'identification des différentes zones réactives.**

Les principales réactions se produisant durant la phase de gazéification sont la gazéification à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone et la combustion du char avec l'oxygène résiduel. Tandis que la gazéification du char – endothermique – refroidit le lit, la combustion d'une partie du carbone du lit amène de l'énergie pour conserver une température suffisante. L'optimisation du processus de conversion nécessite l'identification des zones où se produisent ces différentes réactions, et la localisation des points froids ou chauds éventuels. Les expériences sur un réacteur de gazéification à lit fixe y contribueront grâce par exemple à l'observation des profils de température, de composition des gaz ou et de conversion au sein du lit.

- **La localisation des zones engendrant la perte de charge et la compréhension des mécanismes de tassement du lit.**

La perte de charge induite par le lit étant un paramètre de conduite essentiel, il est important de mieux comprendre les phénomènes à la source du tassement du lit. L'observation du profil de pression au sein du lit au cours des expériences de gazéification permettra notamment de constater si la perte de charge est créée sur une zone restreinte ou engendrée de manière continue.

Nous pensons que les résultats obtenus déboucheront sur des propositions nouvelles concernant la conception ou les modifications possibles des réacteurs existants pour améliorer leurs performances. Nous pourrions discuter de la pertinence de géométries plus élaborées qu'un cylindre vertical pour limiter les problèmes liés à la perte de charge. Une restriction de la section en bas du réacteur pourrait par exemple limiter la formation des passages préférentiels. Nous pourrions également envisager la possibilité d'injecter au sein du lit des gaz oxydants (vapeur d'eau ou air) pour réactiver la gazéification dans certaines zones. Les expérimentations auront en effet permis d'identifier au préalable les zones où le taux de conversion n'évolue plus. L'impact sur le rendement pourra être mis en évidence par le modèle numérique.

I.4.3 Délimitation de la thèse

La méthodologie mise en œuvre dans ce travail est un couplage entre expérimentation et modélisation aux deux échelles : particule de char et lit (Figure I-18). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration scientifique avec l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC), en charge de la partie modélisation (Fabrice GOLFIER), tandis que la partie expérimentation est réalisée par le CIRAD (Floriane MERMOUD et Jean-Philippe TAGUTCHOU). L'objectif final est le développement d'outils d'étude expérimentaux (réacteur pilote) et numériques (modèle de lit fixe). Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse est grisé sur la Figure I-18.

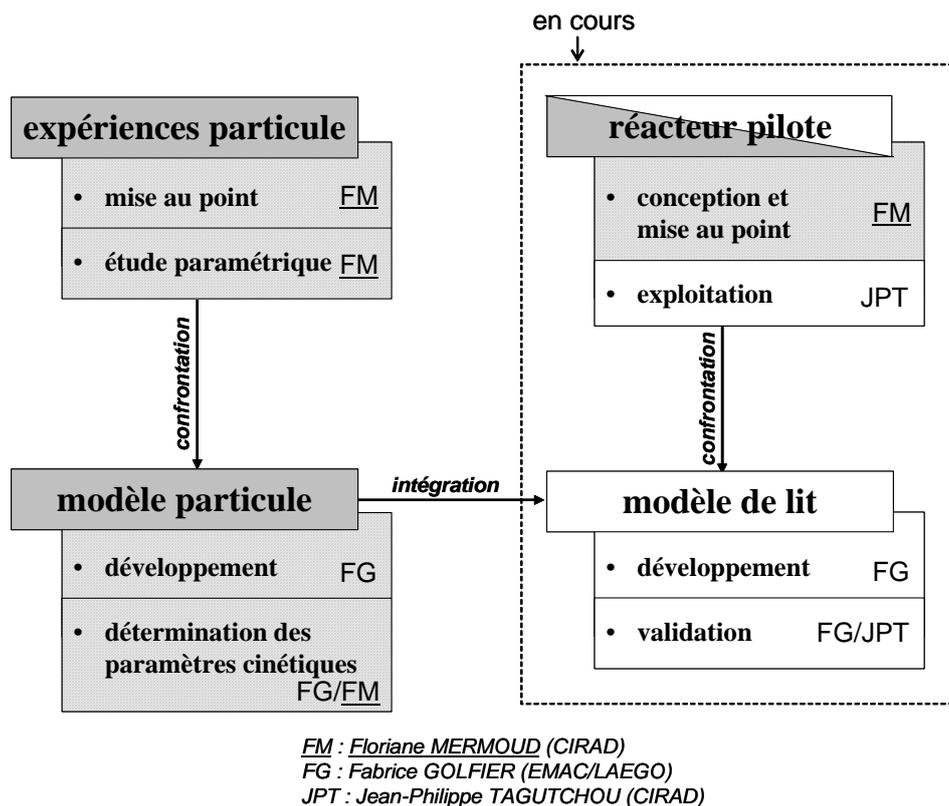


Figure I-18 : Méthodologie mise en œuvre ; en gris le travail réalisé dans le cadre de cette étude

Ce mémoire présente les expérimentations à l'échelle de la particule (réalisé sur un réacteur de type "macro-TG"), puis la confrontation de ces résultats avec le modèle numérique de particule. La conception du réacteur pilote en lit fixe et les essais de mise au point font partie intégrante de cette thèse. Ces essais constituent la transition avec la suite de cette étude, qui concerne la validation expérimentale du modèle de lit lui-même en cours de développement. Une étude expérimentale approfondie sur le réacteur pilote sera réalisée dans le cadre de la thèse de Jean-Philippe TAGUTCHOU au CIRAD et en collaboration avec l'EMAC.

I.5 Conclusion

Le développement de la biomasse énergie paraît aujourd'hui incontournable pour répondre aux enjeux environnementaux du long terme. Parmi les filières envisagées, la gazéification est considérée comme une voie prometteuse. D'une part elle procure de meilleurs rendements que les technologies classiques et d'autre part elle offre des applications multiples. En effet, le gaz produit, constitué en particulier de monoxyde de carbone et d'hydrogène, peut être utilisé :

- soit comme combustible pour les moteurs/turbines à gaz ou plus récemment pour les piles à combustible,
- soit comme gaz de synthèse pour la production de biocarburants grâce au procédé Fischer-Tropsch.

De nombreuses installations de gazéification existent de par le monde, avec une puissance totale installée de 45 GWth de gaz de synthèse. Cependant, le combustible utilisé est en majorité le charbon minéral (la biomasse représente seulement 3% de la puissance totale). L'application à la biomasse du procédé se heurte en effet à des verrous technologiques, en particulier liés aux taux de goudrons produits. Il en résulte un manque de démonstrations industrielles, qui bloque le développement de la filière à grande échelle.

Les installations de gazéification de puissance comprise entre 1 et 5 MWth sont bien adaptées à un usage local. La gamme de puissance est suffisamment importante pour permettre d'alimenter tout un quartier en électricité et en chaleur sans poser de gros problèmes pour l'approvisionnement en bois. Pourtant, à l'heure actuelle, aucune technologie n'a été développée pour cette gamme de puissance. En effet, les procédés à lit fixe s'appliquent mal au dessus de 1 MWth tandis que les procédés à lit fluidisé ne sont pas économiquement viables en dessous de 5 MWth.

L'objet de ces travaux est l'étude des phénomènes physico-chimiques mis en jeu pendant la gazéification de charbon de bois en lit fixe continu à co-courant. Nous avons adopté l'approche du procédé étagé : celui-ci permet de contrôler les deux étapes de pyrolyse et de gazéification, qui se déroulent dans deux réacteurs séparés. Nous espérons qu'une meilleure compréhension de ces phénomènes permettra de dépasser les verrous technologiques pour les installations de puissance supérieure à 1 MWth.

Nous avons retenu une approche à deux échelles : l'étude à l'échelle de la particule de char permet d'observer les phénomènes de cinétique chimique et de transferts au sein d'une

particule, tandis que l'étude à l'échelle du lit mettra en évidence les phénomènes mécaniques (en particulier l'importance de la perte de charge induite par le lit). Dans les deux cas, la méthodologie adoptée est un couplage entre expérimentation et modélisation. Notons que l'intégralité de l'étude représente les travaux de deux thèses consécutives. Ce mémoire rapporte la première partie des travaux, qui consiste en l'étude expérimentale à l'échelle de la particule, la comparaison des résultats avec ceux du modèle numérique de particule, et la réalisation et les premiers essais sur un réacteur pilote en lit fixe.

Chapitre II

**Thermochimie de la gazéification à la vapeur d'eau
d'une particule de charbon de bois :
étude bibliographique**

Chapitre II

Thermochimie de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule de charbon de bois : étude bibliographique

II.1 Introduction

Les procédés de gazéification de biomasse sont complexes, et nous manquons encore de recul sur les plans technique et scientifique. Chaque type de procédé a ses propres questionnements scientifiques : les contraintes mécaniques sont par exemple fondamentales lorsque l'on considère les réacteurs en lit fixe, alors que l'hydrodynamique joue quant à elle un rôle essentiel dans les réacteurs en lit fluidisé.

Cependant, à l'échelle de la particule, les phénomènes mis en jeu sont peu différents d'un procédé à l'autre, même s'ils sont plus ou moins influencés par les paramètres opératoires imposés par le procédé en question. Ainsi, nous proposons dans ce chapitre une étude bibliographique sur la gazéification d'une particule de charbon de bois à la vapeur d'eau. Cette réaction hétérogène met en jeu un résidu carboné – le charbon de bois – et un gaz réactif – la vapeur d'eau – selon un ensemble de mécanismes thermochimiques complexes.

La première partie de ce chapitre est consacrée au charbon de bois. Dans un premier temps, nous avons jugé intéressant de décrire brièvement la structure du bois pour permettre au lecteur de se familiariser avec ce matériau, aux propriétés hétérogènes et au comportement anisotropique. Dans un deuxième temps, nous présentons succinctement la réaction de pyrolyse, qui permet entre autres la production du charbon de bois. Nous insistons particulièrement sur le paramètre "vitesse de chauffe" et sur son action sur les propriétés du résidu carboné qui sera par la suite gazéifié.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la réaction de gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau est spécifiquement considérée. La chimie de la réaction et l'importance des

phénomènes de transferts sont abordées. L'influence des propriétés du charbon de bois, en particulier celle de la surface réactive, est soulignée. Nous verrons comment les conditions de pyrolyse influent sur la réactivité du char obtenu. Enfin, nous nous attarderons sur l'évolution de la morphologie du char au cours de la conversion.

II.2 Le charbon de bois

II.2.1 Le bois : un matériau hétérogène et anisotrope

Le bois est un matériau naturel et vivant : il est caractérisé par une très forte hétérogénéité de ses propriétés d'une essence à l'autre, d'un arbre à l'autre de la même essence, et également au sein d'un même arbre.

Le bois est constitué d'un ensemble de tissus cellulaires fibreux, organisés en une structure complexe résultant du mécanisme de croissance de l'arbre. Il garde les stigmates de sa période de croissance par une structure orientée, et l'agencement cellulaire apparaît différemment selon qu'on l'observe dans le plan transversal, radial ou tangentiel (Figure II-1). Les caractéristiques physiques et mécaniques du bois varient donc suivant ces directions, conférant au bois un caractère fortement anisotrope.

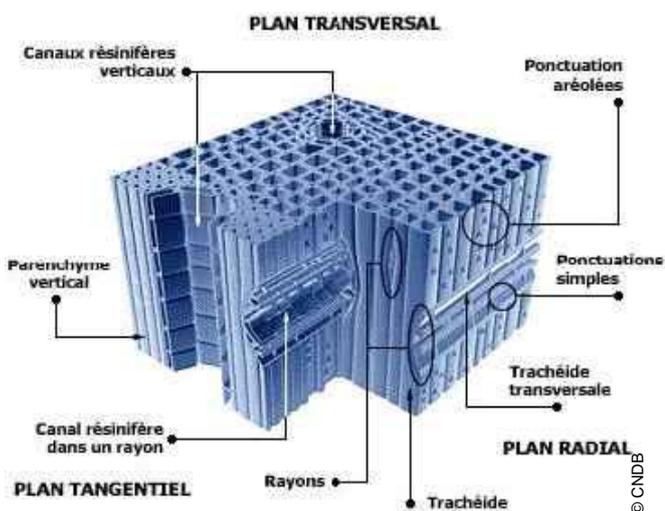


Figure II-1 : Structure microscopique du bois

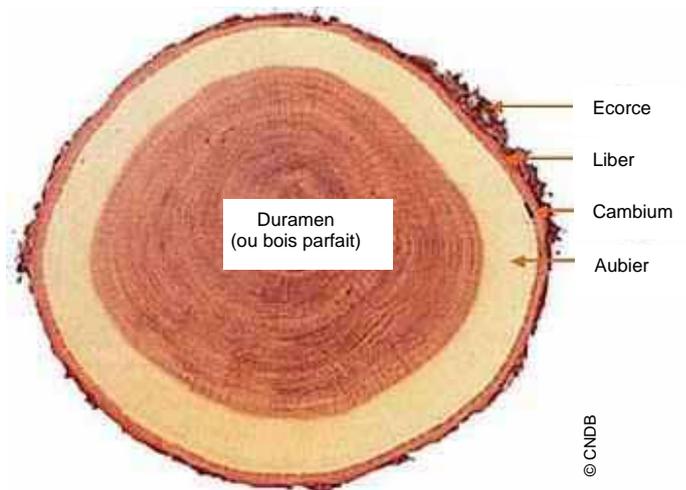


Figure II-2 : Coupe transversale d'un tronc de chêne

II.2.1.a Anatomie du bois

Rousset [91] a fait une description complète de l'anatomie d'un arbre. Le bois est essentiellement constitué : de vaisseaux, conduisant la sève pour nourrir les parties vivantes de l'arbre, et de fibres ligneuses, assurant sa résistance mécanique.

La majorité des éléments présents dans un tronc d'arbre sont morts. En observant la coupe d'un tronc de chêne (Figure II-2), on distingue différentes couches successives (de l'extérieur vers l'intérieur) :

- L'*écorce* et le *liber* ont un rôle de protection imperméable pour l'arbre.
- Le *cambium* est une couche de cellules vivantes assurant la division cellulaire.
- L'*aubier* est la partie vivante de l'arbre, dans laquelle circule la sève. Il se forme sous le cambium. La croissance de l'arbre se fait par extension progressive du diamètre du tronc. Les vaisseaux qui composent l'aubier cessent peu à peu d'alimenter le cœur de l'arbre au fur et à mesure de sa croissance, transformant le cœur de l'arbre en partie "morte".
- Le *bois parfait* ou *duramen*, qui constitue le cœur du tronc, est le résultat de cette transformation. C'est la partie de l'arbre que l'on valorise lors de son abattage.

II.2.1.b Composition du bois

▪ Composition élémentaire

Le bois sec est principalement composé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Il présente également un faible taux de matières minérales qui constituent les cendres. Les proportions des différents composés sont variables d'une essence à l'autre. Le Tableau II-1 rapporte des valeurs de la composition élémentaire moyenne des bois feuillus et résineux.

Tableau II-1 : Composition élémentaire du bois sec [31]

	Fraction massique sur sec (%)	
<i>C</i>	50,9	(± 2,0)
<i>H</i>	6,1	(± 0,4)
<i>O</i>	42,6	(± 2,6)
<i>N</i>	0,37	(± 0,43)
cendres	2,5	(± 4,4)

La forte teneur en oxygène du bois entraîne une diminution de son pouvoir calorifique par rapport à celui des combustibles fossiles. Le bois contient très peu d'azote et seulement des traces de soufre (au contraire des combustibles fossiles). Sa teneur en cendres est faible en comparaison à celle des autres biomasses et des charbons minéraux : le taux de cendres des déchets agricoles s'étale entre 10 et 15% [31], celui des charbons minéraux peut atteindre 20% [33,114,116]. La composition des cendres du bois varie également en fonction de l'essence, mais les principaux constituants restent le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium.

▪ Teneur en eau ou humidité

Avant séchage, le bois peut contenir jusqu'à 50% d'eau. Après séchage naturel, il conserve une humidité comprise entre 10 et 20% suivant les conditions de stockage. En effet, les propriétés hygroscopiques du bois le rendent très sensible à la température et à l'hygrométrie ambiante.

▪ Constituants

Rousset [91] a décrit précisément la structure des trois polymères principaux composant le bois. Il s'agit de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, qui sont étroitement liées.

La *cellulose*, qui constitue la paroi des cellules, est le composé majeur du bois : elle représente 40 à 50% de sa masse totale. C'est un polymère de glucose (polysaccharide) de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle est formée d'une longue chaîne dont le degré de polymérisation peut atteindre 3000 pour le bois. La chaîne, dont le motif répétitif est la cellobiose (Figure II-3), a une structure linéaire qui confère au bois son caractère fibreux.

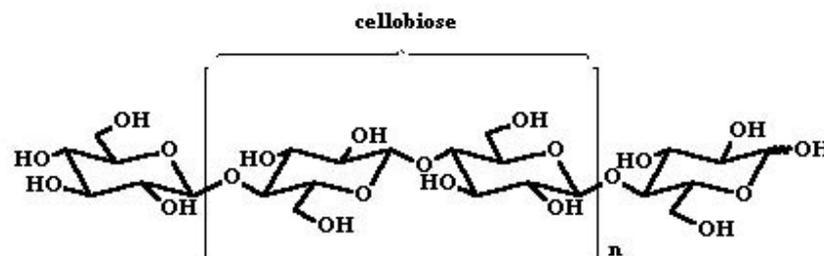


Figure II-3 : Structure de la cellulose

Les *hémicelluloses* comptent pour 15 à 25% dans la masse totale du bois. Ce sont également des polysaccharides, mais de structure plus complexe que la cellulose. Les polymères sont formés de différents types de monomères et leur composition est variable en fonction des espèces. Les chaînes sont moins longues que celles de la cellulose (avec un degré de polymérisation inférieur à 200) mais sont par contre davantage ramifiées. Lors de la pyrolyse, les hémicelluloses sont les premières à être dégradées : elles présentent une très forte instabilité thermique.

La *lignine*, qui constitue la matrice rigide du bois, représente 20 à 30% de sa masse totale. Elle résulte de la polymérisation de trois alcools phénoliques (Figure II-4) et présente une masse moléculaire élevée. La structure de la lignine est complexe et encore mal connue à ce jour, en raison de la difficulté à l'isoler des autres composés du bois sans la dégrader. C'est le composé le plus stable thermiquement.

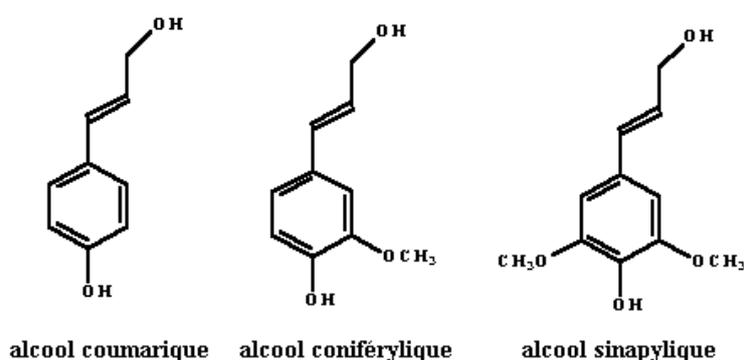


Figure II-4 : Principaux constituants de la lignine

II.2.1.c Propriétés du bois

▪ Pouvoir calorifique

Bien que la littérature propose différentes valeurs, le pouvoir calorifique inférieur du bois sec varie peu d'une essence à une autre. Dans le cadre des statistiques réalisées sur le bois-énergie en France, le ministère de l'industrie [74] retient la valeur moyenne de 18000 kJ.kg⁻¹ pour un bois sec.

▪ Masse volumique

La masse volumique peut varier de manière importante d'une essence à l'autre : on relève des valeurs de 500 kg.m^{-3} pour un bois tendre comme le pin et de 800 kg.m^{-3} pour un bois dur comme le chêne. La masse volumique du bois dépend également beaucoup de son humidité et de sa granulométrie : pour une même essence, la masse volumique passe du simple au double selon que le bois est sous forme de sciure, de plaquettes forestières ou de rondins.

▪ Conductivité thermique

Le bois est un mauvais conducteur de la chaleur à cause de sa forte porosité : sa conductivité thermique dans le sens des fibres varie entre 0,15 et $0,30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les essences courantes ($\sim 50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'acier) et augmente légèrement avec son humidité. La structure fibreuse du bois lui confère des propriétés fortement anisotropes : la conductivité thermique est jusqu'à 2,5 fois plus importante dans le sens des fibres que dans le sens perpendiculaire aux fibres.

II.2.2 La pyrolyse

La *pyrolyse* du bois est une dégradation thermique qui se déroule en l'absence d'oxygène : elle produit notamment le charbon de bois. La pyrolyse constitue la première étape de toute transformation thermochimique, elle conditionne donc le déroulement des réactions suivantes. La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des conditions de pyrolyse.

II.2.2.a Mécanismes mis en jeu

Le chauffage à une température modérée et sous une atmosphère inerte d'un solide carboné (comme le bois) provoque différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température. L'évolution typique de la masse d'un échantillon lors d'une pyrolyse lente réalisée en thermogravimétrie (Figure II-5) permet de visualiser et de découpler ces différents phénomènes. Nous pouvons distinguer plusieurs phases en fonction du niveau de température dans le réacteur, dont l'identification a été faite par Kifani-Sahban et al. [57] :

- $T < 200^\circ\text{C}$: phase de séchage du bois, au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée ;

- $350 < T < 400^{\circ}\text{C}$: dégradation des hémicelluloses (composés les plus instables thermiquement) ; le changement de pente de la courbe traduit un changement de cinétique chimique ;
- $400 < T < 450^{\circ}\text{C}$: dégradation des celluloses ;
- $T > 450^{\circ}\text{C}$: dégradation de la lignine ; sa cinétique de dégradation est plus lente que celle des autres composés ;
- $T \sim 600^{\circ}\text{C}$: fin de la dégradation.

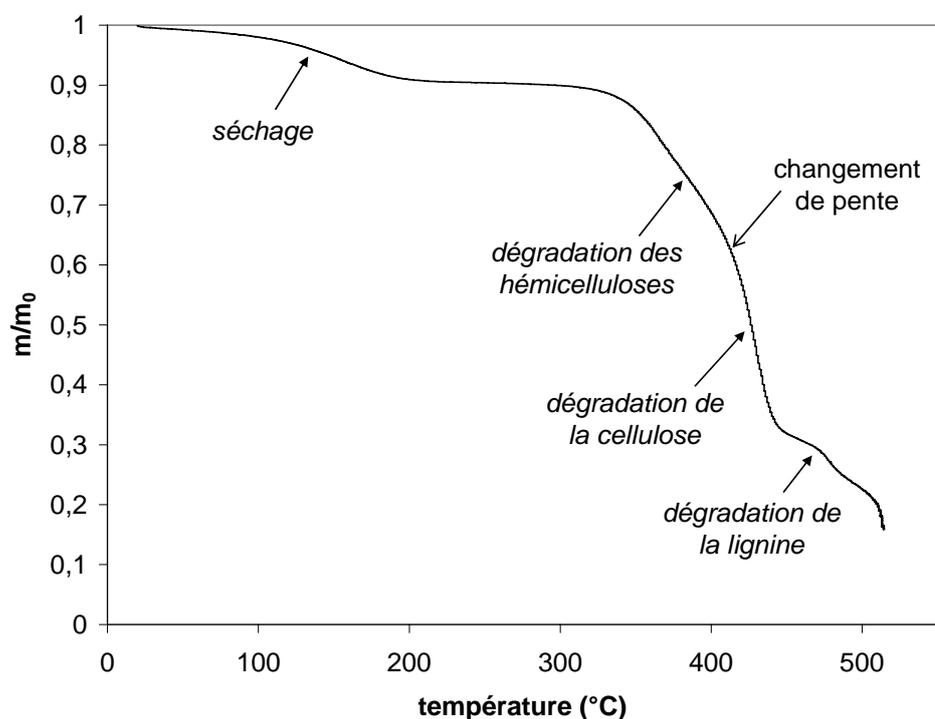


Figure II-5 : Evolution de la masse normalisée d'un échantillon d'Eucalyptus en fonction de la température pendant sa pyrolyse à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Les mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse de biomasse sont multiples et complexes. Par conséquent, la modélisation de la pyrolyse fait souvent appel à des schémas réactionnels simplifiés.

Selon le schéma réactionnel proposé par Miller et Bellan [73] (Figure II-6), le bois est dégradé selon trois réactions primaires compétitives (1-3). Elles produisent : des gaz

incondensables, des vapeurs condensables et du char (plus communément appelé *charbon de bois*), résidu solide essentiellement constitué de carbone. L'ensemble des gaz et vapeurs constitue les *matières volatiles* dégagées pendant la pyrolyse. La fraction liquide obtenue après condensation des vapeurs est composée d'une phase aqueuse, le *jus pyroligneux*, et d'une phase lourde, les *goudrons*. Les goudrons peuvent subir des réactions secondaires (4-5) pour re-former des gaz ou du char.

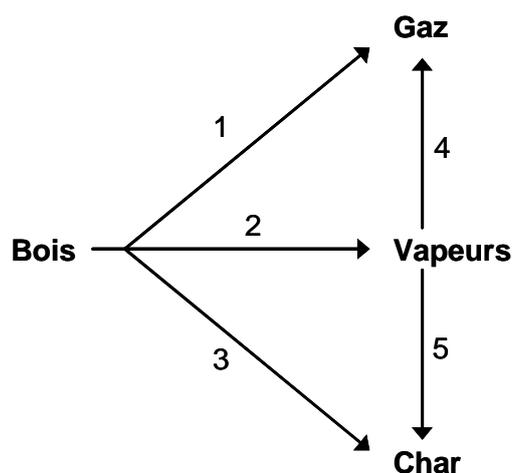


Figure II-6 : Schéma réactionnel de la pyrolyse du bois [73]

La répartition des gaz, vapeurs et char obtenus lors de la pyrolyse du bois ainsi que la composition de ces sous-produits dépendent fortement des paramètres opératoires tels que la température, la granulométrie et la vitesse de chauffe.

II.2.2.b Pyrolyse lente et pyrolyse flash

La vitesse de montée en température, grandeur très influente, est couramment utilisée pour classer les deux grands types de pyrolyse :

- La pyrolyse classique ou *lente* : la vitesse de chauffe est de l'ordre de quelques 10 K.min⁻¹. Le rendement en char, proche de 30%, est d'autant plus élevé que la vitesse de chauffe est lente. C'est le procédé utilisé depuis toujours pour fabriquer du charbon de bois dans différents types de réacteurs.
- La pyrolyse rapide ou *flash* : la vitesse de chauffe, supérieure à 1000 K.s⁻¹, favorise la production de liquides. Leur valorisation peut se faire chimiquement ou

thermiquement. Les technologies les plus utilisées sont le lit fluidisé et le réacteur ablatif. La pyrolyse ablative consiste à imposer un contact entre la biomasse et une surface chaude en déplacement relatif. Les travaux de Lédé et al. [63] ont été les précurseurs dans le domaine. Les performances des réacteurs et la nature des produits obtenus ont été précisés dans d'autres travaux [14,62].

Il est clairement établi aujourd'hui que la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse a un impact significatif sur la quantité et la composition chimique des chars produits et des matières volatiles dégagées.

▪ Influence de la vitesse de chauffe sur les matières volatiles dégagées

Différents auteurs [19,36,99,118] ont mis en évidence que la quantité de matières volatiles dégagées augmentait avec la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse. D'autre part, les matières volatiles dégagées pour des vitesses de chauffe élevées sont majoritairement des composés lourds, avec un rapport C/H important. En effet, une vitesse de chauffe élevée entraîne une formation rapide des matières volatiles, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion brutale des gaz produits.

Au contraire, une faible vitesse de chauffe laisse un temps de séjour plus important aux matières volatiles dans la particule, qui ont ainsi la possibilité de se repolymériser au contact même du char [61]. Ces réactions secondaires génèrent des composés plus légers, avec un rapport C/H moins important. Le char qui se "reform" à la surface de la particule est parfois appelé *carbone pyrolytique*. Il est à noter qu'une augmentation de la pression au cours de la pyrolyse a les mêmes conséquences. En effet, la pression extérieure, qui empêche l'expulsion brutale des matières volatiles formées, augmente leur temps de séjour au sein de la particule de la même manière qu'une diminution de la vitesse de chauffe.

▪ Influence de la vitesse de chauffe sur le char formé

La conséquence directe d'une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse est une diminution du rendement en char (de l'ordre de 30% en pyrolyse lente et de 10% en pyrolyse rapide). En effet, une fraction massique importante du bois est transformée en matières volatiles.

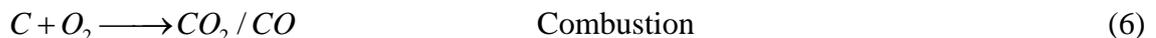
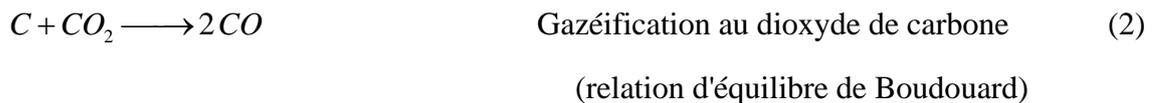
D'autre part, le char obtenu est plus poreux lorsque la pyrolyse a eu lieu à une vitesse de chauffe élevée. L'expulsion brutale des matières volatiles crée de grandes cavités à l'intérieur de la structure poreuse. Différents auteurs [1,18,36,61,89,105] ont mis en évidence des

différences de morphologie et de surface spécifique entre des chars préparés à différentes vitesses de chauffe. Cetin et al. [18] ont notamment observé qu'un char préparé avec une vitesse de chauffe élevée présentait des pores de plus gros diamètre qu'un char préparé à une vitesse de chauffe faible.

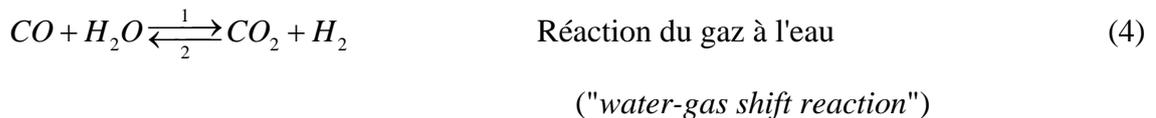
II.3 La gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau

D'un point de vue purement chimique, la gazéification est la transformation d'un combustible solide (bois, char, coke) en un gaz sous l'action d'un réactif oxydant qui peut être la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou même l'oxygène (combustion).

Dans un procédé de gazéification, de nombreuses réactions sont en compétition. Parmi elles, on compte quatre réactions hétérogènes principales :



et deux réactions homogènes secondaires entre les produits des réactions de gazéification :



Parmi ces réactions, la réaction de gazéification à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production du gaz combustible et mérite une attention particulière.

Bien que la réaction de combustion du char (6) soit de loin la réaction la plus rapide (environ 50 fois plus rapide que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (1)), elle n'est pas la réaction principale en terme de conversion du char. En effet, dans les procédés classiques, l'oxygène représente moins de 5% de l'atmosphère de réaction.

La réaction de gazéification du charbon de bois au dioxyde de carbone (2), plus largement étudiée [18,24,58,61,89,92,96,104], a une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau [44,87,104,106].

Quant à la réaction de méthanation (3), elle n'est significative qu'à pression élevée et est quasiment inexistante à pression atmosphérique [50,66,115].

II.3.1 La réaction de gazéification à la vapeur d'eau

La gazéification à la vapeur d'eau (1) est une réaction endothermique qui se produit à haute température (800-1400°C) entre le char et la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de réaction. Il s'agit d'une réaction hétérogène.

II.3.1.a Mécanisme de la réaction hétérogène

La réaction hétérogène se produit à la surface de la matrice carbonée. Tout d'abord, de faibles liaisons, de type *Van Der Waals*, se forment entre certains atomes de carbone, appelés *sites actifs*, et le gaz réactif. On parle d'*adsorption physique*. Ce phénomène met en jeu des chaleurs d'adsorption assez faibles, de sorte que l'adsorption physique est réversible. La réaction a ensuite lieu entre l'atome de carbone constituant le site actif et le gaz réactif. La dernière étape consiste en une désorption des produits formés.

Lorsque la gazéification progresse, la masse du char diminue. La vitesse de gazéification peut s'écrire :

$$\frac{dm}{dt} = -k_{s_{int}}^1 [T, p_{H_2O}, p_{H_2}] S_r m \quad (\text{II.1})$$

La réactivité intrinsèque $k_{s_{int}}^1$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] est caractéristique de la cinétique chimique de la réaction et ne dépend que de la température et des pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène.

La surface réactive S_r [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$] désigne la surface des pores accessibles pour l'adsorption du gaz réactif : elle a une importance considérable dans le déroulement de la réaction hétérogène.

D'autres facteurs comme la teneur et la composition des cendres ou minéraux du char peuvent influencer la vitesse de gazéification. L'effet catalytique des minéraux (en particulier *Ca*, *K*, *Na* et *Mg*) présents dans le char sur la gazéification a été mis en évidence par différents auteurs [30,51,98].

Le parallèle est souvent fait entre différentes réactions hétérogènes (gazéification à la vapeur d'eau, au dioxyde de carbone ou combustion) car les mécanismes sont semblables. De plus, bien que les propriétés du milieu soient différentes, la gazéification de charbon de bois et la gazéification de charbon minéral n'impliquent pas de différences fondamentales dans les mécanismes de réaction.

II.3.1.b Cinétique chimique

Dans l'expression de la cinétique chimique de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (II.1), la réactivité intrinsèque ks_{int}^1 joue un rôle fondamental et reste aujourd'hui très difficile à déterminer. Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour la représenter.

▪ Modèle cinétique d'ordre n

L'approche la plus simple consiste à considérer une cinétique d'ordre n avec un seul coefficient cinétique k_1 [6,46,69,81,109] :

$$ks_{\text{int}}^1 = -k_1 p_{H_2O}^n \quad (\text{II.2})$$

où ks_{int}^1 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] est la réactivité intrinsèque du char et k_1 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-n}$] un coefficient cinétique suivant une loi d'Arrhenius (II.3) :

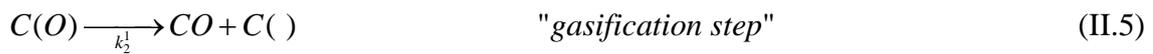
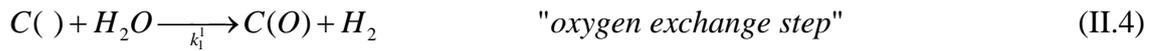
$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

A_1 est le facteur de fréquence et E_1 l'énergie d'activation.

Ce modèle très simplifié n'est pas capable de retranscrire précisément la complexité des phénomènes mis en jeu. Certains auteurs ont formulé un modèle cinétique plus proche de la réalité, basé sur un mécanisme de réaction de type *Langmuir-Hinshelwood*.

▪ Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Dans ce type de modèle, la réaction se décompose en deux étapes. Au cours de la première étape, dite "*oxygen exchange step*", l'atome d'oxygène de la molécule de vapeur d'eau est adsorbé sur le site actif libre $C(\)$ à la surface du char. Puis pendant la deuxième étape, l'atome d'oxygène adsorbé réagit pour produire une molécule de monoxyde de carbone qui sera par la suite désorbée. La réaction (1) se décompose alors en deux réactions élémentaires :



Le modèle cinétique associé est de la forme :

$$kS_{\text{int}}^1 = -\frac{k_1^1 p_{H_2O}}{1 + k_2^1 p_{H_2O}} \quad (\text{II.6})$$

où k_1^1 [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$] et k_2^1 [atm^{-1}] sont les coefficients cinétiques et suivent une loi d'Arrhenius (II.3).

Ce schéma cinétique n'est pas tout à fait exact dans le sens où il ne prend pas en compte l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la réaction. En effet, certains auteurs [6,13,37,50,66] ont mis en évidence que la présence d'hydrogène ralentissait la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

▪ **Prise en compte de l'effet inhibiteur de l'hydrogène dans le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood**

Gadsby et al. [37] ont été les premiers à proposer un modèle cinétique prenant en compte l'effet inhibiteur de l'hydrogène selon l'expression :

$$kS_{\text{int}}^1 = -\frac{k_1^1 p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1^1}{k_2^1} p_{H_2O} + f(p_{H_2})} \quad (\text{II.7})$$

où k_1^1 [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$] et k_2^1 [s^{-1}] ainsi que les autres coefficients cinétiques suivent une loi d'Arrhenius (II.3). $f(p_{H_2})$ représente l'effet inhibiteur de l'hydrogène. Différents mécanismes ont été proposés, décrits dans [50] :

- équilibre de la réaction "oxygen exchange"

Dans ce modèle, l'équation (II.4) est supposée réversible :



L'inhibition par l'hydrogène est prise en compte par l'équilibre de la réaction de dissociation.

Il en découle pour $f(p_{H_2})$ l'expression suivante :

$$f(p_{H_2}) = \frac{k_{-1}^1}{k_2^1} p_{H_2} \quad (\text{II.9})$$

- formation de complexes $C(H)_2$

Dans ce modèle, le plus couramment adopté, la réaction (II.4) reste irréversible. L'inhibition s'opère par l'adsorption de molécules de H_2 sur les sites actifs, qui ne sont alors plus accessibles pour l'adsorption de la molécule d'eau. Elle s'écrit :



$f(p_{H_2})$ s'exprime alors :

$$f(p_{H_2}) = \frac{k_3^1}{k_{-3}^1} p_{H_2} \quad (\text{II.11})$$

- formation de complexes $C(H)$

Dans ce dernier modèle, la molécule d'hydrogène est dissociée en deux atomes H distincts qui vont chacun s'adsorber sur un site actif selon la réaction (II.12). Les sites actifs sont ainsi bloqués et l'adsorption de la molécule d'eau n'est plus possible.



L'expression correspondante pour $f(p_{H_2})$ est :

$$f(p_{H_2}) = \frac{k_4^1}{k_{-4}^1} p_{H_2} \quad (\text{II.13})$$

Cependant, quelle que soit l'expression de $f(p_{H_2})$ considérée, le modèle (II.7) ne retranscrit pas parfaitement la cinétique de réaction. Une version modifiée de ce modèle a été proposée par Blackwood et McGrory [13] dans l'objectif d'améliorer la représentation de la cinétique observée expérimentalement :

$$k_{\text{int}}^1 = - \frac{k_1^1 p_{H_2O} + k_4^1 p_{H_2O} p_{H_2} + k_5^1 p_{H_2O}^2}{1 + k_2^1 p_{H_2} + k_3^1 p_{H_2O}} \quad (\text{II.14})$$

Les coefficients cinétiques k_1^1 [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$], k_4^1 et k_5^1 [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-2}$] ainsi que k_2^1 et k_3^1 [atm^{-1}] suivent une loi d'Arrhenius (II.3).

La littérature propose différentes valeurs pour les coefficients cinétiques des modèles présentés ci-dessus. Quelques-unes d'entre elles sont rapportées dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2 : Paramètres cinétiques proposés par différents auteurs
pour la réaction de gazéification à la vapeur d'eau**

auteurs	essence	modèle cinétique	A_i^1	E_i^1
Nandi [81]	érable pin	ordre 1 (II.2)	$A_1^1=5,55 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ $A_1^1=1,72 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$E_1^1=177 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_1^1=170 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Wang [109]	non précisé	ordre 1 (II.2)	$A_1^1=1,52 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$E_1^1=122 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Hemati [46]	chêne	ordre n (II.2) $n=0,75$	$A_1^1=1,23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1^1=198 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Barrio [6]	hêtre bouleau	ordre n (II.2) $n=0,51$ $n=0,57$	$A_1^1=1,71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$ $A_1^1=2,62 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1^1=211 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_1^1=237 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	hêtre	Langmuir- Hinshelwood (II.7) et (II.9)	$A_1^1=2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_{-1}^1=1,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_2^1=8,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ $A_1^1=7,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1^1=199 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{-1}^1=146 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_2^1=225 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_1^1=214 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	bouleau		$A_{-1}^1=2,1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_2^1=1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$E_{-1}^1=284 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_2^1=273 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Mühlen [77]	non précisé	Blackwood et McGrory (II.14)	$A_1^1=4,93 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_2^1=1,53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$ $A_3^1=1,11 \cdot 10^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $A_4^1=1,02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$ $A_5^1=7,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_1^1=154 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_2^1=-209 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_3^1=30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_4^1=8,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_5^1=80,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dasappa [25]	figus	Blackwood et McGrory (II.14)	$A_1^1=8,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ $A_2^1=35 \text{ atm}^{-1}$ $A_3^1=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$ $A_4^1=2,16 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$ $A_5^1=5,88 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_1^1=249 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_2^1=0$ $E_3^1=84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_4^1=125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_5^1=0$

II.3.1.c Surface réactive

La réaction de gazéification à la vapeur d'eau étant une réaction hétérogène, la surface réactive a une influence considérable sur la réactivité du char. Il est important de préciser que la surface disponible pour la réaction évolue fortement avec l'avancement de la réaction.

Lors de la pyrolyse du bois, la formation et le dégagement des matières volatiles entraînent la formation de pores répartis en trois catégories en fonction de leur diamètre d_{pore} :

- les micropores : $d_{pore} < 2$ nm
- les mésopores : $2 < d_{pore} < 50$ nm
- les macropores : $d_{pore} > 50$ nm

La répartition entre les micro, méso et macropores dépend de l'origine du char et de ses conditions de pyrolyse.

Si la plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface réactive est primordiale dans le processus de gazéification, la définition de la surface réactive, *i.e.* l'identification des pores qui participent réellement à la réaction, reste sujette à discussion.

Pour Roberts et al. [89], la réaction des chars avec CO_2 et H_2O utilise et développe toute la surface microporeuse. Au contraire, Fushimi et al. [36] expliquent que les macropores, parce que plus accessibles aux réactifs, sont le siège principal de la réaction, alors que les micropores semblent très peu y participer. Leur réflexion s'appuie sur les différences de réactivité observées sur leurs chars, liées aux différences dans les surfaces macroporeuses.

Au-delà du fait que la définition de la surface réactive est controversée, sa détermination par les méthodes classiques pose problème. En effet, les diverses techniques d'analyse comme l'adsorption/désorption (à l'azote, à l'argon ou au dioxyde de carbone) ou la porosimétrie mercure sont elles aussi discutables. Par conséquent, la comparaison des résultats obtenus par les différents auteurs reste aujourd'hui difficile.

II.3.2 Mécanismes mis en jeu

Une réaction hétérogène telle que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau comprend plusieurs étapes successives :

- transferts de la vapeur d'eau et de la chaleur dans la couche de gaz entourant la particule, vers sa surface (transferts externes) ;
- transferts de la vapeur d'eau et de la chaleur au sein même de la particule (transferts internes) ;
- réaction chimique entre la vapeur d'eau et le carbone se produisant à la surface des pores accessibles à la réaction ;

- transport des produits de la réaction vers l'extérieur de la particule, en compétition avec le transport de la vapeur d'eau vers l'intérieur de la particule.

Le couplage de tous ces phénomènes est illustré par la Figure II-7 :

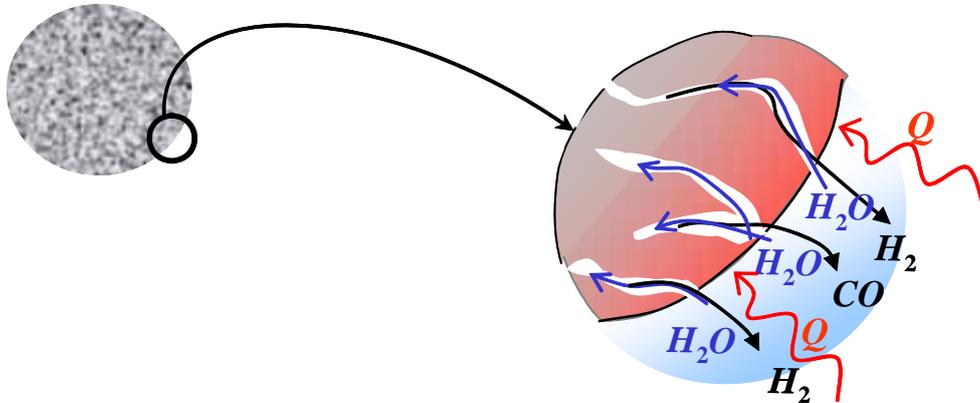


Figure II-7 : Couplage des phénomènes lors de la gazéification d'une particule de char à la vapeur d'eau

La vitesse de conversion n'est pas seulement conditionnée par la cinétique chimique, mais potentiellement par les transferts de matière et de chaleur externes et internes à la particule. Il est courant de classer la vitesse de réaction selon différents régimes en fonction du phénomène limitant. Wicke [112] propose la schématisation présentée Figure II-8, dans laquelle la température diminue le long de l'axe des abscisses :

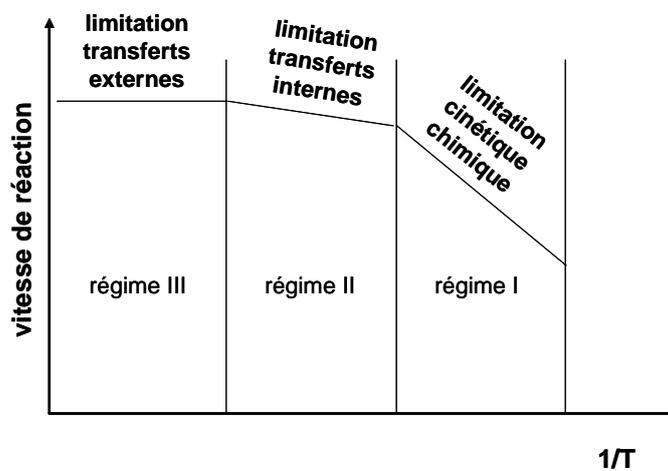


Figure II-8 : Schématisation des différents régimes d'une réaction hétérogène [112]

En fonction du niveau de température considéré, on distingue trois régimes de réaction :

- le régime I : à faible température, la cinétique chimique, qui dépend fortement de la température, est lente devant les phénomènes de transferts ;
- le régime II : à haute température, la réaction est limitée par les transferts à l'intérieur de la particule ;
- le régime III : à très haute température, la cinétique chimique est rapide ; elle consomme de grandes quantités de vapeur d'eau et rejette beaucoup d'hydrogène et de monoxyde de carbone ; il se forme alors une couche de gaz appauvrie en vapeur d'eau autour de la particule qui limite la réaction. Une augmentation de la température n'accélère plus la réaction.

II.3.2.a *Limitation par la cinétique chimique*

Si les transferts sont rapides devant la cinétique de la réaction, la vitesse de réaction est contrôlée par la cinétique chimique : on parle alors de *limitation par la cinétique chimique* (régime I). Les transferts (en particulier la diffusion de la vapeur d'eau) sont suffisamment rapides pour que la réaction se produise sur toute la surface réactive disponible au sein de la particule. La réaction en régime I peut être décrite par un *modèle homogène*, dans lequel la réaction se fait de manière uniforme dans toute la particule (Figure II-9). La densité décroît progressivement et uniformément sans que le rayon de la particule ne soit affecté.

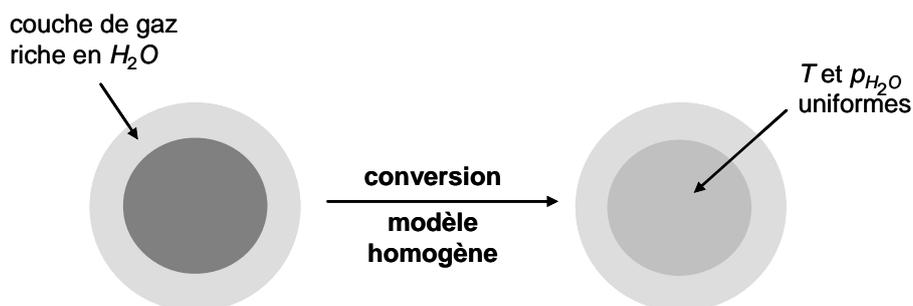


Figure II-9 : Gazéification d'une particule de char en régime limité par la cinétique chimique (régime I)

II.3.2.b *Limitation par les transferts internes*

A une température élevée, la cinétique chimique est rapide devant les transferts de matière et de chaleur au sein de la particule. La vapeur d'eau n'ayant pas le temps de pénétrer au coeur

de la particule, la réaction se produit à la surface externe de la particule : on se trouve alors dans le cas d'une *limitation par les transferts internes* (régime II). La réaction peut se modéliser par un *modèle à cœur rétrécissant* (ou modèle de "front"), dans lequel la réaction se fait sur une couche de faible épaisseur à la surface externe de la particule (Figure II-10). Le rayon de la particule décroît progressivement sans que la porosité de la partie restante ne soit affectée.

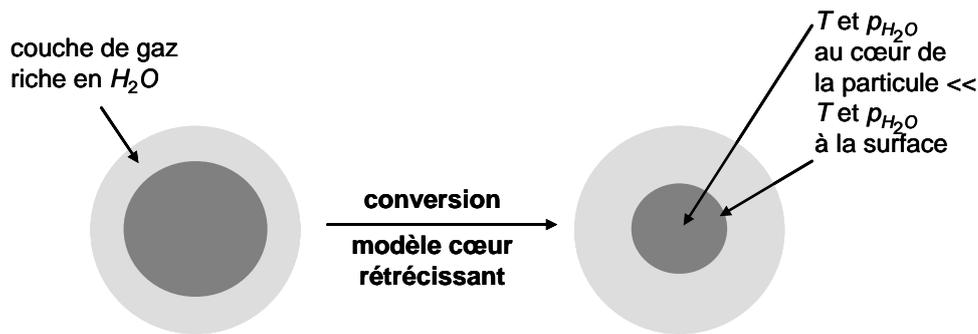


Figure II-10 : Gazéification d'une particule de char en régime limité par les transferts internes (régime II)

▪ Les transferts thermiques internes

La différence de température entre deux points au sein d'un milieu conducteur entraîne un transfert de chaleur par conduction entre ces deux points. Ce phénomène est régi par la loi de Fourier :

$$\dot{Q}_{cond} = -\lambda^* \nabla T \quad (\text{II.15})$$

où \dot{Q}_{cond} est la densité de flux de chaleur échangée par conduction. Les transferts thermiques sont souvent caractérisés par des coefficients effectifs. Ainsi, dans l'équation (II.15), λ^* représente la conductivité thermique effective du milieu poreux.

La conductivité thermique du char dépend entre autres de sa température et de sa porosité. Elle varie donc au cours de la conversion. Elle peut également varier au sein de la particule si un gradient de conversion (et donc de porosité) s'établit.

De plus, la conduction thermique dans un milieu poreux se fait au sein de la phase solide d'une part et de la phase gaz d'autre part. Ainsi, la conductivité thermique λ_{cond} inclut en général une composante de conductivité dans le solide λ_{sol} et une composante de conductivité

dans le gaz λ_{gaz} . Ces deux composantes peuvent être liées par des schémas considérant que les deux milieux solide et gaz sont "empilés" en série (II.16) ou en parallèle (II.17) [56] :

$$\lambda_{cond} = \lambda_{gaz} \varepsilon_{\eta} + \lambda_{sol} (1 - \varepsilon_{\eta}) \quad \text{série} \quad (\text{II.16})$$

$$\lambda_{cond} = \frac{\lambda_{gaz} \lambda_{sol}}{\lambda_{gaz} (1 - \varepsilon_{\eta}) + \lambda_{sol} \varepsilon_{\eta}} \quad \text{parallèle} \quad (\text{II.17})$$

où ε_{η} est la porosité du milieu.

D'autre part, la conductivité effective λ^* intègre généralement une composante radiative λ_{rad} en plus de la composante conductive λ_{cond} . Cependant, pour simplifier le calcul, différents auteurs proposent des formulations empiriques incluant les deux composantes pour décrire l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et du taux de conversion. La comparaison de celles-ci avec les valeurs expérimentales obtenues par Kantorovich et Bar-Ziv [56] a montré que les formulations empiriques donnaient de bons résultats.

▪ Les transferts massiques internes

La différence de concentration d'une espèce entre deux points d'un milieu entraîne la diffusion de cette espèce du point à plus forte concentration vers le point à plus faible concentration. Les transferts de matière par diffusion au sein de la particule sont décrits par la loi de Fick :

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O}^* \nabla c_{H_2O} \quad (\text{II.18})$$

J_{H_2O} est la densité de flux de vapeur d'eau échangée.

Les milieux poreux ayant des propriétés complexes, il est courant d'adopter une approche simplifiée pour caractériser les transferts au sein du char. On a pour cela recours à des coefficients *effectifs*, qui décrivent le comportement macroscopique du char. Ainsi, $D_{H_2O}^*$ représente la diffusivité effective de la vapeur d'eau et s'écrit [95] :

$$D_{H_2O}^* = D_{H_2O} \cdot \frac{\varepsilon_{\eta}}{\tau} \quad (\text{II.19})$$

où ε_{η} et τ sont la porosité et la tortuosité du milieu. D_{H_2O} est la diffusivité moléculaire de la vapeur d'eau dans le mélange gazeux présent dans la particule de char. Pour simplifier, il est courant d'adopter la valeur de la diffusivité moléculaire de la vapeur d'eau dans l'azote. Cette dernière varie en fonction de la température selon la loi de Hirschfelder [47] :

$$D_{H_2O}(T) = D_{H_2O}(T_{ref}) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{3/2} \quad (II.20)$$

avec $D_{H_2O} = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T_{ref} = 1173 \text{ K}$.

II.3.2.c Limitation par les transferts externes

A haute température, la cinétique chimique est tellement rapide que les transferts de matière à l'extérieur de la particule ne suffisent pas à renouveler la vapeur d'eau consommée. Il apparaît alors une couche de gaz appauvrie voire dénuée de vapeur d'eau autour de la particule (Figure II-11), qui limite la réaction : il s'agit d'une situation de *limitation par les transferts externes* (régime III). Concernant les transferts de chaleur, une limitation similaire peut être décrite. La réaction de gazéification étant endothermique, si les échanges thermiques à la surface de la particule ne sont pas suffisants, ils ralentissent la réaction.

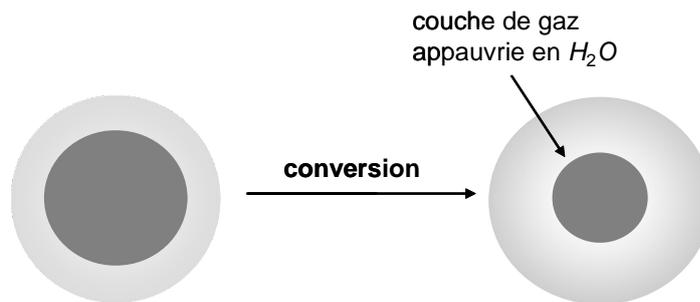


Figure II-11 : Gazéification d'une particule de char en régime limité par les transferts externes (régime III)

▪ Les transferts thermiques externes

En considérant une température constante dans l'environnement de la particule, la densité de flux de chaleur échangée à la surface de la particule peut être caractérisée par :

$$\dot{Q}^{surf} = \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad} = h(T_{surf} - T_{\infty}) + \varepsilon \sigma (T_{surf}^4 - T_{\infty}^4) \quad (II.21)$$

\dot{Q}^{surf} représente les transferts thermiques par convection et rayonnement à la surface de la particule. \dot{Q}_{conv} et \dot{Q}_{rad} sont les composantes convective et radiative du transfert de chaleur entre la particule et son environnement.

T_{surf} et T_{∞} désignent les températures respectivement à la surface de la particule et dans son environnement. ε désigne l'émissivité du char (proche de 1 pour un corps noir comme le char) et σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

h est le coefficient d'échange convectif de chaleur à la surface de la particule. Il est calculé à partir de la valeur du nombre de Nusselt selon :

$$\text{Nu} = \frac{h d_p}{\lambda_{\omega}} \quad (\text{II.22})$$

où d_p est le diamètre de la particule et λ_{ω} la conductivité thermique du milieu ambiant.

Dans le cas d'un écoulement autour d'une sphère, le nombre de Nusselt peut se calculer à partir de la corrélation de Whitaker [111], faisant intervenir la valeur des nombres de Reynolds et de Prandtl (dont l'expression est donnée en Annexe III) :

$$\text{Nu} = 2 + (0,4 \text{Re}^{0,5} + 0,06 \text{Re}^{2/3}) \text{Pr}^{0,4} \quad (\text{II.23})$$

▪ Les transferts massiques externes

En considérant une concentration en vapeur d'eau constante dans l'environnement de la particule, la densité de flux de matière échangée à la surface de la particule $J_{H_2O}^{surf}$ peut être caractérisé par un coefficient d'échange convectif de matière α_{H_2O} (pour la vapeur d'eau) :

$$J_{H_2O}^{surf} = \alpha_{H_2O} (c_{surf_{H_2O}} - c_{\infty_{H_2O}}) \quad (\text{II.24})$$

où $c_{surf_{H_2O}}$ et $c_{\infty_{H_2O}}$ sont les concentrations en vapeur d'eau respectivement à la surface de la particule et dans son environnement.

Le coefficient d'échange convectif de matière α_{H_2O} est calculé à partir de la valeur du nombre de Sherwood selon :

$$\text{Sh} = \frac{\alpha_{H_2O} d_p}{D_{H_2O}} \quad (\text{II.25})$$

Par analogie avec les transferts thermiques, le nombre de Sherwood peut être calculé à partir de la valeur des nombres de Reynolds et de Schmidt (dont l'expression est donnée en Annexe III) dans le cas d'un écoulement autour d'une sphère :

$$\text{Sh} = 2 + (0,4 \text{Re}^{0,5} + 0,06 \text{Re}^{2/3}) \text{Sc}^{0,4} \quad (\text{II.26})$$

II.3.2.d Régimes de transition

Dans la majorité des cas, la réaction se situe dans un régime intermédiaire entre deux régimes de limitation par la cinétique chimique et par les transferts internes. Même si un des phénomènes prédomine généralement dans la limitation de la réaction, on voit apparaître des gradients de concentration, de température et de conversion au sein de la particule. La Figure II-12 illustre le cas de la gazéification d'une particule de char dans un régime de transition entre les régimes I et II.

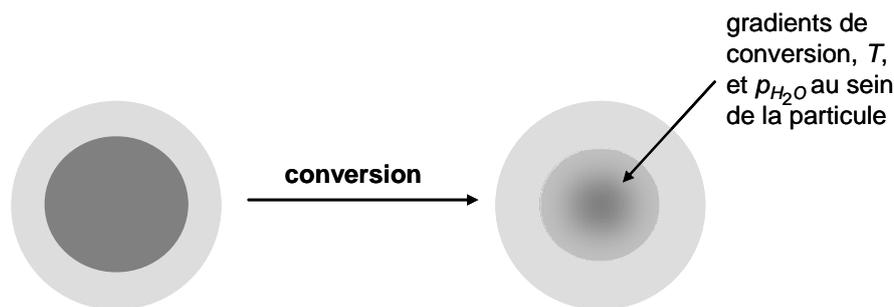


Figure II-12 : Gazéification d'une particule de char dans un régime de transition entre les régimes I et II

Il est difficile de représenter la réaction avec des modèles simples dans le cas d'un régime intermédiaire. L'approche simplifiée consistant à représenter les phénomènes à l'aide des coefficients effectifs définis précédemment n'est pas suffisante : une résolution complète des équations de transferts de matière et de chaleur au sein de la particule est en général nécessaire.

II.3.3 Evolution morphologique du char pendant sa gazéification

Au cours de sa gazéification, le char subit des modifications de structure. La surface réactive du char est bien sûr affectée par la conversion, mais d'autres phénomènes comme la fragmentation périphérique (détachement de certaines parties du char à la surface de la particule) ou la fracturation modifient la morphologie du char et influencent sa réactivité.

II.3.3.a Evolution de la surface réactive

La littérature fait état de peu de travaux sur l'évolution de la surface réactive au cours de la gazéification de charbon de bois. Par contre, de nombreux auteurs ont étudié l'évolution de la

surface réactive de charbons minéraux pendant leur gazéification à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone. Certains auteurs ont adapté au charbon de bois les modèles d'évolution de la surface réactive développés au départ pour les charbons minéraux.

▪ Modèles développés pour les charbons minéraux

L'avancement de la réaction entraîne une évolution de la surface réactive. Pour un charbon minéral, la surface réactive commence par augmenter, puis atteint un maximum avant de diminuer en fin de conversion [1,29,107].

En effet, la structure aléatoire des charbons minéraux avec de grandes cavités reliées par de nombreuses microcapillarités rend une partie des pores inaccessibles au gaz réactif au début de la conversion [29]. L'avancement de la réaction permet l'ouverture du volume poreux en élargissant ou en créant les connexions entre les pores, ce qui accroît la surface réactive. Cependant, la réaction entraîne la disparition progressive des parois entre les pores – phénomène de *coalescence* – et donc une diminution de la surface potentiellement réactive. Lorsque le taux de formation des nouveaux pores est plus faible que le taux de destruction des anciens pores, qui est engendrée par la disparition des parois des pores contigus, la surface réactive diminue.

Pour prendre en compte ce phénomène de coalescence, Bhatia et Perlmutter [8] ont appliqué la théorie du "*random pore model*" à la gazéification des charbons minéraux et ont proposé la relation suivante :

$$\frac{S_r(X)}{S_r^0} = (1-X)\sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \quad (\text{II.27})$$

où ψ est un paramètre structural calculé selon les caractéristiques géométriques du milieu poreux. X est le taux de conversion du char et se définit comme :

$$X = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (\text{II.28})$$

où m_i , m_f et m sont respectivement la masse initiale de char, la masse de cendres et la masse au temps t .

Bhatia et Vartak [9] ont transformé la relation (II.27) pour appliquer le modèle aux milieux microporeux sous la forme du "*discrete random pore model*" :

$$\frac{S_r(X)}{S_r^0} = (1-X) \left((1+\varphi) \sqrt{1 - \frac{\psi}{(1+\varphi)^2} \ln(1-X)} - \varphi \right) \quad (\text{II.29})$$

où φ désigne un paramètre de discrétisation calculé par rapport aux caractéristiques des pores.

Dutta et al. [29] ont proposé un modèle empirique pour la description de l'évolution de la surface réactive :

$$\frac{S_r(X)}{S_r^0} = 1 \pm 100 X^{\nu\delta} \exp(-\delta X) \quad (\text{II.30})$$

où ν et δ sont des paramètres physiques caractéristiques du charbon.

D'autres auteurs ont développé des modèles de vitesse de réaction d'un charbon minéral prenant en compte une surface réactive sans exprimer explicitement son évolution au cours de la conversion. Jonhson [40] a par exemple proposé la corrélation empirique suivante :

$$\frac{dX}{dt} = \nu k_{\text{int}} (1-X)^{2/3} \exp(-\delta X^2) \quad (\text{II.31})$$

qui prend en compte l'influence de la surface réactive de manière arbitraire grâce au facteur δX^2 .

Molina et Mondragon [76] ont présenté un état de l'art des modèles existants pour exprimer la vitesse de réaction d'un charbon minéral en fonction du taux de conversion. Liliedahl et Sjostrom [65] proposent également plusieurs formulations empiriques qui ne représentent pas spécifiquement l'évolution de la surface réactive mais la prennent en compte de manière implicite.

▪ Modèles développés pour les charbons de bois

Les modèles d'évolution de la surface spécifique applicables dans le cas d'un charbon minéral ne sont pas immédiatement utilisables pour un charbon de bois. En effet, l'observation par [24,96] de charbons de bois a révélé une structure très ordonnée constituée d'un réseau régulier de tubes longitudinaux. La structure d'un charbon minéral est au contraire très hétérogène et ne comporte pas de fibres [29].

Ainsi, dans le cas d'un charbon de bois, les parois des pores se consumeraient régulièrement jusqu'à de hauts niveaux de conversion sans phénomène de coalescence : la surface réactive d'un charbon de bois ne ferait donc qu'augmenter au cours de la conversion, sans atteindre de maximum comme dans le cas du charbon.

On peut appliquer au charbon de bois le modèle classique selon lequel le milieu poreux est considéré comme un assemblage de tubes capillaires parallèles, et l'extension des pores au cours de la conversion se fait de manière radiale. Cette considération amène à la relation suivante :

$$\frac{S_r(X)}{S_r^0} = \sqrt{\frac{X(1 + \varepsilon_\eta^0) - \varepsilon_\eta^0}{\varepsilon_\eta^0}} \quad (\text{II.32})$$

Ce modèle est cependant assez simpliste et certains auteurs lui préfèrent des modèles plus détaillés. Struis et al. [97] ont par exemple adapté le "*random pore model*" pour l'appliquer aux charbons de bois en y ajoutant une constante adimensionnelle p et une constante b de dimension $[s^{-1}]$ toutes deux empiriques :

$$\frac{S_r(X)}{S_r^0} = (1 - X) \left(1 + (p + 1)(bt)^p \right) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad (\text{II.33})$$

Gobel et al. [38] ont préféré introduire un "*structural profile*" $f(X)$ dans l'expression de la vitesse de réaction en fonction du taux de conversion (II.34). $f(X)$ consiste en un polynôme empirique (II.35), qui représente l'évolution structurale du char.

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X)k_{\text{int}}f(X) \quad (\text{II.34})$$

$$\text{où } f(X) = 32,17X^6 - 57,17X^5 + 46,10X^4 - 16,04X^3 + 2,92X^2 + 0,297X + 0,529 \quad (\text{II.35})$$

La représentation de l'évolution de la surface réactive d'un charbon de bois reste un problème délicat, spécialement du fait que le phénomène est difficile à observer et à quantifier. Certaines corrélations empiriques proposées ont l'avantage de reproduire très précisément le comportement d'un char donné. En revanche, elles sont difficilement transposables à un autre char ayant des propriétés différentes.

II.3.3.b *Dislocation de la matrice poreuse*

Le processus de gazéification conduit à la disparition progressive du carbone du char et donc à l'apparition éventuelle d'un gradient de porosité au sein de la particule. Cela va se traduire par de fortes contraintes mécaniques qui peuvent entraîner la dislocation de la structure de la matrice poreuse. On peut distinguer deux phénomènes : la *fracturation*, qui se traduit par la formation de fractures au sein du char, et la *fragmentation périphérique*, qui entraîne la séparation de fragments de char n'ayant pas totalement réagi.

▪ **Fracturation**

Les fractures formées suite aux contraintes mécaniques qui s'installent au sein de la particule apparaissent parfois très tôt dans la conversion. Leur nombre et leur profondeur augmentent avec la taille de la particule et l'avancement de la réaction.

Ces fractures ont la particularité d'accélérer la gazéification, en facilitant la diffusion des gaz réactifs au coeur du char. Manocha et al. [67] et Struis et al. [97] prétendent même que la fracturation augmenterait localement la surface réactive en rendant de nouveaux sites actifs accessibles à l'adsorption de la vapeur d'eau. Cependant, le phénomène de fracturation est fortement aléatoire et n'est que rarement pris en compte dans les modèles de gazéification de particules de char.

▪ **Fragmentation périphérique**

La porosité de la particule augmente au cours du processus de conversion. Lorsque la porosité devient trop faible à la surface de la particule, la matrice carbonée est localement fragilisée et des fragments de char n'ayant pas totalement réagi se séparent : on parle de *fragmentation périphérique* ("*percolative fragmentation*" dans la littérature). Bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études, le phénomène de fragmentation périphérique d'un milieu poreux (charbon minéral ou charbon de bois) au cours de son oxydation par O_2 , H_2O ou CO_2 est encore mal compris aujourd'hui.

Différents auteurs ont constaté le phénomène. Bar-Ziv et Kantorovich [7] ont observé visuellement les conséquences de la fragmentation périphérique sur des particules partiellement oxydées, tandis que Feng et Bhatia [35] ont identifié le phénomène en mesurant l'évolution de la résistivité électrique des échantillons au cours de leur conversion. En effet, la résistivité électrique d'un milieu poreux dépend de la connectivité interne entre les atomes de carbone : plus la porosité est élevée, plus la résistivité est importante. Les auteurs ont observé une résistivité constante jusqu'à 80-90% de conversion, après quoi celle-ci subit une augmentation drastique, qui a été attribuée au phénomène de fragmentation périphérique.

Pour prendre en compte les effets de la fragmentation périphérique, différents auteurs [68,108] introduisent dans leurs modèles un critère de "*porosité critique*" au-delà duquel la matrice carbonée n'a plus de tenue mécanique, entraînant la perte de fragments de char. La difficulté réside dans le choix de ce critère, qui joue un rôle primordial dans la modélisation du phénomène.

Wang et Bhatia [108] ont réalisé des simulations avec différentes valeurs de porosité critique. Avec une porosité critique de 0,9, le rayon de la particule commence à diminuer autour de 70% de conversion alors qu'il diminue dès 40% de conversion avec une porosité critique de 0,7. Ils n'ont malheureusement pas confronté leurs simulations à des résultats expérimentaux.

Dans la pratique, la sensibilité du char au phénomène de fragmentation périphérique dépend de plusieurs critères.

Le régime de réaction a un impact considérable. Dans le cas où la réaction est contrôlée par la cinétique chimique (régime I), la porosité diminue de manière uniforme et l'ensemble de la particule va s'effondrer subitement sans que l'on ait observé de phénomène de fragmentation périphérique [7,97]. A l'inverse, si les transferts diffusifs au sein de la particule sont limitants (régime II), des gradients de conversion vont s'établir au sein de la particule avec une faible porosité à la surface, qui va favoriser l'arrachement de fragments de char. Ainsi, des particules de taille importante [35,68] ou soumises à une plus haute température [35] vont subir le phénomène de fragmentation périphérique à de plus faibles niveaux de conversion.

Bar-Ziv et Kantorovich [7] et Feng et Bhatia [35] ont mis en évidence l'importance de la distribution de taille des pores. Les milieux macroporeux seraient plus sensibles à la fragmentation périphérique que les milieux microporeux, dont la matrice carbonée est plus résistante.

Enfin, le niveau de fragmentation périphérique dépend des contraintes mécaniques subies par la particule, en particulier en fonction du type de procédé considéré : ces contraintes sont plus importantes dans le cas d'un lit de particules que dans le cas d'une particule isolée. Marban et Fuertes [68] ont réalisé des simulations (avec une porosité critique de 0,75) qui se sont avérées en accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'un lit fluidisé. Dans le cas d'une particule isolée, la valeur du critère de porosité critique généralement retenu est proche de 0,9.

Au-delà des pertes de masse de char non converti, Manocha et al.[67] et Struis et al. [97] soulignent que le phénomène de fragmentation périphérique augmente la concentration en sites actifs disponibles en exposant une surface réactive neuve à la réaction. Cette augmentation de surface réactive a également une influence sur la vitesse de disparition du char.

II.4 Conclusion

L'étude de la gazéification d'une particule de char à la vapeur d'eau fait apparaître trois régimes de réaction :

- un régime limité par la réaction chimique (régime I), dans lequel la gazéification se fait de manière homogène dans toute la particule ;
- un régime limité par les transferts internes (régime II), dans lequel les phénomènes de transfert de matière et de chaleur au sein de la particule sont lents devant la cinétique de la réaction ;
- un régime limité par les transferts externes (régime III), dans lequel une couche de gaz appauvrie en vapeur d'eau et de température plus faible se forme autour de la particule et ralentit la réaction.

Il est à noter que, dans la pratique, la gazéification se situe en général dans un régime intermédiaire entre les régimes I et II, où s'instaurent des gradients thermiques et massiques au sein de la particule.

Différents modèles cinétiques ont été proposés pour la gazéification de char à la vapeur d'eau. Les plus élaborés sont basés sur le mécanisme de réaction de Langmuir-Hinshelwood, qui prend en compte les phénomènes d'adsorption et d'inhibition par l'hydrogène. Le rôle joué dans la réaction par la surface réactive est universellement reconnu, mais la problématique repose aujourd'hui sur l'identification des pores qui participent réellement à la réaction.

D'autre part, la surface réactive se modifie au cours de la conversion, et complique encore sa modélisation. En effet, l'ouverture de nouveaux pores par la réaction conduit à une augmentation continue de la surface réactive accessible. Pour traduire l'évolution de la surface réactive, certains auteurs ont adapté des modèles existants pour le charbon minéral alors que d'autres ont préféré appliquer des corrélations totalement empiriques en fonction du taux de conversion.

L'avancement de la réaction peut conduire à la dislocation progressive de la matrice poreuse par fracturation et fragmentation périphérique. Ces phénomènes sont d'autant plus difficiles à considérer qu'ils sont mal connus et aléatoires. La fragmentation périphérique est souvent modélisée par une valeur de porosité critique au-delà de laquelle le fragment de char disparaît. Cependant, cette approche n'a à ce jour pas été réellement confrontée à des résultats expérimentaux.

Chapitre III

**Etude expérimentale de la gazéification
à la vapeur d'eau d'une particule de charbon de bois**

Chapitre III

Etude expérimentale de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule de charbon de bois

III.1 Introduction

Ce chapitre présente les expérimentations de pyrolyse de particules de bois et de gazéification à la vapeur d'eau des particules de char obtenues.

Les expérimentations de pyrolyse sont menées à différentes vitesses de chauffe. Une attention est portée à l'influence de la vitesse de montée en température pendant la pyrolyse sur la réactivité du char lors de la gazéification. La recherche d'un critère de surface réactive est entreprise.

Les expérimentations de gazéification sont réalisées sur des particules de char isolées à l'aide d'un dispositif expérimental de type "macro-TG". Les cinétiques de gazéification ainsi que l'évolution morphologique des particules pendant leur conversion sont mesurées et discutées. Nous présentons également une étude sur l'influence des paramètres température, pression partielle de vapeur d'eau et taille des particules sur la vitesse de gazéification.

III.2 Dispositif expérimental

III.2.1 Description

Le dispositif développé dans le cadre de ce travail pour l'étude de la gazéification de particules de char isolées s'apparente à un réacteur de type "macro-TG" (Thermo-Gravimétrie). Il a été conçu sur la base d'un réacteur existant, décrit précisément dans [103], et modifié pour répondre à nos besoins.

L'expérience consiste à suspendre une particule de char dans une atmosphère à pression atmosphérique, contrôlée en température, pression partielle de vapeur d'eau et vitesse

d'écoulement. La masse de la particule de char est mesurée en continu et permet de suivre la conversion du solide pendant sa gazéification (Figure III-1).

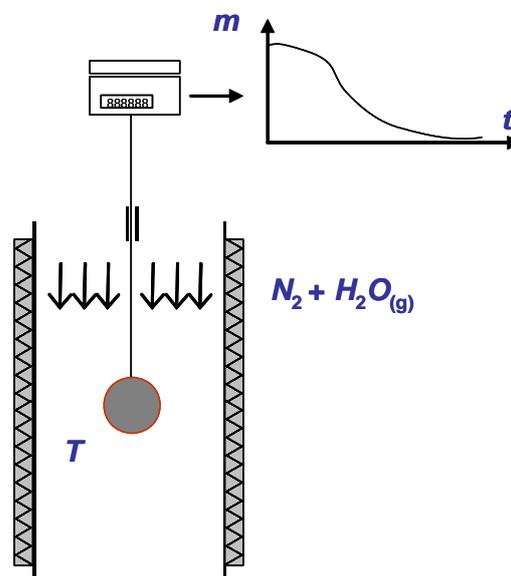
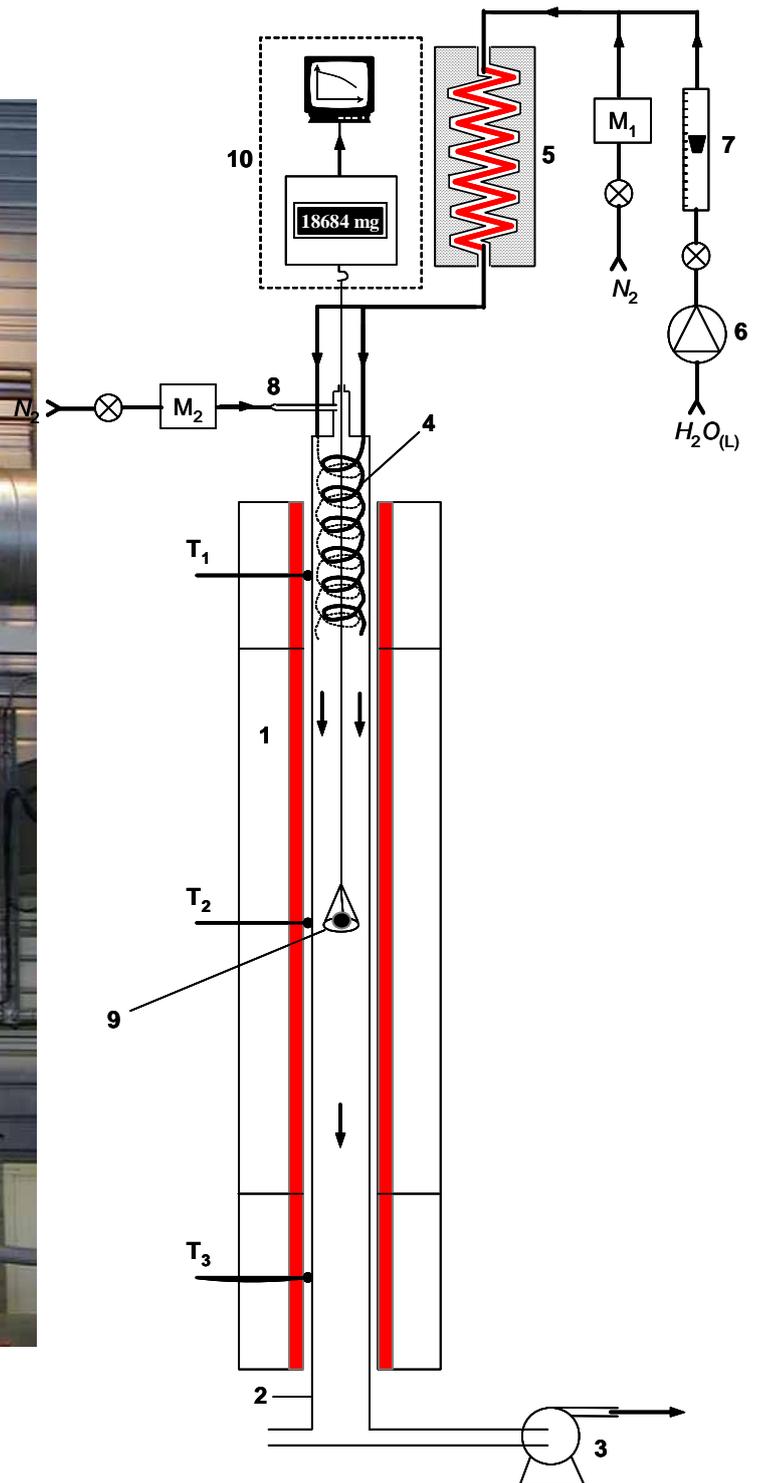


Figure III-1 : Principe du dispositif de "macro-TG" utilisé pour la gazéification d'une particule de char isolée

Le réacteur (Figure III-2) est constitué d'un tube en quartz de 2 m de longueur totale et 80 mm de diamètre intérieur (1). Le chauffage électrique est assuré par trois éléments chauffants régulés indépendamment (T_1 , T_2 et T_3), et assurant une température uniforme le long du réacteur.

L'atmosphère de réaction est générée par un mélange d'azote et de vapeur d'eau dans des proportions variables. Le débit de vapeur d'eau est fixé à l'état liquide à l'aide d'une pompe péristaltique (6) et d'un débitmètre à flotteur (7) (Brooks, de type Sho-Rate GT 1355), précis à 5% de la mesure. L'eau est mélangée à un flux d'azote contrôlé par un débitmètre régulateur massique (M_1) (Brooks, de type 5850 S), précis à 1% de la pleine échelle. Le mélange est ensuite dirigé vers un évaporateur (5) formé d'un tube hélicoïdal en acier inoxydable dont les parois sont chauffées électriquement. La température à la sortie de cet évaporateur est fixée à 200°C. Le mélange gazeux passe ensuite par un préchauffeur (4) constitué de deux tubes hélicoïdaux plongés à l'intérieur même du réacteur, lui permettant d'atteindre la température du four.



(1) four électrique (2) tube en quartz (3) extracteur (4) préchauffeur (5) évaporateur (6) pompe péristaltique (7) débitmètre à section variable (8) système de compensation du débit de fuite (9) panier de suspension (10) dispositif de pesage (T_i) thermocouples de régulation (M_i) débitmètres massiques

Figure III-2 : Dispositif expérimental de "macro-TG"

La particule de char est placée dans un panier tressé en fil de nickel (9) suspendu à la cellule d'une balance (10) (Mettler Toledo, de type AT460 précise à 0,1 mg). L'ensemble panier+particule est pesé en continu et la masse est enregistrée.

A un taux de conversion donné (*i.e.* à un instant donné), la particule de char peut être refroidie et récupérée afin de l'observer et de l'analyser. Pour stopper la conversion et éviter que la particule de char ne s'oxyde en sortant du four au contact de l'air extérieur, celle-ci est soumise à une atmosphère inerte (azote) dans une enceinte de récupération lors de sa sortie du réacteur (Figure III-3).

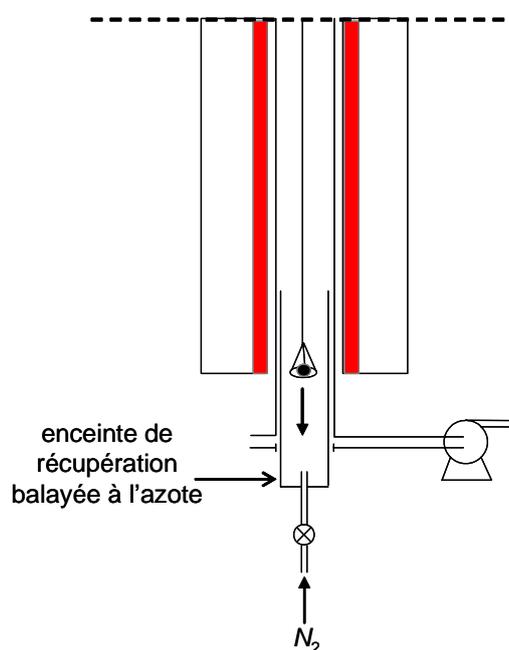


Figure III-3 : Dispositif de sortie et refroidissement d'une particule en cours de conversion

III.2.2 Précautions expérimentales

La pertinence de l'étude repose sur la maîtrise fine des conditions opératoires et des grandeurs mesurées. Une caractérisation "à vide" a été réalisée et la mesure de la masse a nécessité une attention particulière.

III.2.2.a Température

La température dans le four est régulée grâce aux thermocouples T_1 à T_3 positionnés le long du four (voir Figure III-2). Nous avons placé un thermocouple indépendant sur l'axe du tube

en quartz pour mesurer la température qui régnait effectivement au sein du four. Il s'est avéré que la température évoluait selon la hauteur dans le four. Nous avons donc choisi de toujours positionner la particule à la même hauteur d'une expérience à l'autre, soit au milieu du four, à 80 cm depuis le bas. La température a été mesurée au point où la particule est suspendue.

III.2.2.b Composition de l'atmosphère de réaction

La stoechiométrie du mélange azote/vapeur d'eau est contrôlée par un débitmètre massique (M_1) pour l'azote et par un débitmètre à flotteur (7) pour l'eau. Cependant, le passage du fil du dispositif de pesage par l'ouverture en haut du réacteur provoque un débit de fuite de vapeur d'eau du réacteur vers l'extérieur, faussant la maîtrise de la composition de l'atmosphère de réaction.

Afin de compenser cette fuite de vapeur d'eau par l'ouverture, un débit d'azote de 4 NL.min⁻¹, contrôlé par le débitmètre régulateur (M_2), est injecté par un petit tube (8) perpendiculaire au tube du réacteur (voir Figure III-2). Comme le décrit la Figure III-4, l'azote injecté est en partie évacué par l'ouverture. Le débit d'azote qui se mélange effectivement à l'atmosphère du réacteur a été mesuré par la méthode dite du *gaz traceur*, détaillée en Annexe II. Ce débit d'azote supplémentaire a été pris en compte dans la composition de l'atmosphère de réaction.

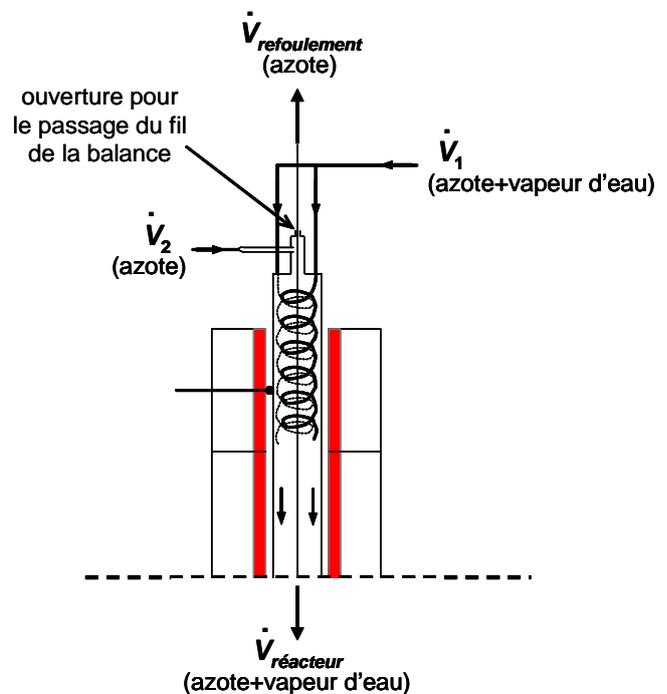


Figure III-4 : Dispositif de compensation des fuites par l'ouverture en haut du réacteur

III.2.2.c *Mesure de la masse*

Durant sa gazéification, la particule de char est suspendue dans le four à l'aide d'un panier muni d'un lest qui évite ses mouvements de balancement dans le four. Différents matériaux ont été testés pour le panier et le lest, dans les conditions opératoires de nos expériences.

Le premier dispositif de pesage, réalisé en acier inoxydable, a montré une augmentation de masse à vide de $10 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, dans une atmosphère composée d'azote et de 20% en mol de vapeur d'eau. Cette augmentation de masse traduit un phénomène d'oxydation du dispositif par la vapeur d'eau à haute température. La perte de masse de l'échantillon étant de l'ordre de $20 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les mêmes conditions, l'augmentation de masse du dispositif de pesage perturbait significativement la mesure. L'utilisation d'acier même inoxydable a donc été proscrite.

Le dispositif retenu au final est un panier en "treillis" réalisé par tressage de fils de nickel ; le lest est une pièce de céramique. La variation de masse de ce dispositif, inférieure à 10 mg entre le début et la fin d'un test, est relevée pour chaque expérience. Une correction est ensuite apportée à la mesure de la masse de la particule de char.

III.2.3 **Mode opératoire**

Les particules de char sont obtenues par pyrolyse préalable de sphères de hêtre. Le protocole de préparation et la caractérisation des chars sont détaillés au paragraphe III-3.

Les tests de gazéification sont réalisés sous des conditions opératoires fixées au départ et non modifiées au cours du test. Quand la température du four est stabilisée à la valeur souhaitée (830, 930, ou 1030°C), le panier contenant l'échantillon est positionné au centre du four et suspendu à la cellule de la balance. L'échantillon est dans un premier temps placé dans une atmosphère inerte (azote) afin d'évacuer les matières volatiles résiduelles, l'humidité ainsi que les hydrocarbures adsorbés pendant le stockage du char. Lorsqu'une masse constante est atteinte, la pompe d'alimentation en eau est mise en marche. L'atmosphère réactive (0,1; 0,2 ou 0,4 atm H_2O) s'établit dans le réacteur en quelques secondes. La vitesse des gaz (0,09; 0,14 ou 0,30 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le réacteur est calculée en rapportant le débit volumique total de gaz à la section du réacteur. La masse de l'échantillon décroît progressivement pendant la gazéification jusqu'à atteindre une masse constante (celle des cendres), marquant la fin d'un essai.

Les expériences avec les billes de 20 et 30 mm de diamètre initial (avant pyrolyse) ont été menées avec une seule particule. Pour les particules de 10 mm de diamètre initial (avant pyrolyse), la masse d'une seule bille est faible (< 100 mg), ce qui diminue le rapport signal/bruit. Les expériences ont donc été menées avec 7 billes à la fois. Nous avons porté une attention particulière à l'arrangement des billes dans un plan horizontal avec un minimum de contact entre elles pour limiter les interactions. Un contact marqué entre les particules pourrait conduire localement à un appauvrissement en vapeur d'eau et à une température plus faible, entraînant un ralentissement de la gazéification.

III.3 Pyrolyse du bois à différentes vitesses de chauffe ; propriétés des chars

Une attention particulière a été portée à la préparation et à la caractérisation des chars avant leur gazéification. Les chars ont été préparés à trois vitesses de chauffe pour couvrir les conditions rencontrées dans les divers procédés envisageables en application industrielle.

III.3.1 Bois de départ

Nos échantillons de départ sont des billes de hêtre fabriquées en tournerie (Figure III-5). Leur géométrie sphérique et calibrée permet d'une part de s'affranchir du problème de différence de géométrie d'une expérience à l'autre, mais aussi de faciliter la modélisation numérique. Dans un réacteur industriel, la taille caractéristique du bois de départ est de l'ordre du cm : des billes de diamètre initial 10, 20 et 30 mm ont donc été retenues pour cette étude. Les analyses immédiate et élémentaire du bois sont présentées dans le Tableau III-1. Elles ont été réalisées sur bois sec selon les conditions préconisées par la norme NF-B55-101 (décrite en annexe I) relative à la mesure de l'indice de matières volatiles et du taux de cendres d'un charbon de bois. L'indice de matières volatiles obtenu à 950°C s'élève à 82%, tandis que le taux de cendres du bois est inférieur à 0,4%. La masse volumique apparente des billes de bois avant pyrolyse était de 668 kg.m⁻³ en moyenne.



Figure III-5 : Billes de hêtre utilisées ($d_p=10, 20$ et 30 mm)

Tableau III-1 : Analyses immédiate et élémentaire du bois de départ

Analyse immédiate	% _{mas} (sur sec)
cendres	0,4
matières volatiles	82,5
carbone fixe (par différence)	17,1
Analyse élémentaire	% _{mas} (sur sec)
<i>C</i>	44,2
<i>H</i>	5,5
<i>O</i> (par différence)	49,9

III.3.2 Pyrolyse du bois

L'étude de l'influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse a été conduite avec les billes de 10 mm de diamètre initial. Les billes de 20 et 30 mm de diamètre initial se fracturent lors de la pyrolyse à des vitesses de chauffe élevées, ne permettant pas l'état de leur gazéification.

Dans les installations industrielles, la vitesse de chauffe dépend fortement de la nature du procédé de pyrolyse et de la source de chaleur. Nous avons retenu trois valeurs de vitesse de chauffe couvrant une large gamme, en adéquation avec les procédés industriels :

- $2,6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$: valeur extrême, faible par rapport aux vitesses de chauffe rencontrées industriellement,

- 12 K.min^{-1} : vitesse de chauffe proche de celle de certains réacteurs en lit fixe, elle correspond à un chauffage à 500°C en 40 min,
- $\sim 900 \text{ K.min}^{-1}$: valeur la plus importante qui puisse être atteinte pour des particules de cette taille, représentant des conditions de montée en température proches de celles rencontrées dans les lits fluidisés.

Il convient de préciser que la vitesse de chauffe de la particule au cours de la pyrolyse est difficile à évaluer. Nous détaillons dans la suite la façon dont nous avons estimé cette grandeur.

Dans les deux premiers cas ($2,6$ et 12 K.min^{-1}), les pyrolyses ont été réalisées dans un four à moufle balayé par de l'azote. La vitesse de chauffe des particules a été estimée grâce à la température de consigne du four, supposée proche de celle du bois (étant donné les faibles vitesses de montée en température du four). Le four est ensuite maintenu à 800°C durant 1 heure. Le refroidissement de l'échantillon s'opère sous un balayage d'azote pour éviter tout contact avec l'air ambiant.

La pyrolyse la plus rapide est réalisée directement dans le réacteur de "macro-TG" (Figure III-2), sous une atmosphère d'azote à une température de 900°C . L'évolution de masse d'un lot de 7 particules de diamètre initial 10 mm, reportée Figure III-6, montre que leur pyrolyse complète s'opère en moins d'une minute. Nous avons donc estimé la vitesse globale de chauffe des particules à 900 K.min^{-1} . Les particules de bois sont conservées dans le four sous azote pendant 10 min jusqu'à stabilisation complète de la masse.

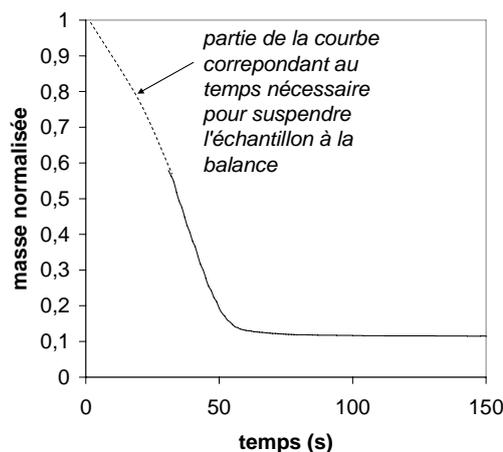


Figure III-6 : Evolution de la masse des billes de bois pendant leur pyrolyse dans le dispositif de "macro-TG"

III.3.3 Caractérisation des chars

III.3.3.a *Caractérisation macroscopique des chars*

Les échantillons de char ont été mesurés géométriquement et pesés après leur pyrolyse. Le processus de pyrolyse conduit à une réduction des dimensions de la particule ; le rétrécissement observé est plus faible dans la direction longitudinale des fibres que dans les directions perpendiculaires. Les particules ont donc perdu leur forme sphérique initiale au profit d'une forme "ovoïde" (Figure III-7).

Byrne et Nagle [15] ont observé ce phénomène plus précisément. En mesurant les réductions de dimensions sur des cubes de différents bois durant la pyrolyse, ils ont constaté un rétrécissement 10 à 20% plus faible dans la direction longitudinale que dans les dimensions transversales. Les auteurs expliquent ce comportement par la structure fortement anisotrope du bois de départ. En effet, le bois présente une structure fibreuse avec beaucoup plus de cellules longitudinales que transversales. L'alignement des microfibrilles de cellulose dans les cellules longitudinales confère aux fibres du bois une grande rigidité. Les fibres seraient ainsi moins dégradées par le processus de pyrolyse que les cellules transversales.

Le comportement anisotropique du bois pendant la pyrolyse affecte les propriétés du char. La conductivité thermique est en particulier beaucoup plus importante dans le sens des fibres que perpendiculairement. La densité du char n'est pas non plus uniforme sur toute la particule.

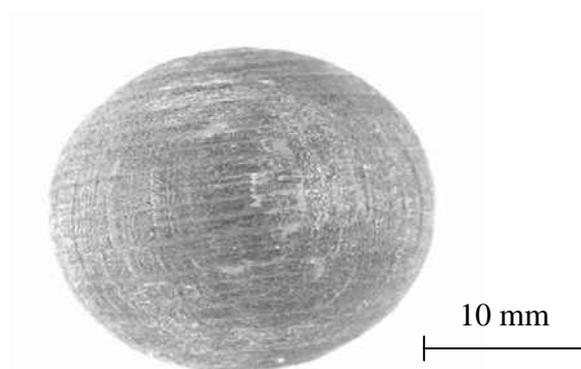


Figure III-7 : Particule de char de 30 mm de diamètre initial montrant une forme ovoïde après la pyrolyse

La forme "ovoïde" des chars rend leur taille difficile à caractériser, puisqu'on observe une différence de 30% entre la plus petite et la plus grande dimension. Par exemple, dans le cas d'une bille de 30 mm de diamètre initial, les trois dimensions mesurées sont respectivement de 17,5; 20,9 et 24,2 mm. Dans le Tableau III-2, la taille des chars est représentée par un *diamètre équivalent*, calculé comme la moyenne des trois dimensions mesurées. Le Tableau III-2 regroupe également les valeurs calculées de masse volumique apparente et de porosité. La masse volumique apparente des billes de char a été calculée à partir de la masse et du diamètre équivalent.

Des écarts importants entre les masses volumiques apparentes des chars préparés aux différentes vitesses de chauffe ont été observés : les valeurs varient de 507 kg.m⁻³ pour les chars obtenus par pyrolyse à 2,6 K.min⁻¹ à seulement 219 kg.m⁻³ pour les chars obtenus à 900 K.min⁻¹, soit un rapport de 2,3. Le fait que des vitesses de chauffe importantes engendrent des chars à faible masse volumique apparente a déjà été observé par de nombreux auteurs [1,18,36,89,99,118]. Le diamètre des particules de char est similaire pour les trois vitesses de chauffe.

Ce résultat peut également être explicité en terme de porosité ε_η , selon :

$$\varepsilon_\eta = \frac{\text{volume vide}}{\text{volume total}} = 1 - \frac{\rho_{\text{apparente}}}{\rho_{\text{solide}}} \quad (\text{III.1})$$

où $\rho_{\text{apparente}}$ et ρ_{solide} sont respectivement la masse volumique apparente du char et la masse volumique de la phase solide (carbone et cendres). La valeur de ρ_{solide} , mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium, est de l'ordre de 1900 kg.m⁻³ pour les trois chars. La porosité calculée des chars obtenus aux trois vitesses de chauffe varie entre 73 et 88%.

Malgré une réduction de volume dans un rapport de 3 pendant la pyrolyse, il est intéressant de noter qu'aucune fracture n'apparaît à la surface des particules de char de 10 mm de diamètre initial quelle que soit la vitesse de chauffe. Les particules de 20 et 30 mm de diamètre initial, pyrolysées à une vitesse de chauffe de 2,6 K.min⁻¹, ne sont pas fracturées non plus.

Tableau III-2 : Caractéristiques des billes de char après leur pyrolyse à différentes vitesses de chauffe (mesures effectuées sur échantillons secs et moyennées sur plusieurs particules)

diamètre initial		10 mm			20 mm	30 mm
vitesse de chauffe	K.min ⁻¹	2,6	12	900	2,6	2,6
diamètre équivalent	mm	7,05	6,92	7,76	14,07	20,87
masse	g	0,093	0,071	0,054	0,742	2,323
masse vol. apparente	kg.m ⁻³	507	449	219	509	488
porosité calculée	% _{vol}	73	76	88	73	74
mat. vol. dégagées	% _{mas}	75	81	86	74	75

Les pourcentages massiques de matières volatiles dégagées (Tableau III-2) correspondent à la perte de masse pendant la pyrolyse. La comparaison avec les valeurs mesurées par analyse immédiate du bois initial (Tableau III-1) est proposée Figure III-8. Les valeurs sont proches de la valeur "standard". Pour une montée en température de 900 K.min⁻¹, le pourcentage de matières volatiles dégagées dépasse la valeur standard pour atteindre 86%. Ces résultats confirment les observations d'autres auteurs (paragraphe II.2.2.b) selon lesquelles une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse conduit à une augmentation de la quantité de matières volatiles dégagées.

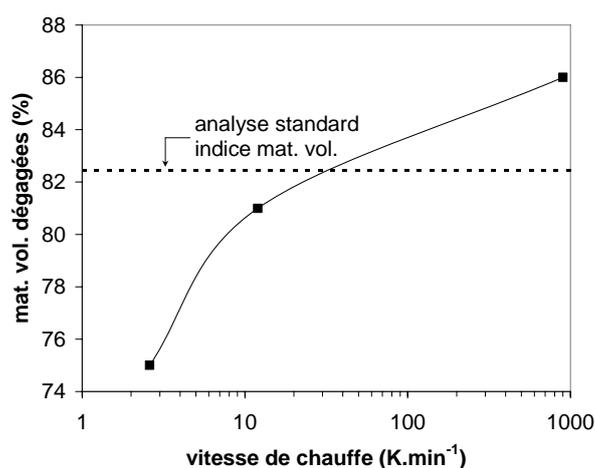


Figure III-8 : Influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur la densité apparente et sur le pourcentage massique de matières volatiles dégagées

III.3.3.b Analyse de la texture des chars

La texture des chars issus de la pyrolyse de billes de bois de 10 mm de diamètre initial à différentes vitesses de chauffe a été caractérisée. La notion de *texture* désigne les propriétés structurales microscopiques du char. Parmi elles, la surface spécifique et la distribution de tailles des pores sont des critères importants. Elles peuvent être déterminées par les méthodes classiques d'adsorption/désorption et de porosité au mercure, qui permettent de différencier les pores en fonction de leur diamètre d_{pore} :

- les micropores : $d_{pore} < 2 \text{ nm}$
- les mésopores : $2 < d_{pore} < 50 \text{ nm}$
- les macropores : $d_{pore} > 50 \text{ nm}$

Le principe des méthodes d'analyse utilisées est détaillé en Annexe I. La méthode d'adsorption/désorption permet de caractériser les pores dans les domaines micro et mésoporeux tandis que la porosimétrie mercure s'applique essentiellement au domaine macroporeux.

▪ Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption

Les isothermes d'adsorption et de désorption ont été tracées pour les trois chars préparés à trois vitesses de chauffe. Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type ASAP 2010 en utilisant comme adsorbat d'une part l'azote et d'autre part l'argon. A titre d'exemple, l'isotherme obtenue pour le char préparé à $2,6 \text{ K.min}^{-1}$ est présentée sur la Figure III-9 (une isotherme semblable a été obtenue pour le char préparé à 12 K.min^{-1}). L'augmentation rapide du volume adsorbé dans les basses pressions permet de conclure que l'échantillon est fortement microporeux. L'existence d'une légère hystérésis sur la courbe de désorption met en évidence la présence de quelques mésopores.

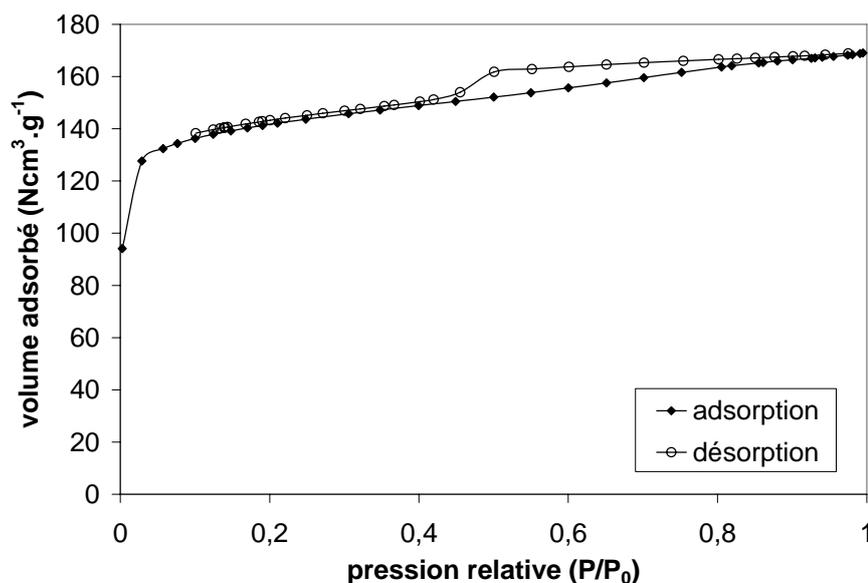


Figure III-9 : Isotherme d'adsorption et de désorption à l'azote du char préparé à 2,6 K.min⁻¹

Pour le char préparé à 900 K.min⁻¹, les différents essais n'ont pas permis d'obtenir une répétabilité acceptable et des courbes de désorption cohérentes. Les chars issus de biomasse, contrairement aux charbons minéraux, sont souvent difficiles à analyser avec la technique d'adsorption/désorption. Plusieurs auteurs [1,18] ont observé que la diffusion de l'azote dans les micropores était très lente, et rendait l'équilibre très difficile à atteindre. D'autres molécules plus petites que l'azote telles que le dioxyde de carbone ou de géométrie sphérique comme l'argon sont en général préférées dans le cas d'échantillons microporeux. Cependant, les analyses des chars préparés à 900 K.min⁻¹ avec de l'argon n'ont pas donné de meilleurs résultats.

A partir des isothermes obtenues, la surface spécifique ainsi que la répartition entre micro et mésopores ont été déterminées. La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode de Langmuir qui s'applique bien aux échantillons fortement microporeux. La distribution de la taille des pores, estimée par la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH) à partir de la courbe de désorption [90], a permis de calculer la surface des mésopores. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-3.

Les valeurs obtenues par analyse à l'azote ou à l'argon sont comparables pour les deux échantillons préparés à 2,6 et 12 K.min⁻¹ (~620 m².g⁻¹). Les analyses à l'azote ont mis en évidence une très faible surface mésoporeuse pour les deux échantillons (~70 m².g⁻¹), qui n'a

pas été détectée par les analyses à l'argon. Les analyses du char préparé à 900 K.min⁻¹ à l'azote et à l'argon ont mené à 4 valeurs de surface spécifique dispersées entre 22 et 64 m².g⁻¹. Les valeurs obtenues, inférieures à 100 m².g⁻¹, sont beaucoup plus faibles que pour les deux autres chars (~620 m².g⁻¹), ce qui révèle une différence de structure importante. Cependant, la fiabilité de ces résultats est fortement mise en cause par le manque de répétabilité des analyses et la forme non classique des courbes de désorption.

Tableau III-3 : Surfaces spécifiques des chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹ mesurées par adsorption/désorption à l'azote et à l'argon

vitesse de chauffe pyrolyse	Ar (m ² .g ⁻¹) Langmuir	N ₂ (m ² .g ⁻¹)	
		Langmuir	BJH (mesopores)
2.6 K.min ⁻¹	617	637	73
12 K.min ⁻¹	620	605	72
900 K.min ⁻¹	< 100 m ² .g ⁻¹		

▪ Porosimétrie mercure

Le volume cumulé des pores des trois échantillons préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹ a été mesuré à l'aide d'un appareil de type AUTOPORE II 9220. La mesure a été répétée 2 fois pour les deux échantillons préparés à 2,6 et 900 K.min⁻¹. Les résultats sont présentés Figure III-10. On remarque que la distribution volumique des pores pour le char préparé à 900 K.min⁻¹ est très différente par rapport à celle des deux autres chars.

La distribution de surface des pores (Figure III-11) a été calculée à partir de la distribution volumique des pores. Les courbes obtenues pour les trois chars sont semblables : la différence de distribution volumique des méso et macropores pour les chars préparés à 900 K.min⁻¹ (Figure III-10) n'engendre pas de différence significative dans la distribution de surface. En effet, les pores de diamètre supérieur à 0,1 μm, qui sont responsables de la majeure partie du volume poreux, présentent une surface négligeable par rapport à la surface totale des méso et macropores.

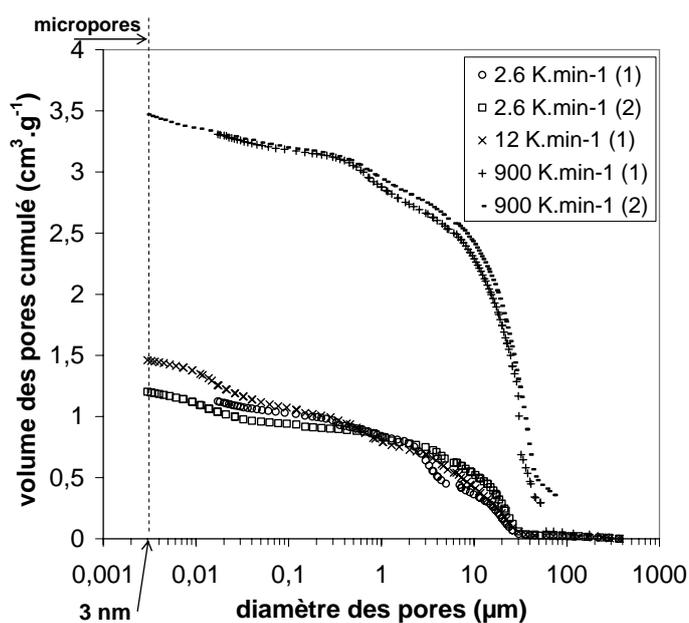


Figure III-10 : Volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores des chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹

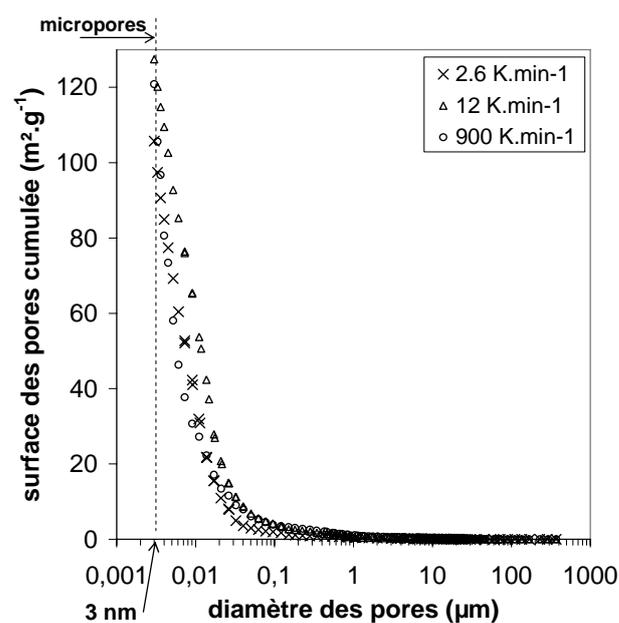


Figure III-11 : Surface poreuse cumulée en fonction de la taille des pores des chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹

Nous nous intéressons dans la suite à la surface des pores en excluant la microporosité. Le Tableau III-4 présente la porosité, le volume poreux et la surface poreuse cumulée des pores de diamètre supérieur à 3 nm pour les trois chars. Il apparaît que la surface poreuse (> 3 nm) des chars préparés à 900 K.min⁻¹ est du même ordre de grandeur que celle des chars obtenus à des vitesses de chauffe beaucoup plus faibles.

Tableau III-4 : Porosité, volume et surface des pores de diamètre supérieur à 3 nm des chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹

vitesse de chauffe pyrolyse	porosité calculée (%)	porosité mesurée (%)	volume poreux > 3 nm (mL.g ⁻¹)	surface des pores > 3 nm (m ² .g ⁻¹)
2.6 K.min ⁻¹	73	65	1,203	106
12 K.min ⁻¹	76	71	1,460	127
900 K.min ⁻¹	88	85	3,470	120

Cependant, il convient de préciser que nous ne pouvons accorder qu'une confiance relative à ces résultats. En effet, dans aucun des tests nous n'avons observé d'extrusion du mercure lors

de la redescende en pression, ce qui signifie que le mercure n'a pas été relargué par l'échantillon.

Il y a plusieurs explications possibles à ce phénomène. La plus plausible est que la structure du char a été endommagée lors de la montée en pression et que le mercure n'a donc pas pu être extrudé lors de la descente en pression [29]. Les structures fibreuses comme celle du char sont connues pour être difficilement analysables par porosimétrie mercure. Il semblerait qu'elles gonflent sous l'effet de la pression pour laisser entrer le mercure et l'empêchent de ressortir lors de la descente en pression. Les valeurs présentées ici sont donc probablement entachées d'une forte incertitude malgré la bonne répétabilité des mesures.

La porosité des chars est une donnée importante à connaître, en particulier pour la modélisation de leur gazéification. Le Tableau III-4 rappelle la valeur de la porosité des chars, calculée à partir de leur masse volumique apparente (paragraphe III.3.3.a). On note que les porosités mesurées par porosimétrie (excluant les pores de diamètre inférieur à 3 nm) sont proches des valeurs calculées à partir des masses volumiques apparentes : les valeurs mesurées sont inférieures de seulement 5% aux valeurs calculées.

III.3.3.c Conclusion

Les chars préparés à trois vitesses de chauffe présentent des masses volumiques très différentes, pouvant varier du simple au double selon que le char a été préparé à 900 ou 2,6 K.min⁻¹. Les particules de char n'ont pas gardé la forme sphérique initiale des billes de bois mais ont pris une forme "ovoïde" à cause du comportement anisotropique du bois pendant la pyrolyse.

Des analyses de texture ont également été réalisées, mais nous avons rencontré de grandes difficultés à appliquer les méthodes classiques d'adsorption/désorption et de porosimétrie mercure sur les chars, et en particulier sur ceux obtenus à une vitesse de chauffe élevée. Le char préparé à 900 K.min⁻¹ présente une surface spécifique beaucoup plus faible (< 100 m².g⁻¹) que les deux autres (620 m².g⁻¹). La surface des pores de diamètre supérieur à 3 nm est cependant identique pour les trois chars.

III.4 Gazéification à la vapeur d'eau d'une particule de charbon de bois

Il convient de préciser ici que par la suite, les particules seront référencées par le diamètre des billes de bois avant pyrolyse.

Nous avons réalisé des expériences de gazéification des chars à la vapeur d'eau selon le mode opératoire exposé au paragraphe III.2.3 et dans des conditions compatibles avec celles rencontrées dans les procédés de gazéification en lit fixe. Nous avons en particulier considéré des températures comprises entre 830 et 1030°C. D'autre part, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère de gazéification peut monter jusqu'à 0,4 atm si l'humidité du bois de départ est importante : des pressions partielles de vapeur d'eau comprises entre 0,1 et 0,4 atm ont été considérées dans ce travail. Enfin, une vitesse des gaz dans le réacteur comprise entre 0,09 et 0,14 m.s⁻¹ a été fixée pour cette étude.

Cette étude paramétrique, couvrant une large gamme de conditions opératoires, sera par la suite confrontée aux résultats numériques issus du modèle de particule développé dans le cadre de ce travail (chapitre IV). L'objectif est de déterminer précisément les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau, à prendre en compte dans le modèle.

III.4.1 Expérience de référence

L'expérience de gazéification dans les conditions :

- $T = 930^{\circ}\text{C}$
- $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$
- $v_{\text{gaz}} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$
- $d_p = 10 \text{ mm}$ (avant pyrolyse)
- vitesse de chauffe pyrolyse = 2,6 K.min⁻¹

représente notre référence. Cette expérience a été menée plusieurs fois pour s'assurer de la répétabilité de l'étude. La mesure de l'évolution de la masse de l'échantillon durant la gazéification a permis de calculer le taux de conversion X en chaque temps t suivant :

$$X(t) = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f} \quad (\text{III.2})$$

où m_i est la masse initiale de la particule, $m(t)$ sa masse à l'instant t et m_f la masse de cendres. La Figure III-12 représente l'évolution du taux de conversion du char en fonction du temps.

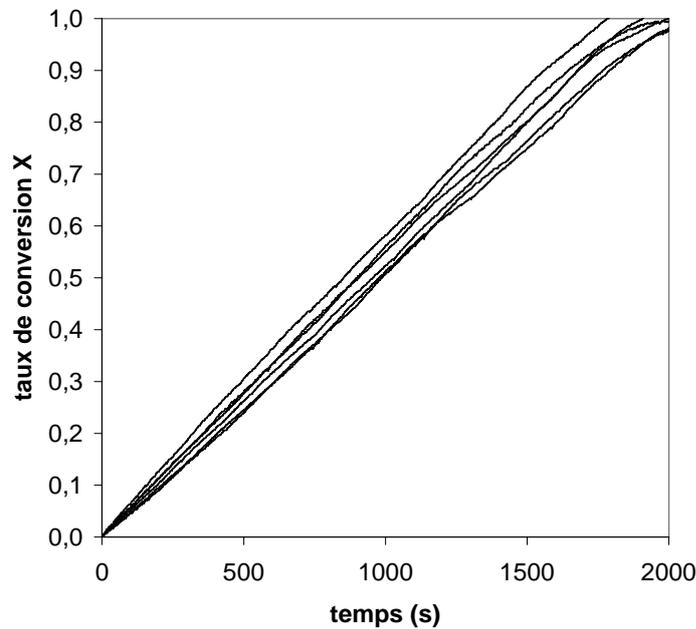


Figure III-12 : Résultats de 6 expériences de gazéification de particules de charbon de bois
($d_p=10$ mm, $T=930^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,2$ atm, $v_{\text{gaz}}=0,14$ m.s⁻¹)

Les différentes courbes constituent les essais de répétabilité : on note une déviation d'environ 10% pour 6 tests de répétabilité dans ces conditions. Cette valeur est acceptable si on considère l'hétérogénéité du matériau utilisé. Cependant, étant donné cette dispersion, toutes les expériences réalisées dans la suite de ce travail ont été au minimum doublées.

III.4.1.a Allure des courbes

L'observation des courbes Figure III-12 révèle une vitesse de gazéification dX/dt quasi-constante durant 90% de la conversion. Des résultats similaires ont déjà été mis en évidence par d'autres auteurs lors de tests de gazéification avec du dioxyde de carbone [19,24,61,96], mais ce résultat est nouveau en ce qui concerne la gazéification à la vapeur d'eau. Cette forme linéaire est caractéristique des charbons issus de biomasse. Pour les charbons minéraux, certains auteurs [1,29,107] ont obtenu une forme arrondie classique avec un ralentissement en fin de conversion.

Afin d'évaluer le temps de conversion complète du char, nous avons réalisé une approximation qui consiste à prolonger la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'horizontale en $X=1$. L'abscisse de l'intersection permet de déterminer. Dans nos conditions de référence, il est de l'ordre de 1900 s, soit environ 32 min.

III.4.1.b Evolution morphologique de la particule

Des particules de char de 30 mm de diamètre initial ont été partiellement gazéifiées dans les conditions de référence. Leur gazéification a été stoppée à divers taux de conversion : 20, 50 et 70%. L'observation de ces particules (Figure III-13) permet d'apprécier l'évolution de l'aspect macroscopique d'une particule pendant sa gazéification.

Le phénomène de fracturation apparaît après seulement 20% de conversion. A 50% de conversion, les fractures semblent très profondes même si la particule a conservé sa forme initiale. A 70% de conversion, le char a perdu sa taille et sa forme de départ.

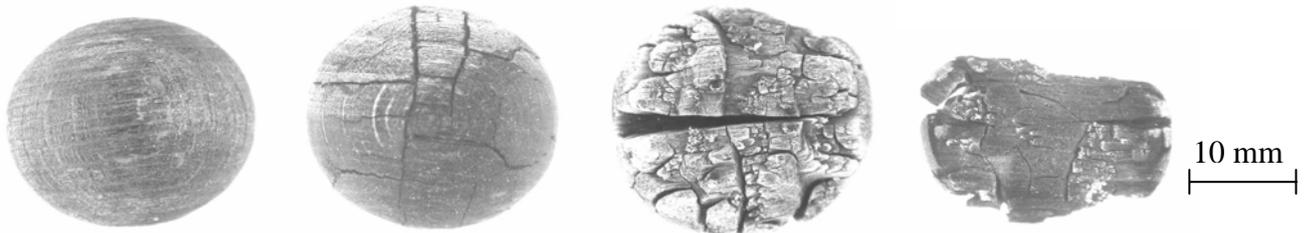


Figure III-13 : Observation macroscopique de particules de 30 mm de diamètre initial à divers taux de conversion (0, 20, 50 et 70%)

A chaque degré de conversion, trois dimensions ont été mesurées sur les particules de char. La Figure III-14 représente l'évolution du rayon moyen (calculé comme la moyenne de ces trois dimensions) en fonction du taux de conversion. Les valeurs de rayon moyen sont entourées d'un intervalle d'erreur représentant la différence entre la plus petite et la plus grande dimension mesurée.

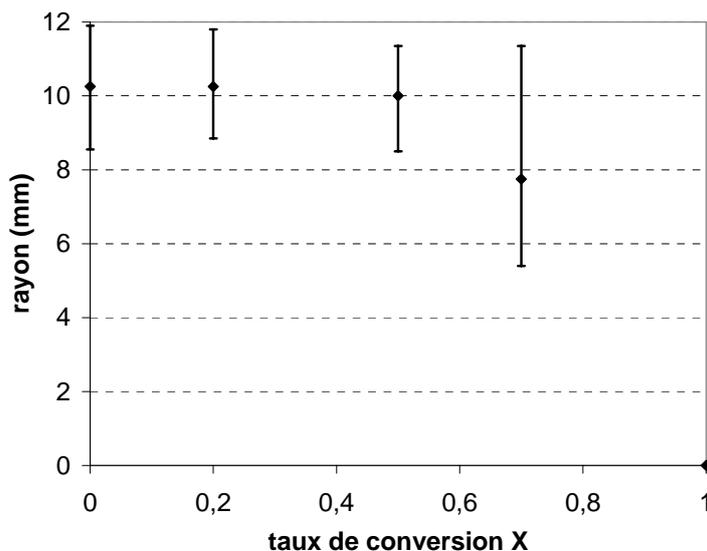


Figure III-14 : Evolution de la taille de la particule de char au cours de la conversion

L'observation des particules partiellement gazéifiées montre que leur taille moyenne est sensiblement constante jusqu'à 50% de conversion, mais diminue de 25% aux environs de 70% de conversion. Dasappa et al. [24] ont également observé dans leurs expériences de gazéification que la taille d'une particule de char restait constante jusqu'à 60% de conversion. La réaction n'est donc pas uniquement superficielle et s'opère également à l'intérieur de la particule : une telle observation va à l'encontre du modèle à cœur rétrécissant, parfois proposé pour modéliser la gazéification d'une particule de char.

D'autre part, la plus grande dimension est quasiment constante, même à 70% de conversion, alors que la dimension minimale a subi une réduction importante. Ce comportement anisotrope du char pendant sa gazéification s'explique par sa structure fibreuse.

III.4.2 Importance de l'atmosphère de gazéification dans la vitesse de conversion du char

Nous avons réalisé des expériences de gazéification dans différentes conditions opératoires, en faisant varier un à un les paramètres autour des conditions de référence. Tous les tests ont été réalisés sur des billes de 10 mm de diamètre initial préparées à $2,6 \text{ K.min}^{-1}$.

III.4.2.a Température du gaz environnant

Afin de tester l'influence de la température sur la vitesse de conversion, nous avons fait varier la température entre 830 et 1030°C. Les autres paramètres opératoires sont : $p_{H_2O} = 0,2 \text{ atm}$ et $v_{gaz} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$.

L'évolution du taux de conversion du char en fonction du temps pour les trois températures est présentée Figure III-15.

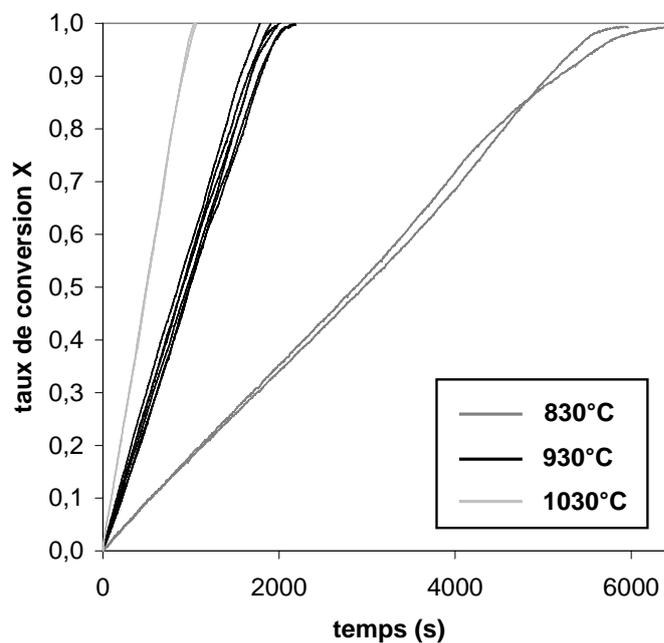


Figure III-15 : Influence de la température sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($d_p=10 \text{ mm}$, $p_{H_2O}=0,2 \text{ atm}$, $v_{gaz}=0,14 \text{ m.s}^{-1}$)

La gazéification est très sensible à la température : la réaction à 830°C est 6,5 fois plus lente qu'à 1030°C. La conversion complète est atteinte au bout de 1000 s (17 min) à 1030°C, 1900 s (32 min) à 930°C et 6500 s (1 h 48 min) à 830°C. De nombreux auteurs ont déjà quantifié – pour les chars qu'ils utilisaient – l'impact de la température sur la réaction de gazéification à la vapeur d'eau [6,25,46,88].

III.4.2.b Pression partielle de vapeur d'eau

L'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse de conversion a été étudiée par des expériences dans des mélanges à différentes proportions molaires en H_2O et N_2 (10 à 40% d' H_2O). Les autres paramètres opératoires sont fixés à : $T = 930^\circ C$ et $v_{gaz} = 0,14 m.s^{-1}$.

L'évolution du taux de conversion du char en fonction du temps pour trois pressions partielles de vapeur d'eau est présentée Figure III-16.

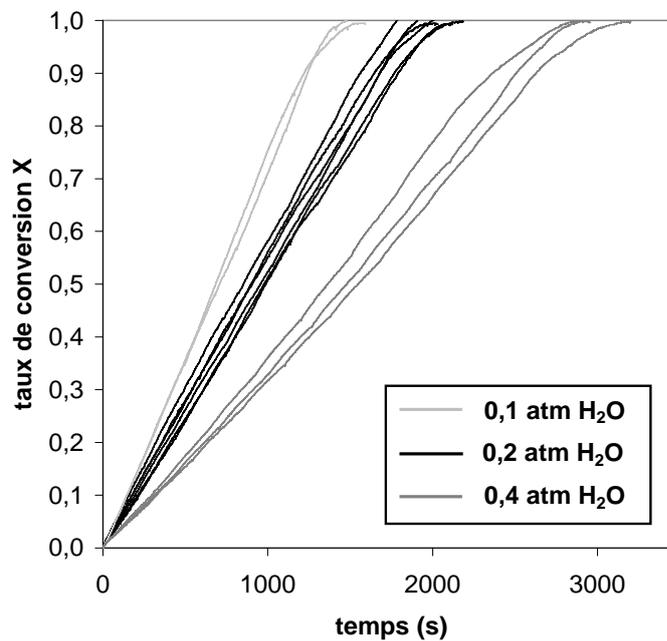


Figure III-16 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($d_p=10$ mm, $T=930^\circ C$, $v_{gaz}=0,14$ m.s⁻¹)

La gazéification est moins sensible à la pression partielle de vapeur d'eau qu'elle ne l'est à la température sur les plages étudiées. On observe un rapport de 1,9 entre les vitesses de gazéification pour des pressions partielles de vapeur d'eau variant de 0,4 à 0,1 atm. Le temps de conversion complète est de 1500 s (25 min), 1900 s (32 min) et 2900 s (48 min) pour des pressions partielles de vapeur de 0,4, 0,2 et 0,1 atm respectivement.

III.4.2.c Vitesse des gaz dans le réacteur

La vitesse des gaz autour de la particule a une influence sur les transferts externes et donc potentiellement sur la température et la pression partielle de vapeur d'eau autour de la particule dans le cas où une limitation par les transferts externes existe.

Différents auteurs [24,96] ont étudié le rôle des transferts externes dans la gazéification des chars. Standish et Tanjung [96] ont fait varier la vitesse des gaz autour d'une particule de char de 22 mm entre 0,0087 et 0,0433 m.s⁻¹, et ont mesuré le temps de conversion complète du char. Le temps de conversion complète passe par un maximum pour une vitesse de 0,026 m.s⁻¹, puis diminue, pour finalement atteindre une valeur constante au-delà de 0,0433 m.s⁻¹. Dasappa et al. [24] ont mené les mêmes expériences avec des particules de char de 10 mm de diamètre et ont également observé un pic, mais pour un nombre de Reynolds inférieur. Cependant, ils n'ont donné aucune explication à ce phénomène.

Nous pensons que l'explication peut résider dans l'existence d'une compétition entre la convection forcée (vers le bas) par la circulation du gaz de l'atmosphère et la convection naturelle solutale (vers le haut) de l'hydrogène dégagé, plus léger que l'atmosphère de réaction (Figure III-17). A une certaine vitesse, il y a équilibre entre la convection naturelle de l'hydrogène et la convection forcée du gaz d'alimentation, entraînant une stagnation de gaz enrichi en hydrogène. Ce phénomène se traduit par un appauvrissement en vapeur d'eau autour de la particule et donc un ralentissement de la vitesse de conversion.

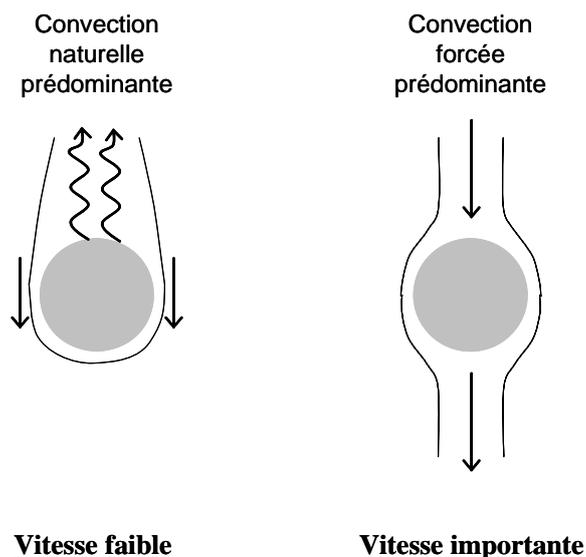


Figure III-17 : Compétition entre la convection naturelle et la convection forcée autour de la particule de char

Dans le cas d'un réacteur en lit fixe, les vitesses de gaz autour des particules sont suffisantes pour que la convection naturelle soit négligeable par rapport à la convection forcée. En effet, la vitesse de Darcy dans un réacteur en lit fixe est de l'ordre de 2 m.s^{-1} , si bien que la convection forcée est prédominante sur la convection naturelle.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse des gaz dans le réacteur (vitesse moyenne sur la section) dans la gamme de vitesses comprises entre $0,09$ et $0,30 \text{ m.s}^{-1}$ afin de nous trouver dans le domaine de convection forcée prédominante et en écoulement laminaire.

Une variation de la vitesse des gaz dans un rapport de 3 n'a pas montré une influence significative (Figure III-18). Nous observons bien une certaine dispersion des courbes, mais toutes sont comprises dans l'intervalle d'erreur de l'expérience de référence.

Nous pouvons conclure à une influence négligeable de la vitesse des gaz sur la vitesse de conversion dans notre gamme de variation et pour des particules de 10 mm de diamètre initial. Ce résultat pourra être interprété grâce au modèle numérique.

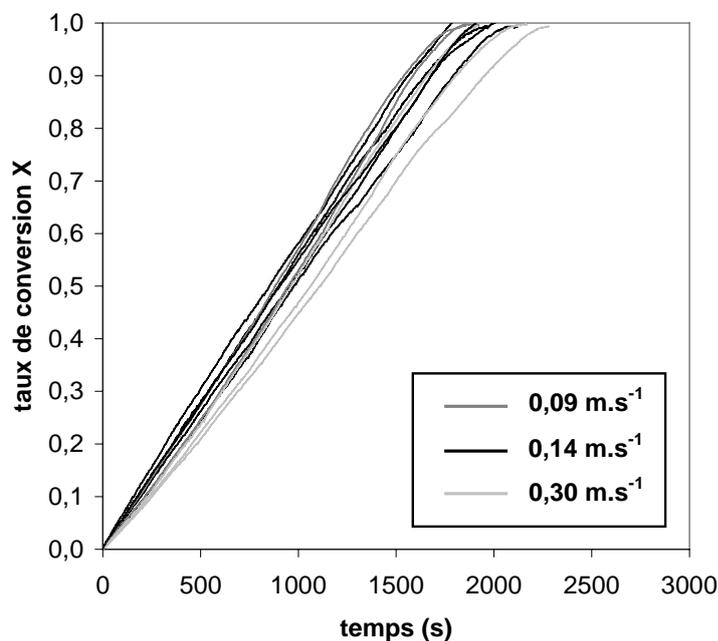


Figure III-18 : Influence de la vitesse des gaz autour de la particule sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($d_p=10 \text{ mm}$, $T=930^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,2 \text{ atm}$)

III.4.3 Influence de la taille des particules sur la vitesse de conversion du char

III.4.3.a Impact de la taille des particules sur les transferts

Dans la gamme de tailles de particules utilisées dans les procédés de gazéification en lit fixe, les transferts sont souvent limitants pour la réaction. La plaquette forestière ("wood chip"), dont la taille caractéristique est de l'ordre du cm, est le combustible le plus utilisé.

Nous avons mené des expériences de gazéification avec des billes de 10, 20 et 30 mm de diamètre initial, préparées à $2,6 \text{ K.min}^{-1}$. Les paramètres de l'atmosphère de réaction sont fixés à : $T = 930^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$ et $v_{\text{gaz}} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont présentés Figure III-19. On note que la conversion est fortement ralentie par l'augmentation du diamètre des particules, ce qui confirme que les transferts (internes et/ou externes) limitent la réaction dans le cas de particules macroscopiques. Les temps de conversion complète τ observés sont respectivement de 1900 s (32 min), 2600 s (43 min) et 4500 s (1 h 15 min) pour des particules de 10, 20 et 30 mm de diamètre initial.

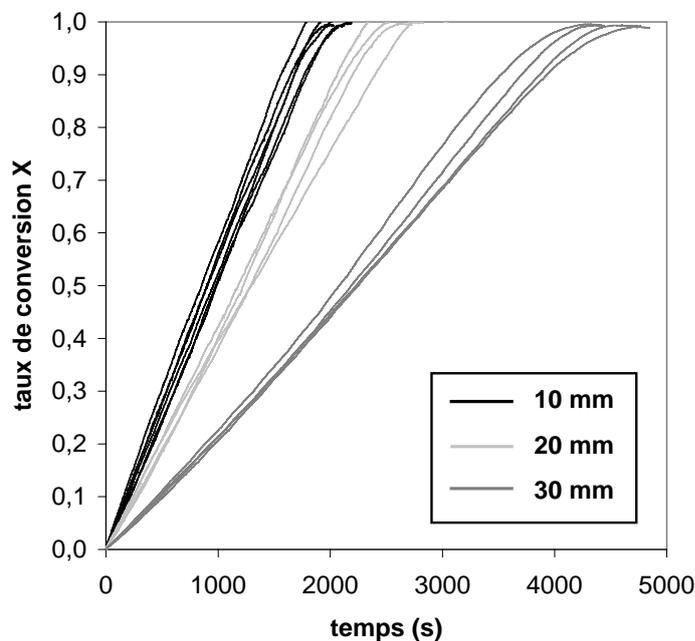


Figure III-19 : Influence du diamètre initial des particules sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps ($T=930^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,2 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}}=0,14 \text{ m.s}^{-1}$)

III.4.3.b Effets de la fracturation sur la gazéification des grosses particules

L'observation des particules partiellement gazéifiées (Figure III-13) a révélé l'apparition du phénomène de fracturation après seulement 20% de conversion sur des particules de 30 mm de diamètre initial. A 50% de conversion, les fractures semblent très profondes même si la particule a conservé sa taille et sa forme initiale.

L'observation fine des courbes de gazéification des particules de char de 20 et 30 mm de diamètre initial (Figure III-19), montre une légère cassure dans la pente des courbes après 50% de conversion, plus marquée avec les particules de 30 mm de diamètre initial qu'avec celles de 20. Nous pensons que cette accélération de la gazéification peut être attribuée au phénomène de fracturation de la particule. En effet, l'apparition de fractures facilite la diffusion des réactifs à l'intérieur de la particule. Manocha et al. [67] et Struis et al. [97] ajoutent même que la fracturation augmente localement la surface réactive en exposant à la réaction de nouveaux sites actifs.

En revanche, cette cassure sur les courbes de gazéification n'a pas été observée pour des particules de plus petit diamètre (10 mm), moins sujettes à la fracturation du fait de leur dimension plus faible.

L'analyse de la structure interne du char par tomographie à rayons X a confirmé l'importance du phénomène de fracturation au cours de la gazéification. Une particule de char de 30 mm de diamètre initial a été analysée par cette méthode après 20% de conversion.

La tomographie à rayons X est un outil d'analyse non destructif dont la vocation est la reconstruction d'images en coupes (champs de densités) d'un objet en trois dimensions [100]. Elle est souvent utilisée pour la localisation de fractures, cavités ou hétérogénéités à l'intérieur même d'un objet. Le principe est d'analyser l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. La traversée de la matière par les rayons X provoque une atténuation de leur intensité qui dépend de la densité du matériau traversé. Les données recueillies par des détecteurs sous des orientations multiples sont utilisées pour reconstruire mathématiquement l'image en deux dimensions de la variation de densité de l'objet.

L'appareil utilisé est un modèle Skyscan 1092-3 ; sa résolution spatiale est de 5 μm . L'appareil a réalisé 413 coupes (tous les 37,71 μm) selon la direction longitudinale du char. A partir de ces coupes, une reconstruction en trois dimensions a été réalisée à l'aide du logiciel *Noesys*.

Comme illustré par la Figure III-20, il est intéressant de noter que certaines fractures pénètrent jusqu'au cœur de la particule, même à un faible taux de conversion (20%).

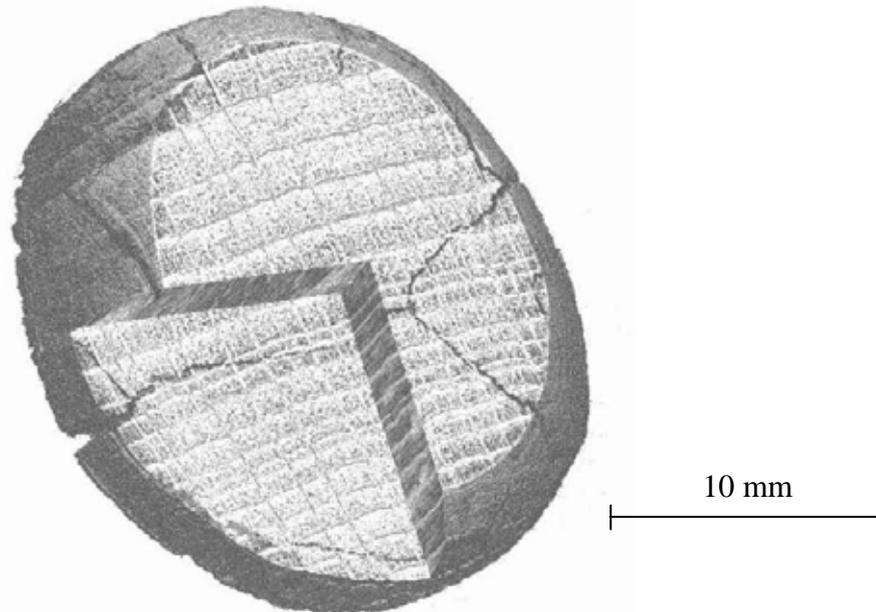


Figure III-20 : Vue en trois dimensions d'une particule de char gazéifiée à 20% de conversion, obtenue par tomographie à rayons X

Afin de pouvoir observer des différences de taux de conversion au sein de la particule de char, le contraste des porosités sur les coupes réalisées a été accentué grâce à un logiciel de traitement d'images. Par exemple sur la Figure III-21, plus l'image est sombre et plus la densité locale est grande. La particule semble relativement dense à l'exception d'une fine couche à la surface de la particule, où la gazéification est probablement très avancée. La porosité est cependant plus importante au centre de la particule près de la fracture. Cette observation suggère une augmentation locale du taux de conversion au centre de la particule, grâce à l'augmentation des transferts diffusifs le long de la fracture.

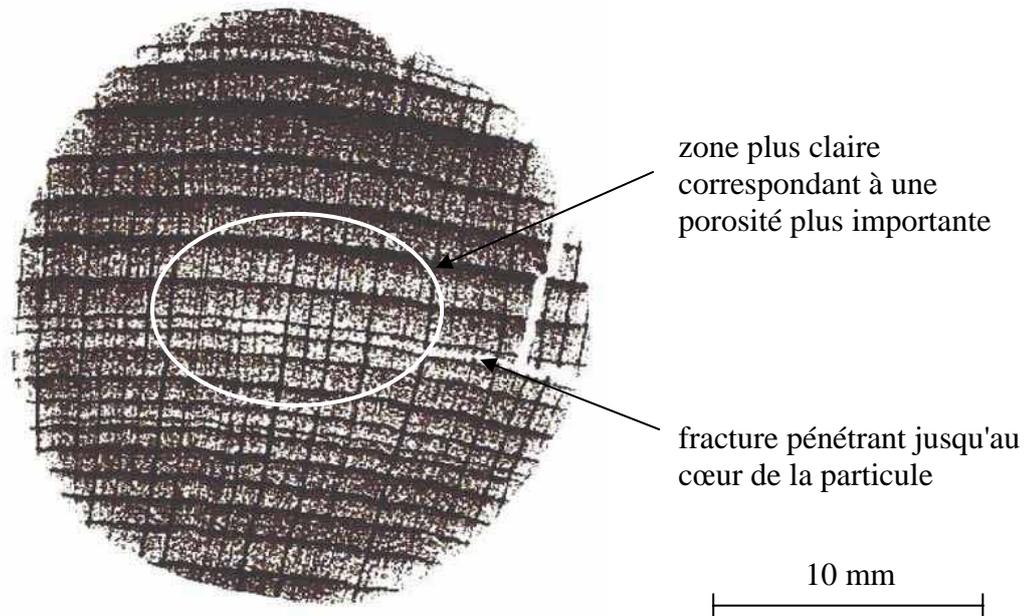


Figure III-21 : Coupe transversale d'une particule de char gazéifiée à 20% de conversion, obtenue par tomographie à rayons X

Cette étude a permis de mettre en avant l'influence des conditions opératoires sur la vitesse de gazéification du char. Cependant, la température, la pression partielle de vapeur d'eau, ou la taille des particules ne sont pas les seuls paramètres importants : les propriétés du char, et en particulier sa surface réactive, ont également une influence sur le déroulement de la gazéification. Nous nous intéressons dans la suite à l'impact de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur la surface réactive du char, et sur la réactivité du char pendant la gazéification.

III.4.4 Influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse

Les chars obtenus par pyrolyse des billes de bois de 10 mm de diamètre initial à différentes vitesses de chauffe (2,6; 12 et 900 K.min⁻¹) ont été gazéifiés dans les conditions de référence : $T = 930^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$ et $v_{\text{gaz}} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$. La Figure III-22 présente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour ces trois chars.

Les résultats indiquent des différences importantes dans les vitesses de gazéification des trois chars. Le temps de conversion complète varie dans un rapport de 2,4 selon que le char a été préparé à 900 K.min⁻¹ (800 s) ou à 2,6 K.min⁻¹ (1900 s). Différents auteurs [1,18,36,61,89,105] ont précédemment constaté ce phénomène, mais sur des plages de vitesses de chauffe beaucoup plus restreintes.

L'évolution de la masse de la particule au cours de sa gazéification peut s'exprimer par :

$$\frac{dm}{dt} = -k_{app} m \quad (III.3)$$

où k_{app} [s^{-1}] est la réactivité apparente du char. L'évolution de la réactivité apparente des trois chars au cours du temps est représentée Figure III-23.

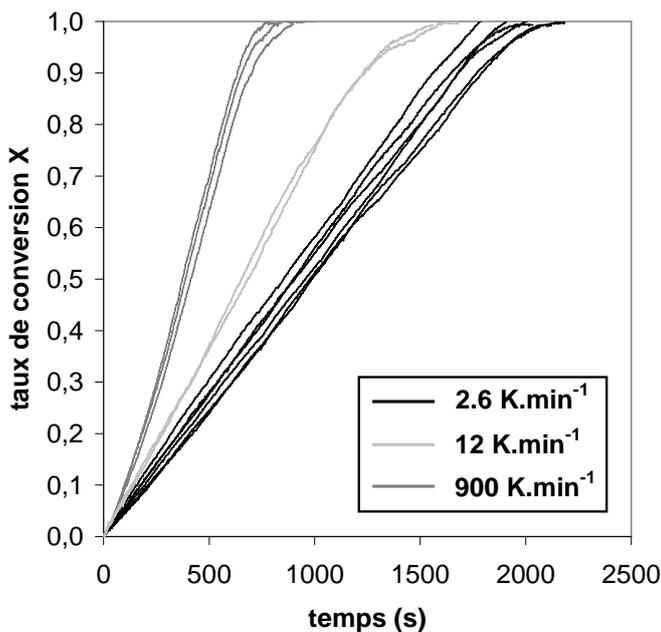


Figure III-22 : Influence de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps lors de la gazéification

($T=930^{\circ}C$, $p_{H_2O}=0,2$ atm, $v_{gaz}=0,14$ m.s $^{-1}$)

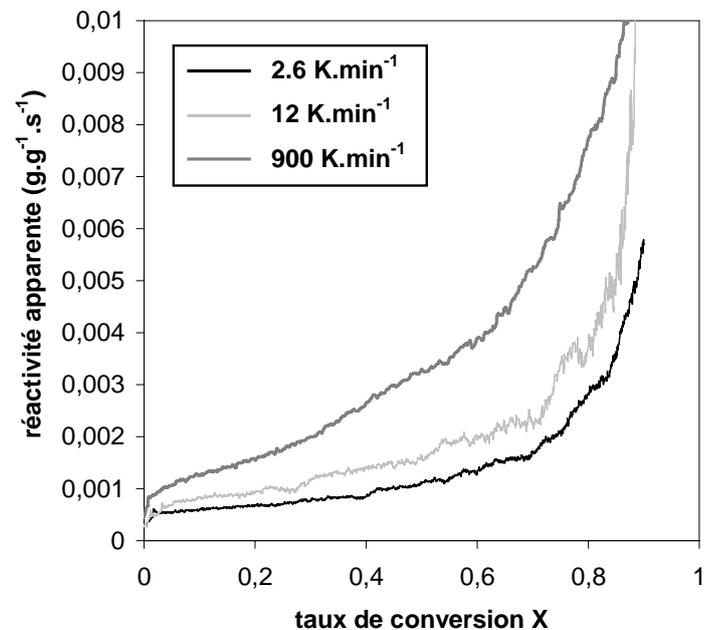


Figure III-23 : Evolution de la réactivité apparente des chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min $^{-1}$ en fonction de leur taux de conversion

Une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse se traduit par une augmentation de la réactivité apparente du char pendant sa gazéification. D'autre part, on note aussi une augmentation forte de la réactivité apparente du char au cours de la conversion : k_{app} est environ 10 fois plus importante en fin de conversion qu'en début de réaction. Par la suite, nous proposons une réflexion visant à identifier les phénomènes responsables de cette influence significative de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse sur la réactivité d'un char. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [71].

Nous montrons dans un premier temps que la limitation par les transferts internes et la désactivation thermique ne sont pas responsables de ce comportement. Nous proposons ensuite une explication s'appuyant sur l'influence de la surface réactive et sur l'effet catalytique des cendres.

III.4.4.a Transferts internes

Etant données les différences importantes de masse volumique apparente des chars (507 et 219 kg.m⁻³ pour les chars préparés à 2,6 et 900 K.min⁻¹), nous nous sommes posé la question de savoir si une limitation forte par les transferts internes n'était pas responsable des différences de vitesse de conversion des trois chars. Pour trancher sur la question, nous avons réalisé des expériences de gazéification sur des particules plus petites, obtenues en cassant les billes de char en 4 ou 5 morceaux.

- Pour les chars préparés à 900 K.min⁻¹ (les plus légers), nous n'avons pas observé de différence dans les vitesses de gazéification entre des billes cassées et entières : il n'y a donc pas dans ce cas de limitation par les transferts internes.
- Pour les chars préparés à 2,6 K.min⁻¹, nous avons par contre observé une différence de 10% entre les vitesses de gazéification des billes cassées et entières, mettant en évidence une légère limitation par les transferts. Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par les résultats du modèle numérique (chapitre IV). Cependant, cette limitation par les transferts internes n'est pas suffisamment importante pour expliquer les différences dans les vitesses de gazéification des trois chars mesurées expérimentalement.

III.4.4.b Désactivation thermique

Plusieurs auteurs [19,61,85,105] ont observé qu'une augmentation du temps de séjour durant la pyrolyse à des températures élevées conduisait à une diminution de la réactivité du char pendant sa gazéification. Selon Kumar et Gupta [61], un temps de séjour prolongé à la température finale de pyrolyse permettrait un meilleur ordonnancement de la matrice carbonée. Il en résulterait une plus faible concentration en sites actifs disponibles pour la réaction et donc une plus faible surface réactive. Walker [105] explique plutôt la baisse de réactivité des chars par un phénomène d'agglomération des minéraux qui se produit lorsque le temps de séjour est suffisamment long. La mauvaise dispersion des minéraux qui en découle ferait baisser l'activité catalytique et donc la réactivité du char.

Rappelons que les chars préparés à 2,6 et 12 K.min⁻¹ ont été pyrolysés dans un four à moufle avec un temps de séjour de 1 heure à 800°C, alors que le char préparé à 900 K.min⁻¹ a été pyrolysé dans le dispositif de "macro-TG" avec un temps de séjour de seulement 10 min. Ce dernier a pu être moins affecté par le phénomène de désactivation thermique, ce qui expliquerait sa réactivité plus importante.

De nouveaux essais de pyrolyse à 900 K.min⁻¹, cette fois avec un temps de séjour de 1 heure, ont été réalisés. Les expériences de gazéification de ces chars selon le même protocole ont montré que la vitesse de conversion restait identique. Par conséquent, nous pouvons conclure que les chars n'ont pas été affectés par la désactivation thermique.

III.4.4.c Influence de la surface réactive

La gazéification à la vapeur d'eau étant une réaction hétérogène, la surface des pores disponibles pour la réaction influence la réactivité apparente du char (comme cela a été présenté au paragraphe II.3.1.c). Or la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse a un impact sur la structure du char formé, et en particulier sur sa surface réactive [1,18,36,61,89,105]. De nombreux auteurs [18,29,58,85,89,92,107] attribuent l'augmentation de réactivité des chars avec l'augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse à une surface réactive plus importante.

D'autre part, l'augmentation de la réactivité apparente du char au cours de la conversion (Figure III-23) est souvent imputée à une augmentation continue de la surface réactive au cours du temps. Plusieurs auteurs [18,29,67] expliquent cette augmentation de la surface réactive par le fait que la réaction ouvre le volume poreux en élargissant les connexions entre les pores. La surface disponible pour la réaction serait donc étendue en rendant de nouveaux pores accessibles à l'agent oxydant.

L'observation au microscope électronique à balayage à fort grossissement d'une particule de char brut et d'une particule de char gazéifiée à 70% met en évidence des différences importantes dans l'aspect – en terme de rugosité – de la surface des pores, présenté pour les deux chars (Figure III-24). La matrice poreuse semble avoir été "endommagée" par la réaction, ce qui corrobore une augmentation de surface réactive avec la conversion. De manière similaire, Manocha et al. [67] ont observé un amincissement des parois des pores durant la gazéification, et la création de nouveaux pores à l'intérieur de ces parois, augmentant ainsi la surface réactive disponible pour la réaction.

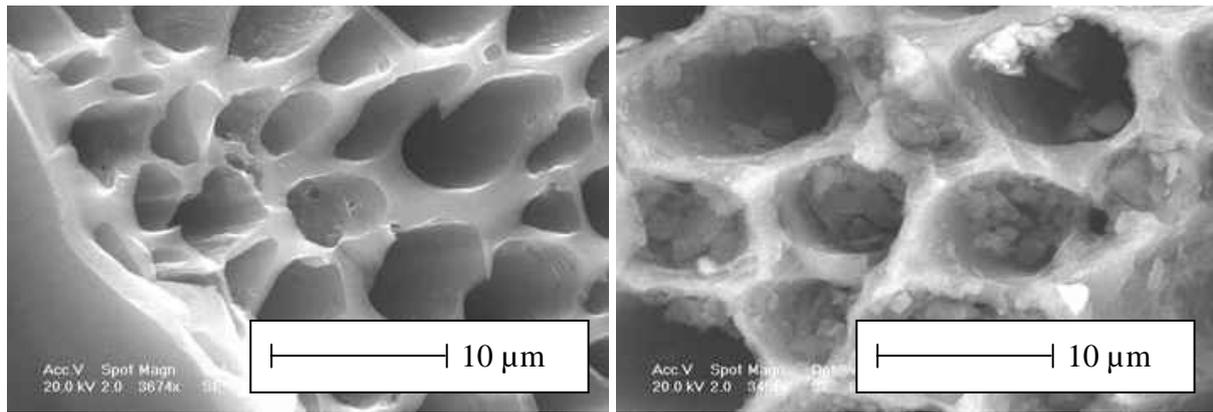


Figure III-24 : Observation au microscope électronique à balayage de la structure du char brut et du char gazéifié à 70% (coupe transversale)

Si la réactivité apparente est directement liée à la surface réactive S_r [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$], on peut écrire :

$$\frac{dm}{dt} = -k_{\text{int}}^1 S_r \quad m \quad (\text{III.4})$$

$$\text{où } k_{\text{app}} = k_{\text{int}}^1 S_r \quad (\text{III.5})$$

k_{int}^1 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] est la réactivité intrinsèque des chars. k_{int}^1 ne dépend que de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau. Si le modèle est adapté, sa valeur doit être identique pour les trois chars préparés à 2,6; 12 ou 900 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ et ne varie pas au cours de la conversion.

Cependant, la détermination de la surface réactive reste problématique. D'une part, comme il a été dit au paragraphe III.3.3.b, les mesures de surface réalisées sur les chars initiaux sont discutables. D'autre part, l'évolution de la surface réactive au cours de la gazéification est difficile à décrire.

Dans l'optique du développement du modèle numérique qui suivra, nous menons ici une réflexion visant à déterminer le meilleur indicateur de la surface réactive. Nous proposons dans un premier temps de considérer la surface spécifique – mesurée par adsorption/désorption d'azote – puis dans un deuxième temps la surface développée par les mésopores et les macropores uniquement – mesurée par porosimétrie mercure. Nous évoquons ensuite une approche différente proposée par plusieurs auteurs [50,58,66] pour

déterminer la surface réactive : la technique de "*Temperature-Programmed Desorption*" (TPD).

La surface initiale des pores obtenue par adsorption/désorption d'azote et celle obtenue par porosimétrie mercure sont représentées sur la Figure III-25 en fonction de la réactivité apparente initiale des trois chars. Celles-ci ont été relevées à $X=0,05$ sur les données correspondant à la Figure III-23. Les tendances observées sont discutées ci-dessous.

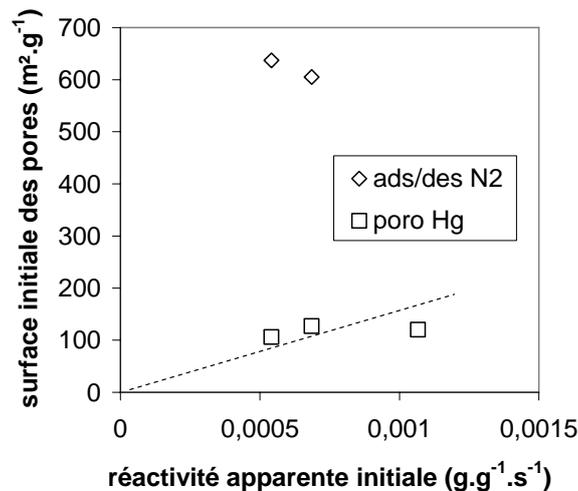


Figure III-25 : Surface initiale des pores mesurée par adsorption/désorption d'azote et porosimétrie mercure en fonction de la réactivité apparente initiale des chars

▪ Surface spécifique ou "*Total Surface Area*" (TSA)

La surface spécifique est souvent utilisée comme indicateur de la surface réactive. Pourtant, la Figure III-25 ne fait pas apparaître de relation de proportionnalité entre la surface spécifique initiale (mesurée par adsorption/désorption d'azote) et la réactivité apparente initiale des chars.

D'autre part, la réactivité apparente varie dans un rapport de 10 entre le début et la fin de la conversion (Figure III-23). Si la surface spécifique était représentative de la surface réactive, d'après l'équation (III.4), elle devrait évoluer dans les mêmes proportions que la réactivité apparente. Or les résultats issus de la littérature [18,29,67] n'indiquent pas une augmentation aussi importante de la surface spécifique au cours de la gazéification.

Les études réalisées sur la surface réactive dans le cas de diverses réactions hétérogènes [1,22,29,85,93] arrivent à la conclusion que les micropores (< 2 nm) ne participent pas ou peu à la réaction. Certains auteurs suggèrent en effet que la molécule d'eau est trop grosse pour diffuser dans les micropores. Or la surface spécifique représente la surface totale des pores, dans laquelle la contribution des micropores est majoritaire : la surface spécifique ne serait donc pas un bon indicateur de la surface réactive du char. Radovic et al. [85] et Walker [105] ont d'ailleurs observé que deux chars de même surface spécifique pouvaient présenter des réactivités apparentes différentes.

▪ **Surface des mésopores+macropores**

La surface des pores mesurée par porosimétrie mercure représente la surface développée par les pores de diamètre supérieur à 3 nm (mésopores et macropores). Cette surface cumulée des mésopores et des macropores est représentée Figure III-25.

Bien que la courbe ne soit pas une droite, la tendance est plus conforme à l'évolution attendue. Cette surface est certainement plus représentative de la surface réactive que la surface spécifique. Cette conclusion doit être nuancée par l'incertitude sur nos mesures, évoquée au paragraphe III.3.3.b. Cependant, certains auteurs [1,22,29,85,93] ont également mis en avant que la surface des macropores ajoutée à la surface d'une partie des mésopores était un bon indicateur de la surface réactive.

▪ **"Reactive Surface Area" (RSA) mesurée par TPD**

Différents auteurs [50,58,66] ont proposé de déterminer la surface réactive par la technique de "*Temperature-Programmed Desorption*" (TPD). La méthode, qui repose sur une approche complètement différente des méthodes d'analyse classiques, est détaillée en Annexe I.

L'intérêt de cette méthode est de pouvoir déterminer la surface réactive sans savoir quels sont les pores qui réagissent effectivement (en terme de diamètre de pores). D'autre part, elle s'applique spécifiquement à la réaction étudiée (dans notre cas la gazéification à la vapeur d'eau). Elle a l'avantage d'être très pragmatique contrairement aux méthodes d'analyse de surface classiques, qui sont beaucoup plus générales. Klose et Wolki [58] ont d'ailleurs observé une concordance entre l'évolution au cours de la conversion de la surface réactive RSA mesurée par méthode TPD et celle de la réactivité apparente du char pendant la gazéification à la vapeur d'eau. Cependant, l'inconvénient majeur de la méthode est qu'elle est

difficile à mettre en œuvre, puisqu'elle nécessite entre autres d'avoir recours à un spectromètre de masse. Nous n'avons pas pu la mettre en œuvre sur nos chars.

Pour conclure, nous dirons que le problème essentiel réside dans la difficulté de mesurer la surface des pores qui réagissent effectivement pendant la gazéification. Nous n'avons établi aucune corrélation nette entre les mesures de surface sur les chars (par adsorption/désorption d'azote et porosimétrie mercure) et leur réactivité apparente initiale. Une tendance générale a cependant été mise en évidence entre la surface des mésopores et des macropores et la réactivité apparente des chars. Une voie de travail intéressante consisterait à mesurer la surface réactive de nos chars par la technique TPD.

III.4.4.d *Effet catalytique des cendres*

D'après différents auteurs, la présence de cendres dans le char aurait un effet catalytique sur la réaction de gazéification d'un charbon minéral [33,94,114,116] ou d'un charbon de bois [30,51,98]. L'effet catalytique serait d'autant plus important que la teneur en cendres est élevée. Cependant, il semblerait que même de très faibles teneurs en cendres parviennent à catalyser la réaction.

Les teneurs en cendres des trois chars sont présentées dans le Tableau III-5. Une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse engendre un char avec une teneur en cendres plus élevée. En effet, une masse volumique apparente plus faible se traduit par une concentration des cendres au sein du char. Les différences de teneur en cendres pourraient être à l'origine des différences de réactivité apparente entre les trois chars.

Tableau III-5 : Taux de cendres calculés des trois chars préparés à 2,6; 12 et 900 K.min⁻¹

Vitesse de chauffe	2,6 K.min ⁻¹	12 K.min ⁻¹	900 K.min ⁻¹
Masse vol. apparente	507 kg.m ⁻³	449 kg.m ⁻³	219 kg.m ⁻³
Teneur en cendres	1,43%	1,66%	2,45%

Nous avons donc confronté les résultats au modèle suivant, qui suppose que la vitesse de réaction est proportionnelle à la teneur massique en cendres du char A :

$$\frac{dm}{dt} = -ka_{\text{int}}^1 A m \quad (\text{III.6})$$

où ka_{int}^1 [s^{-1}] est la réactivité intrinsèque (relative au taux de cendres). Les équations (III.3) et (III.6) permettent d'écrire :

$$k_{\text{app}} = ka_{\text{int}}^1 A \quad (\text{III.7})$$

Si le modèle (III.6) est adapté, une corrélation linéaire entre les réactivités apparentes et les teneurs massiques en cendres dans les chars devrait être observée. La Figure III-26 représente la réactivité apparente initiale ($X=0,05$) en fonction de la teneur en cendres initiale des trois chars. Le modèle semble parfaitement adapté pour prédire la gazéification au début de la réaction, puisque k_{app} est proportionnelle au taux de cendres des chars.

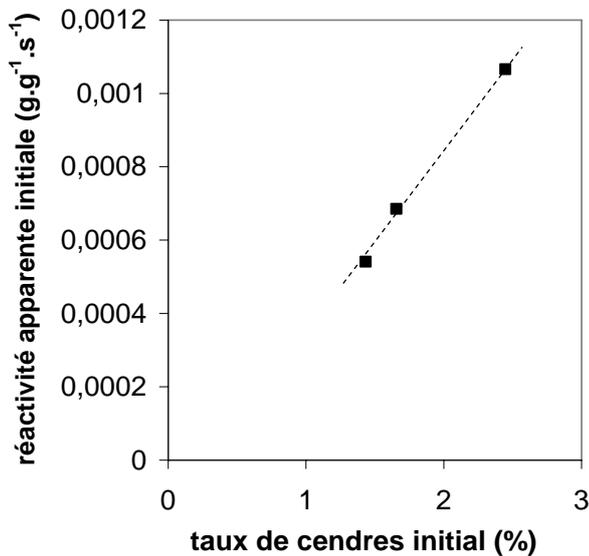


Figure III-26 : Réactivité apparente initiale des chars en fonction de leur taux de cendres initial

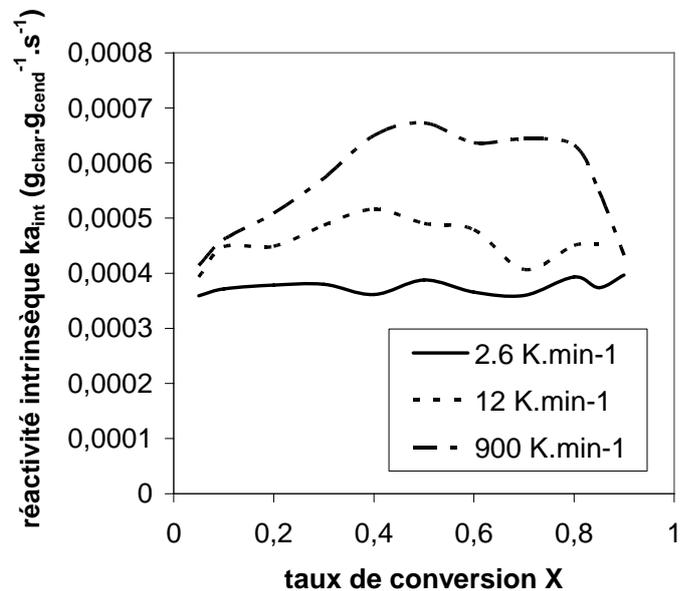


Figure III-27 : Evolution de la réactivité intrinsèque des chars préparés à trois vitesses de chauffe en fonction du taux de conversion

De plus, si le modèle est une représentation exacte de la réalité tout au long de la gazéification, la réactivité intrinsèque ka_{int}^1 doit avoir une valeur identique pour les trois chars et constante au cours de la conversion. La Figure III-27 qui représente l'évolution de ka_{int}^1 , calculée d'après les valeurs de k_{app} et du taux de cendres au cours de la conversion pour les trois chars. Les trois valeurs de ka_{int}^1 pour les chars obtenus à trois vitesses de chauffe sont

proches et varient dans un rapport inférieur à 2 au cours de la conversion, tandis que les valeurs de k_{app} varient dans un rapport supérieur à 10 (Figure III-23).

Il convient de préciser que le modèle (III.6) ne peut être considéré que pour des chars contenant des cendres, puisqu'une teneur en cendres nulle conduirait à une réactivité apparente nulle.

On peut donc penser que les cendres ont un effet catalytique sur la réaction malgré les faibles teneurs en cendres des chars. Cette hypothèse est supportée par la composition des cendres du bois de hêtre (Tableau III-6), analysées par ICP ("*Inductive Coupling Plasma*"). On note une quantité importante de calcium et de potassium dans les cendres, respectivement 45,5 et 38,0%, connus pour leur effet catalytique sur la gazéification de charbons de bois et de charbons minéraux [30,98,114,116].

Tableau III-6 : Composition des cendres du bois de hêtre initial

	$10^{-3} \%_{\text{mas}}$ dans le bois	$\%_{\text{mas}}$ dans les cendres
<i>Ca</i>	97	45,5
<i>K</i>	81	38,0
<i>Mg</i>	19	8,9
<i>P</i>	6,1	2,9
<i>Mn</i>	5,0	2,3
<i>Na</i>	3,1	1,5
<i>Fe</i>	1,6	0,8
<i>Zn</i>	0,4	0,2
<i>Cu</i>	0,2	0,1

Bien que les résultats obtenus mettent en évidence l'influence probable de la teneur en cendres sur la gazéification, cet effet catalytique des cendres mériterait d'être quantifié précisément. Une comparaison des vitesses de conversion de différents chars dont la teneur en cendres (ou minéraux) serait artificiellement modifiée permettrait de confirmer nos résultats. Dans ce but, deux types de prétraitements sont envisageables sur le bois ou le char : la déminéralisation ou au contraire l'enrichissement en minéraux.

Pour déminéraliser un bois ou un char, différents auteurs [51,69,116] ont eu recours à un lavage acide. Nous avons nous-mêmes réalisé la déminéralisation du bois initial par lavage acide. Celui-ci est très efficace (nous avons pu réduire de 90% la teneur en cendres de notre

bois) mais a l'inconvénient d'endommager la structure du bois en attaquant en particulier les celluloses et hémicelluloses. Les propriétés finales du char sont modifiées et rendent difficiles les conclusions quant au rôle des cendres sur la vitesse de gazéification.

D'autres auteurs [30,98] ont enrichi le bois ou le char en minéraux par imprégnation avec des solutions de sels minéraux. Ils ont ainsi quantifié l'effet catalytique de certains minéraux (*Na*, *K*, *Ca*, *Mg*, *Zn*, *Pb*, *Cu*, *Li*) grâce à des imprégnations avec des solutions de différentes concentrations. Les auteurs ont mis en évidence l'effet positif de l'augmentation de la teneur en cendres sur la vitesse de gazéification, jusqu'à un certain seuil de saturation après lequel la réactivité du char reste constante. Les minéraux occuperaient les pores du char, et bloqueraient donc l'accès de la vapeur d'eau aux sites actifs.

III.5 Conclusion

Nous avons mesuré les vitesses de gazéification à la vapeur d'eau de particules de char en utilisant un dispositif expérimental de type "macro-TG". L'erreur expérimentale, observée sur 6 tests de répétabilité, est inférieure à 10%. Une particule de char de 7 mm de diamètre (10 mm avant pyrolyse) se gazéifie complètement en 32 min dans une atmosphère à 930°C et sous 0,2 atm de vapeur d'eau. L'évolution du taux de conversion est quasiment linéaire au cours du temps.

L'observation de particules partiellement gazéifiées à différents taux de conversion a mis en évidence la formation de fractures profondes, probablement due à des contraintes mécaniques fortes entre le centre et la surface de la particule. Ces fractures accélèrent la gazéification, en facilitant la diffusion des réactifs à l'intérieur de la particule. Nous avons notamment observé par tomographie à rayons X une augmentation de la porosité le long de ces fractures.

L'influence sur la vitesse de gazéification des paramètres opératoires suivants a été mise en évidence et discutée :

- la température, entre 830 et 1030°C ;
- la pression partielle de vapeur d'eau, entre 0,1 et 0,4 atm ;
- la vitesse des gaz dans le réacteur, entre 0,09 et 0,30 m.s⁻¹ ;
- le diamètre des particules de char, entre 7 et 21 mm ;
- la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse, entre 2,6 et 900 K.min⁻¹.

La température est le paramètre le plus influant sur la gazéification : les vitesses de gazéification varient dans un rapport de 6,5 selon que la réaction a lieu à 830 ou à 1030°C. La gazéification est également sensible à la pression partielle de vapeur d'eau : nous avons observé une vitesse de gazéification 1,9 fois plus importante selon que la pression partielle de vapeur d'eau est de 0,4 ou de 0,1 atm. Nous avons de plus mis en évidence une limitation de la réaction par les transferts dans notre gamme de tailles de particules. Cette limitation est faible dans le cas des plus petites particules (7 µm).

La vitesse de chauffe pendant la pyrolyse a une influence très significative sur les propriétés et la réactivité du char à la vapeur d'eau. Bien qu'il soit admis aujourd'hui que la surface réactive ait un rôle capital dans le processus de gazéification, sa détermination reste sujette à discussion. Les analyses de texture des chars n'ont pas permis de déceler une relation nette entre la réactivité du char et une surface de pores. La surface spécifique, souvent prise comme référence, n'est pas un bon indicateur de la surface réactive. La surface des pores de diamètre supérieur à 3 nm semble plus proche de la réalité mais n'est pas un critère complètement satisfaisant.

D'autre part, un effet catalytique des cendres sur la gazéification a été mis en évidence. Cependant, les différences de teneur en cendres des chars ne suffisent pas à expliquer totalement leur différence de réactivité.

Il est probable que la réaction de gazéification soit influencée à la fois par la surface réactive – qui évolue au cours de processus de gazéification – et la teneur en cendres : il ne nous a pas été possible de distinguer ces deux phénomènes.

Cette étude expérimentale précise et complète est utilisée par la suite pour valider le modèle numérique de gazéification d'une particule de charbon de bois.

Chapitre IV

Modélisation de la gazéification d'une particule de charbon de bois

Chapitre IV

Modélisation de la gazéification d'une particule de charbon de bois

IV.1 Introduction

Au-delà de la thèse, l'objectif général de ces travaux est le développement et la validation d'un modèle numérique de gazéification de charbon de bois en lit fixe continu. Ce modèle a pour vocation d'aider au dimensionnement et à l'optimisation de procédés à lit étagé, comme présenté en détail au paragraphe I.4.2.

Le développement d'un modèle à l'échelle de la particule est une étape préliminaire à la réalisation d'un modèle de lit. Le modèle développé ici sera intégré dans le modèle de lit fixe. C'est un modèle 1-D radial décrivant la gazéification d'une particule isolée de charbon de bois sphérique qui a été retenu. Il est basé sur la résolution des équations de conservation de la masse et de l'énergie.

Les paramètres cinétiques disponibles dans la littérature pour la réaction de gazéification à la vapeur d'eau sont très variés et souvent incomplets. Nous avons donc choisi de déterminer spécifiquement ceux que nous prendrons en compte dans le modèle, et ce en confrontant les prédictions du modèle aux résultats de l'étude expérimentale menée au chapitre III. Les effets d'une représentation simplifiée (particule sphérique et homogène) seront discutés. La prise en compte de phénomènes physiques plus complexes comme la fragmentation périphérique sera également appréhendée.

Des hypothèses simplificatrices relatives à l'application à un modèle de lit seront ensuite proposées. Le principe du changement d'échelle pour le passage au lit fixe sera finalement exposé.

IV.1.1 Différentes échelles d'observation

Trois échelles d'observation de la gazéification de charbon de bois sont représentées Figure IV-1, depuis l'échelle du pore (au cœur de la particule de char) jusqu'à l'échelle du lit fixe (réacteur) :

- L'échelle du pore (ou intrinsèque) est caractérisée par la présence de deux phases, une phase solide σ et une phase fluide β . Les études à l'échelle du pore permettent généralement la détermination des cinétiques intrinsèques de réaction, dans la mesure où le rôle des transferts thermiques et massiques est limité. Cependant, même les dispositifs expérimentaux les plus performants – du type thermogravimétrie – ne permettent pas réellement d'accéder aux paramètres intrinsèques sans une modélisation des mécanismes de transfert.
- A l'échelle de la particule (ou de Darcy), le char peut être considéré comme un milieu poreux continu dans lequel on distingue deux phases, le milieu poreux η et le gaz environnant ω . A cette échelle, compte tenu de la taille des particules considérées (quelques cm), des couplages forts entre cinétique de réaction et transferts thermiques et massiques au sein de la particule interviennent.
- A l'échelle du lit fixe de particules (ou du réacteur), chaque tranche de lit peut être considérée comme un milieu poreux. Aux interactions entre les particules s'ajoutent des phénomènes tels que la compaction du lit ou la création de passages préférentiels. Ces phénomènes mécaniques ont une influence importante sur le processus de gazéification.

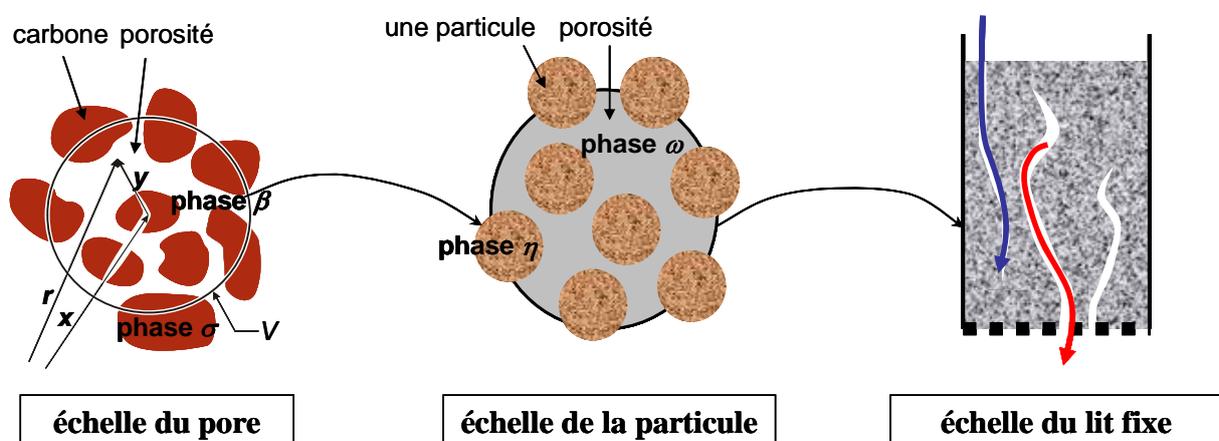


Figure IV-1 : Les différentes échelles d'observation de la gazéification de charbon de bois

IV.1.1.a Objectifs du modèle de lit fixe

Le modèle de gazéification d'un lit fixe de particules en cours de développement (dans le cadre de la thèse de J.-P. Tagutchou) a pour objectif d'aider à la compréhension des phénomènes physico-chimiques et mécaniques au sein d'un lit fixe en cours de gazéification.

Il permettra dans un premier temps :

- d'estimer le profil de conversion du char au sein du lit ;
- de localiser les zones où se déroulent les différentes réactions de gazéification (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone) et de combustion (avec l'oxygène résiduel présent dans l'atmosphère réactive) du char ;
- de mettre en évidence d'éventuels points froids ou chauds dans le réacteur.

Le modèle constituera par la suite un outil d'aide à la conduite et à la conception des procédés, en prédisant l'impact de l'ajustement d'un paramètre ou d'une modification de conception sur le rendement du procédé. L'influence d'un déchargement anticipé à cause d'une perte de charge trop importante pourra par exemple être quantifiée grâce au modèle.

IV.1.1.b Objectifs du modèle de particule

La compréhension du processus de conversion d'une particule de char isolée est une étape préalable à la réalisation d'un modèle de lit.

Le modèle de gazéification à l'échelle de la particule a été développé afin de comprendre dans un premier temps puis de prédire les phénomènes physico-chimiques et mécaniques se produisant durant la conversion du char. Il a notamment permis l'étude des couplages entre cinétique chimique et transferts au sein de la particule.

Le modèle de particule sera par la suite intégré dans le modèle de lit. Les quantités de chaleur et d'espèces chimiques consommées ou produites par la particule seront les termes sources microscopiques du modèle macroscopique à l'échelle du lit.

IV.1.2 Modèles de particule existants

D'un point de vue physique, la gazéification est une voie de conversion thermochimique au même titre que la pyrolyse ou la combustion. Des phénomènes communs comme le couplage entre le transport des espèces dans la phase fluide, le transfert de chaleur dans la phase solide, la réaction hétérogène avec la matrice carbonée et une évolution importante de la

microstructure sont caractéristiques de tout problème de conversion thermochimique en milieu poreux.

De nombreux auteurs ont travaillé sur la modélisation de la conversion thermochimique d'une particule poreuse. Les modèles développés sont en général des modèles à une seule dimension. Certains modèles [38,42,45] font appel à une approche très simplifiée qui correspond à deux cas limites : le modèle de cœur réagissant (modèle homogène), dans lequel la réaction est uniforme dans toute la particule, et le modèle de cœur rétrécissant, dans lequel la réaction se produit uniquement à la surface de la particule. Cependant, la majorité des modèles est basée sur la résolution des équations de transfert de matière et de chaleur au sein de la particule [24,25,83,108].

Certains modèles de gazéification de particules isolées méritent d'être présentés ici. Le modèle de Peters et Bruch [83], par exemple, décrit toutes les réactions thermochimiques – dont la gazéification, sur la base de la résolution des équations de conservation en géométrie sphérique (1-D). Une cinétique simple d'ordre n est proposée afin de couvrir une grande variété de transformations (pyrolyse, combustion, gazéification) ; le transport convectif est également très simplifié.

Dasappa et al. [24] ont développé un modèle de gazéification d'une particule isolée initialement sphérique dans un mélange dioxyde de carbone/azote. Ce modèle a ensuite été étendu à la gazéification à la vapeur d'eau [25]. Le modèle décrit les phénomènes de transferts thermiques et massiques dans le milieu poreux grâce aux équations de conservation. Une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood est utilisée pour le calcul du terme de réaction. Si de bons résultats sont obtenus pour la réaction de gazéification au dioxyde de carbone jusqu'à 60% de conversion, la comparaison avec les résultats expérimentaux pour la gazéification à la vapeur d'eau est moins convaincante.

Ces deux modèles ne considèrent pas les effets de la fracturation, de la fragmentation périphérique et de la formation d'une couche de cendres autour de la particule. Au contraire, le modèle de Wang et Bhatia [108] décrit l'évolution de la structure du char pendant sa gazéification en prenant en compte le phénomène de fragmentation périphérique, uniforme à la surface de la particule (dans le but de conserver un modèle 1-D). Toutefois, le modèle n'a pas été validé expérimentalement.

IV.1.3 Développement d'un nouveau modèle de particule

Notre objectif est de développer un modèle capable de représenter précisément les phénomènes physico-chimiques mis en jeu pendant la gazéification. Il a pu être atteint grâce à une confrontation des résultats numériques à ceux d'une étude expérimentale précise et rigoureuse.

Il est important de préciser que compte tenu de la complexité des méthodes numériques utilisées pour la résolution du problème, le développement d'un tel modèle relève de la compétence d'un numéricien. Le modèle présenté ici a été développé à l'Ecole des Mines d'Albi par Fabrice Golfier. Ce chapitre décrit le modèle, la confrontation avec les résultats expérimentaux ainsi que les utilisations possibles de ce modèle en vue de l'objectif final de développer un modèle de lit fixe. Les aspects spécifiquement relatifs aux méthodes numériques mises en œuvre ne sont pas abordés ici. Il est à noter que l'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'une publication [70].

IV.2 Description du modèle

IV.2.1 Formulation mathématique

Dans ce modèle, la particule de char η est considérée comme un milieu poreux constitué d'une phase solide σ et d'une phase fluide β , baignant dans une phase gazeuse environnante notée ω (Figure IV-2).

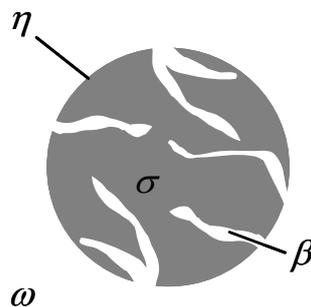


Figure IV-2 : Représentation schématique de la particule de char

IV.2.1.a Hypothèses principales

▪ Géométrie de la particule

La particule, initialement homogène, est supposée conserver une géométrie sphérique *tout au long de sa gazéification*. On se ramène ainsi à un modèle 1-D radial, dans lequel la particule est maillée par des sphères concentriques (Figure IV-3).

▪ Conditions aux limites

Les conditions aux limites adoptées sont celles de Fourier, à savoir que les propriétés des gaz telles que concentration de l'espèce j $C_{j\infty}$ et température T_∞ sont supposées constantes dans la phase gazeuse loin de la surface de la particule. Les échanges de matière et de chaleur entre la particule et la phase gazeuse environnante sont régis par les flux interfaciaux qui sont calculés à l'aide de coefficients d'échange de matière et de chaleur α_j et h (Figure IV-3).

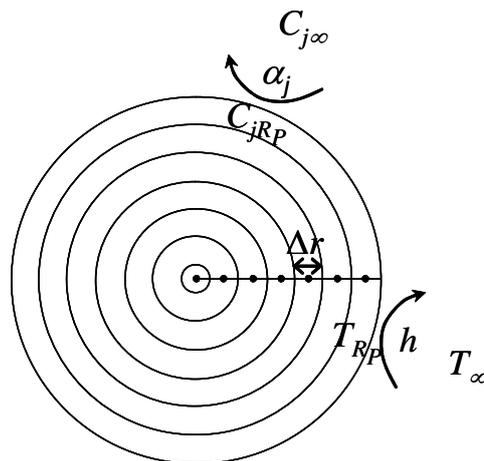


Figure IV-3 : Exemple de maillage 1-D de la particule

▪ Conditions initiales

Les conditions initiales sont les profils de température, pression et concentration à $t=0$. Pour simplifier et compte tenu de l'impact faible de la nature de ces profils initiaux, les températures, pressions et concentrations initiales sont considérées comme homogènes au sein de la particule de char et dans la phase fluide environnante.

▪ Effets Dufour et Soret

L'effet Dufour rend compte de la contribution du gradient de concentration au flux de chaleur, tandis que l'effet Soret (aussi appelé *thermodiffusion*) témoigne de l'influence de la

contribution du gradient thermique sur le flux massique. Les effets Dufour et Soret ne sont pas considérés.

▪ Transport diffusif

Le transport diffusif est décrit par la loi de Fick :

$$J_j = -D_{j\eta}^* \nabla(\rho_{\beta\eta} C_{j\eta}) \quad (\text{IV.1})$$

où J_j est la densité de flux de l'espèce j . Les interactions entre les espèces sont négligées dans la loi de diffusion.

▪ Réactions chimiques considérées

La phase solide σ est uniquement constituée de carbone.

La phase gazeuse est potentiellement constituée de 7 espèces chimiques : N_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , CO , H_2 et CH_4 .

Cinq réactions chimiques principales sont en compétition lors de la gazéification d'une particule de char (carbone pur). Parmi elles, trois réactions hétérogènes :



et deux réactions homogènes secondaires qui se produisent entre les produits des réactions de gazéification :



L'énergie nécessaire à la gazéification (réaction endothermique) est produite par la combustion d'une partie du char au travers de la réaction :



La formation d'autres espèces gazeuses comme les goudrons pendant la phase de gazéification n'est pas considérée ici.

IV.2.1.b Equations du modèle

Les équations régissant le modèle sont les équations classiques de conservation de la masse, des espèces et de l'énergie, simplifiées selon l'hypothèse d'une géométrie sphérique 1-D radiale :

- **Conservation de la masse :**

$$\frac{\partial(\varepsilon_\eta \rho_{\beta\eta})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta) = \sum_{j=1}^n R_{j\eta} \quad (\text{IV.2})$$

- **Conservation de chaque espèce j (soient N équations si N est le nombre d'espèces présentes) :**

$$\underbrace{\frac{\partial(\varepsilon_\eta \rho_{\beta\eta} C_{j\eta})}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta C_{j\eta})}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{D}_{j\eta}^* \cdot \nabla C_{j\eta})}_{\text{diffusion}} + \underbrace{R_{j\eta}}_{\text{réaction}} \quad (\text{IV.3})$$

- **Conservation de l'énergie :**

$$\underbrace{(\rho C_p)_\eta \frac{\partial T_\eta}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{(\rho C_p)_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta \cdot \nabla T_\eta}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\lambda_\eta^* \nabla T_\eta)}_{\text{conduction}} + \underbrace{\dot{Q}_\eta}_{\text{réaction}} \quad (\text{IV.4})$$

- **Conservation de la masse pour la phase solide :**

$$\frac{\partial \varepsilon_\eta}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{\sigma\eta}} \sum_{j=1}^n R_{j\eta} \quad (\text{IV.5})$$

Aucune hypothèse simplificatrice n'est adoptée quant à l'évolution de la porosité au cours de la conversion. Le modèle permet donc de couvrir toutes les situations depuis l'évolution uniforme de la porosité à rayon constant (modèle homogène), jusqu'à la réduction du rayon de la particule à porosité constante (modèle de cœur rétrécissant).

D'un point de vue mathématique, le système d'équations ci-dessus ne présente pas de contrainte limite sur la porosité. Théoriquement, celle-ci peut augmenter à l'infini en fonction du terme de réaction d'après l'équation (IV.5). Dans la pratique, pour satisfaire à la physique, lorsque la porosité atteint localement 1, la couche de char associée est considérée comme complètement gazéifiée et le rayon de la particule diminue. On suppose donc qu'il y a ablation des cendres de surface.

- **Ecoulement en milieu poreux :**

La particule est vue comme un milieu continu dans lequel l'écoulement est régi par la loi de Darcy :

$$\nabla P_\eta = -\mu \mathbf{K}_\eta^{-1} \cdot \mathbf{V}_\eta \quad (\text{IV.6})$$

▪ **Equation d'état des gaz parfaits :**

$$P_\eta = \frac{\rho_{\beta\eta} R T_\eta}{M_{\beta\eta}} \quad (\text{IV.7})$$

▪ **Conditions aux limites**

En considérant des conditions aux limites de Fourier, à savoir des températures et concentrations de chaque espèce constantes loin de la surface de la particule, on peut déduire le flux de matière pour chaque espèce j et le flux de chaleur à l'interface particule/atmosphère selon :

$$-\mathbf{D}_{j\eta}^* \cdot \frac{\partial C_{j\eta}}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = \alpha_j \left(\rho_{\beta\eta} C_{j\eta, r=r_p} - \rho_\omega C_{j\infty} \right) \quad (\text{IV.8})$$

$$\underbrace{-\lambda_\eta^* \frac{\partial T_\eta}{\partial r} \Big|_{r=r_p}}_{\text{conduction}} = \underbrace{h \left(T_{\eta, r=r_p} - T_\infty \right)}_{\text{convection}} + \underbrace{\varepsilon \sigma \left(T_{\eta, r=r_p}^4 - T_\infty^4 \right)}_{\text{rayonnement}} \quad (\text{IV.9})$$

IV.2.1.c Calcul des coefficients effectifs

Les expressions des coefficients effectifs qui apparaissent dans les équations (IV.3)-(IV.9) sont issues de la littérature.

▪ **Diffusivité effective D^***

Le coefficient de diffusivité effective est calculé à partir de la relation proposée par Satterfield [95] :

$$D_{j\eta}^* = \frac{\varepsilon_\eta D_j}{\tau} \quad (\text{IV.10})$$

où τ est la tortuosité du milieu poreux.

▪ **Perméabilité K**

La perméabilité est liée à la porosité par l'équation de Kozeny-Carman [16] :

$$K = \frac{\varepsilon_\eta^3}{(1 - \varepsilon_\eta)^3} \cdot \Phi \quad (\text{IV.11})$$

où Φ est un facteur représentatif de la géométrie du char, qui est calculé à partir de la valeur de la perméabilité initiale et supposé constant tout au long de la conversion.

- **Conductivité effective λ^***

Pour le calcul de la conductivité effective du char, on utilise une corrélation empirique fonction de la température, proposée par Kantorovich et Bar-Ziv [56] :

$$\lambda_{\eta}^* = -6,6667 \cdot 10^{-7} T_{\eta}^2 + 2,0190 \cdot 10^{-3} T_{\eta} - 0,16679 \quad (\text{IV.12})$$

- **Coefficient d'échange convectif de chaleur h**

La valeur du coefficient d'échange convectif de chaleur est obtenue à partir de la valeur du nombre du Nusselt par la formule :

$$\text{Nu} = \frac{h d_p}{\lambda_o} \quad (\text{IV.13})$$

On rappelle que le nombre de Nusselt représente le rapport entre les flux de chaleur convectif et conductif échangés entre la particule et la phase gazeuse environnante. Il est calculé par une corrélation empirique fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Prandtl (présentée en Annexe III).

- **Coefficient d'échange convectif de matière α_j**

La valeur du coefficient d'échange convectif de matière α_j pour l'espèce j est obtenue à partir de la valeur du nombre du Sherwood par la formule :

$$\text{Sh} = \frac{\alpha_j d_p}{D_j} \quad (\text{IV.14})$$

Le nombre de Sherwood est "l'équivalent" du nombre de Nusselt pour les transferts massiques. Il représente le rapport entre les flux massiques convectif et diffusif échangés entre la particule et la phase gazeuse environnante. Le nombre de Sherwood est calculé par la corrélation empirique équivalente à celle qui sert au calcul du nombre de Nusselt, en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt (présentée en Annexe III).

IV.2.2 Modèles cinétiques

IV.2.2.a Cinétique chimique de chaque réaction

Les valeurs numériques utilisées pour les coefficients cinétiques de chaque réaction sont regroupées en Annexe III.

- **Gazéification à la vapeur d'eau (1)**

En l'absence d'oxygène, c'est la réaction prépondérante car sa cinétique est beaucoup plus rapide que celle des autres réactions hétérogènes. Nous avons discuté au chapitre II de la validité de modèles cinétiques simples pour la description de la cinétique de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau. Nous avons vu en particulier qu'une loi de puissance (d'ordre n) n'était pas à même de retranscrire fidèlement la complexité des mécanismes mis en jeu. Le mécanisme de réaction couramment proposé pour décrire les phénomènes d'adsorption lors d'une réaction hétérogène est celui de Langmuir-Hinshelwood. D'autre part, l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la réaction est également important à prendre en compte dans l'expression de la cinétique.

Plusieurs modèles cinétiques basés sur ce mécanisme de réaction ont été testés. Le modèle cinétique retenu est celui établi par Blackwood et Mc Groy [13] et utilisé par Dasappa et al. [25] :

$$ks_{\text{int}}^1 = - \frac{k_1^1 p_{H_2O} + k_4^1 p_{H_2O} p_{H_2} + k_5^1 p_{H_2O}^2}{1 + k_2^1 p_{H_2} + k_3^1 p_{H_2O}} \quad (\text{IV.15})$$

ks_{int}^1 [s^{-1}] est la réactivité intrinsèque du char à la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

Les cinq constantes cinétiques k_i^1 suivent une loi d'Arrhenius :

$$k_i^1 = A_i^1 \exp\left(-\frac{E_i^1}{RT}\right) \quad (\text{IV.16})$$

▪ Relation d'équilibre de Boudouard (2)

Le modèle cinétique utilisé pour la réaction de Boudouard (gazéification au dioxyde de carbone) est tiré de Blackwood et Ingeme [12] et a été repris par Dasappa et al. [24]. Comme pour la gazéification à la vapeur d'eau, il découle d'un mécanisme de réaction de Langmuir-Hinshelwood :

$$k_{\text{int}}^2 = \frac{k_1^2 p_{CO_2}}{1 + k_2^2 p_{CO_2} + k_3^2 p_{CO}} \quad (\text{IV.17})$$

▪ Méthanation (3)

Le modèle cinétique utilisé pour la réaction de méthanation (gazéification à l'hydrogène) est tiré de Blackwood [11], dans lequel ont été introduits les paramètres cinétiques de Muhlen et al. [77] :

$$k_{\text{int}}^3 = \frac{k_1^3 p_{H_2}^2}{1 + k_2^3 p_{H_2}} \quad (\text{IV.18})$$

▪ Réaction du gaz à l'eau (4)

La réaction du gaz à l'eau ("*water-gas shift reaction*") est une réaction équilibrée ; on peut cependant décomposer la cinétique de cette réaction en deux parties représentant les cinétiques de réaction dans les sens 1 et 2. Le modèle cinétique utilisé pour la réaction du gaz à l'eau est issu de Gururajan et al. [43] :

$$k_{\text{int}}^4 = k_1^4 \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{k_{eq}^4} \right) \quad (\text{IV.19})$$

où k_{eq}^4 est une constante d'équilibre définie en Annexe III.

▪ Reformage du méthane (5)

La réaction de reformage du méthane est une réaction homogène. En dessous de 1000°C, la cinétique de la réaction est très lente [64]. Cependant, dans certains cas, le charbon de bois semble agir comme un catalyseur sur la réaction [28]. La cinétique retenue pour la réaction (5) est le modèle proposé par Hoang et al. [48] et Xu et Froment [115], dans le cas d'une réaction catalysée :

$$k_{\text{int}}^5 = k_1^5 \frac{p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{k_2^5}}{Q_r^2} \quad (\text{IV.20})$$

où Q_r est un coefficient d'adsorption défini en Annexe III.

▪ Combustion (6)

Le modèle cinétique de la combustion est issu de Commandré [21] :

$$k_{\text{int}}^6 = k_1^6 p_{O_2} \quad (\text{IV.21})$$

Dans cette réaction, le carbone est oxydé en CO_2 et CO . Les proportions de CO et CO_2 formées sont régies par la relation suivante [5] :

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = k_2^6 \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} \quad (\text{IV.22})$$

où k_2^6 suit une loi d'Arrhenius (annexe III).

IV.2.2.b Evolution de la surface réactive

Nous avons vu au paragraphe II.3.1.c que dans de telles réactions hétérogènes, la réactivité apparente est fortement influencée par la surface réactive du char. En ce qui concerne la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (1), conformément au modèle classique proposé par l'équation (II.1), la prise en compte de cette surface réactive peut également s'écrire :

$$R_{char} = -k_{int}^1 S_r \rho_\eta \quad (IV.23)$$

où R_{char} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$] est le terme de réaction, S_r [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$] la surface réactive, ρ_η [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] la masse volumique apparente du char et k_{int}^1 [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] la réactivité intrinsèque (par rapport à la surface réactive) du char pour la réaction (1).

Remarques concernant l'expression de R_{char} :

- Il est difficile de s'affranchir totalement des phénomènes de limitation par les transferts dans les expérimentations : même pour des particules très petites, leur influence n'est pas négligeable. Par conséquent, la détermination directe de la **réactivité intrinsèque** n'est pas envisageable.
- Comme nous l'avons vu au chapitre III, les mesures de surface réactive disponibles dans la littérature sont contradictoires et ne permettent pas de conclure sur la **nature de la surface réactive** à considérer (surface spécifique, surface des macropores ou des micropores seulement...). Nos propres analyses expérimentales avec les méthodes classiques (paragraphe III.4.4.c) ne nous ont pas permis d'identifier clairement la surface réactive.
- Par ailleurs, la structure du milieu poreux, et par là même la surface réactive, évolue au cours de la gazéification. Le manque de consensus sur ce sujet rend la modélisation de l'**évolution de la surface réactive** d'autant plus difficile.

Malgré les problèmes liés à l'identification de la surface réactive, il est admis aujourd'hui que celle-ci augmente continuellement au cours de la conversion de charbons de bois [18,58,66,67]. Le modèle d'évolution de la surface réactive retenu ici est basé sur les observations de Lussier et al. [66]. Par des mesures obtenues par la technique de "Temperature Programmed Desorption", ils ont constaté que le nombre de sites actifs par gramme de char était constant dans une gamme de taux de conversion allant de 0,5 à 40%. D'autre part, la réactivité du char par unité de surface est également constante dans cette gamme de taux de conversion. L'explication suggérée est que l'augmentation de surface réactive avec le taux de conversion compense exactement la baisse de la masse volumique apparente du char due à la conversion. Ainsi, la vitesse de réaction R_{char} (IV.23) est constante au cours de la conversion. Cette hypothèse se traduit par une augmentation de la surface

spécifique telle que le terme $S_r \rho_\eta$ reste constant tout au long de la conversion. On aboutit alors à l'expression suivante :

$$\frac{S_r(t)}{S_r^0} = \frac{\rho_\eta^0}{\rho_\eta} = \frac{1 - \varepsilon_\eta^0}{1 - \varepsilon_\eta} = \frac{1}{1 - X} \quad (\text{IV.24})$$

avec un taux de conversion X dans lequel la masse de cendres est négligée :

$$X = \frac{m_i - m}{m_i} \quad (\text{IV.25})$$

A partir des équations (IV.23) et (IV.24), on obtient :

$$R_{char} = -k s_{int}^1 S_r^0 \rho_\eta \left(\frac{1}{1 - X} \right) \quad (\text{IV.26})$$

L'évolution de la surface réactive en fonction du taux de conversion donnée par le modèle a été comparée aux mesures expérimentales menées par Klose et Wolki [58] et Manocha et al. [67] (Figure IV-4). Il est étonnant de constater qu'une formulation aussi simple permet de retrouver les valeurs expérimentales mesurées jusqu'à 60% de conversion, d'autant plus que les mécanismes liés à l'évolution de la surface réactive sont très complexes.

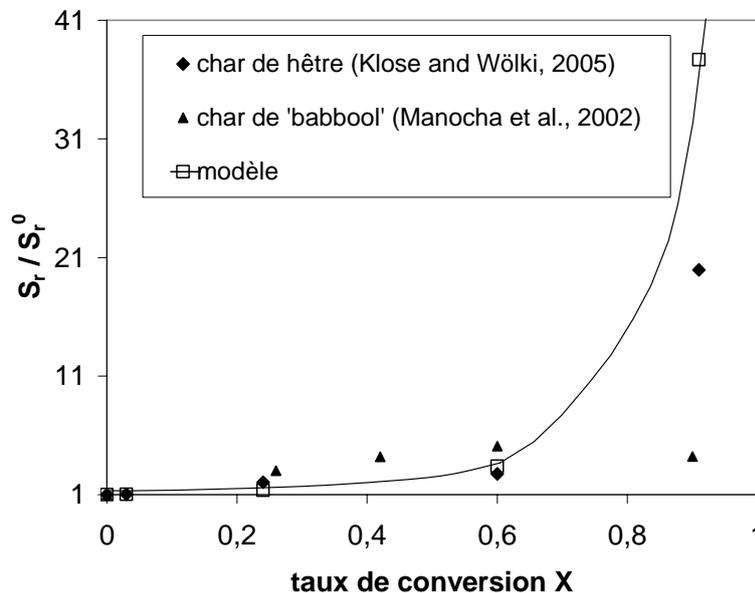


Figure IV-4 : Evolution théorique et expérimentale de la surface réactive

Remarque concernant l'effet catalytique des cendres : nos travaux ont montré que le taux de cendres était également susceptible d'avoir une influence sur la réactivité du char (paragraphe III.4.4.d). L'effet catalytique des cendres n'est cependant pas pris en compte

dans le modèle, mais si cette formulation (relativement empirique) est capable de rendre compte de la forme de la courbe expérimentale, alors on pourra considérer que l'effet catalytique des cendres est implicitement intégrée dans cette formulation.

IV.2.3 Méthode de résolution numérique

La gazéification d'une particule de char est caractérisée par un couplage fort entre le transport de matière réactif et le transfert de chaleur. De plus, l'ensemble de ces phénomènes se déroule au sein d'un écoulement compressible. Le problème posé est très fortement non linéaire, interdisant une résolution totalement implicite (temps de calcul trop long et précision trop faible). Le modèle fait donc appel à un schéma de résolution itératif, avec l'utilisation de méthodes de "time-splitting". Les différents mécanismes physico-chimiques sont modélisés séparément afin d'obtenir un modèle plus performant.

Une méthode itérative de Picard est utilisée pour la résolution de l'équation en pression. L'algorithme peut être schématisé par la Figure IV-5 et est commenté ci-dessous :

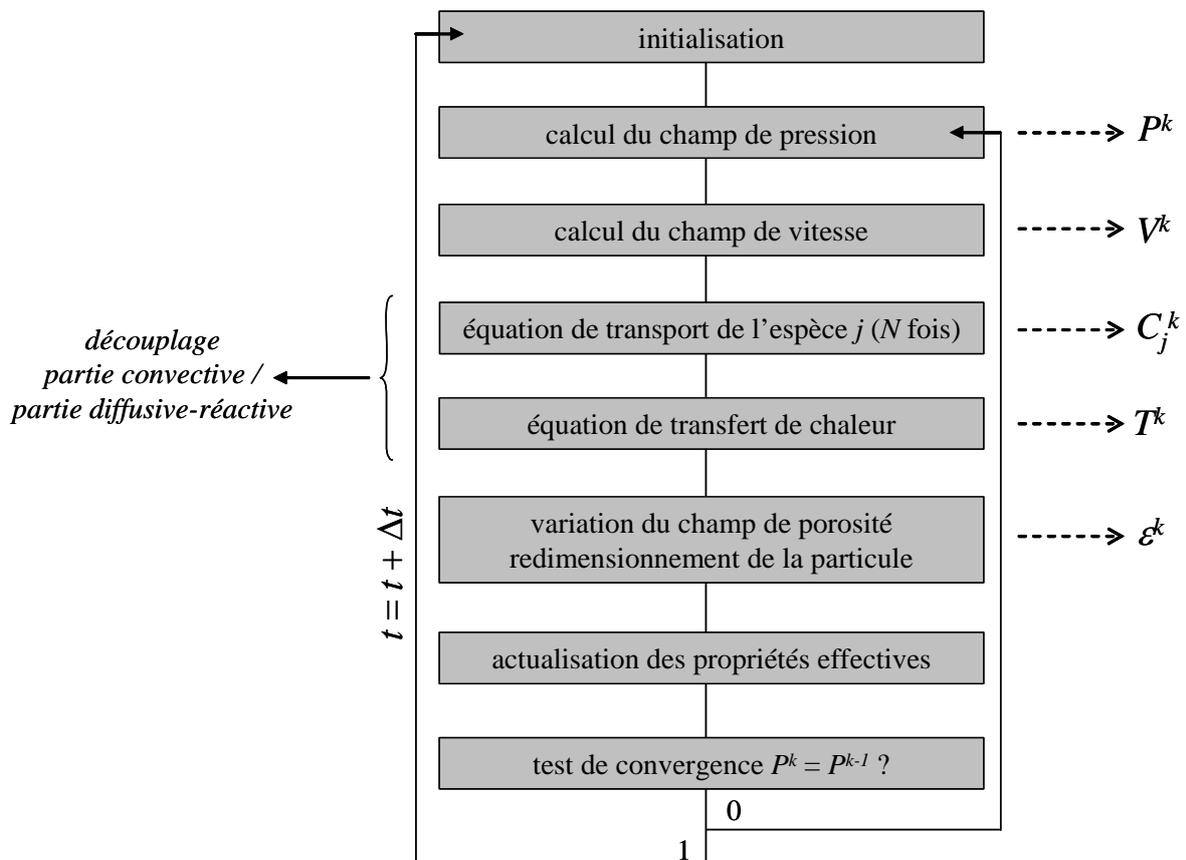


Figure IV-5 : Algorithme de résolution du modèle

▪ Résolution de l'équation de pression

Le couplage de l'équation de conservation de la masse (IV.2), de l'équation de Darcy (IV.6) et de la loi des gaz parfaits (IV.7) aboutit à l'équation de Darcy compressible :

$$\rho_\eta \frac{\partial \varepsilon_\eta}{\partial t} + \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{M_\eta} \frac{\partial M_\eta}{\partial t} - \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{K}}{\mu} \rho_\eta \nabla P \right) = \sum_{j=1}^n R_j \quad (\text{IV.27})$$

L'équation (IV.27) permet de déterminer la variable de pression P à chaque itération k en fonction des valeurs à l'itération précédente $k-1$ et au pas de temps précédent $n-1$:

$$P^k = f\left(P^{n-1}, P^{k-1}, T^{n-1}, T^{k-1}, \varepsilon_\eta^{n-1}, \varepsilon_\eta^{k-1}, M_\eta^{n-1}, M_\eta^{k-1}\right) \quad (\text{IV.28})$$

▪ Résolution de l'équation de vitesse

La connaissance du champ de pression permet la résolution du champ de vitesse grâce à l'équation de Darcy (IV.6).

▪ Résolution de l'équation de transport des espèces

Pour la résolution de l'équation de transport de chaque espèce (IV.3), le modèle a recours à une méthode qui utilise des pas de temps fractionnaires (*time-splitting*). Il s'agit de résoudre séparément la partie convective et la partie diffusive-réactive de l'équation de transport :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{V}C)}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C)}_{\text{diffusion-réaction}} + R \quad (\text{IV.29})$$

La méthode de *time-splitting* [53] permet de séparer l'équation (IV.29) en une partie hyperbolique (terme convectif) :

$$\frac{C^* - C^n}{\Delta t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C) = 0 \quad (\text{IV.30})$$

et en une partie elliptique (terme diffusif-réactif) :

$$\frac{C^{n+1} - C^*}{\Delta t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C) + R \quad (\text{IV.31})$$

Chacune est à résoudre séparément avec des méthodes adaptées et en utilisant deux pas de temps différents.

La partie convective est résolue en utilisant un schéma de type TVD Takacs ("*Total Variation Diminishing*") de 2^{ème} ordre dans l'espace, et un schéma explicite d'Euler de 1^{er} ordre dans le temps. La partie diffusive-réactive est discrétisée à l'aide d'un schéma implicite classique.

C'est la méthode de *time-splitting* ASO ("*Alternating Split Operator*") qui a été choisie [55]. Elle consiste à adopter le schéma de résolution suivant :

1. résolution du terme convectif sur la 1^{ère} moitié de l'intervalle de temps ($\frac{\Delta t}{2}$)
2. résolution du terme diffusif-réactif sur tout l'intervalle de temps Δt
3. résolution du terme convectif sur la 2^{ème} moitié de l'intervalle de temps ($\frac{\Delta t}{2}$)

▪ Résolution de l'équation de transfert de chaleur

L'équation de transfert de chaleur (IV.4) est résolue selon la même méthode de séparation du terme convectif et du terme conductif-réactif.

▪ Variation du champ de porosité et redimensionnement de la particule

La nouvelle valeur de la porosité est calculée en chaque nœud grâce à l'équation de conservation de masse sur la phase solide (IV.5). Si la porosité de la maille superficielle atteint 1, la maille est supprimée et le rayon de la particule est recalculé.

▪ Actualisation des propriétés effectives

Les propriétés effectives sont alors mises à jour compte tenu des nouvelles propriétés du milieu.

▪ Convergence du champ de pression ?

Si le champ de pression converge en chaque maille (*i.e.* si la pression à l'itération k (P^k) est égale à la pression à l'itération $k-1$ (P^{k-1})) avec suffisamment de précision, on passe au pas de temps suivant. Dans le cas contraire, on recommence une nouvelle itération $k+1$ pour ce même pas de temps.

La conservation locale de la masse sur chaque espèce j : $\sum_{j=1}^N C_{j\eta} = 1$ est vérifiée en chaque nœud et à chaque pas de temps. Si la masse totale n'est pas conservée, une nouvelle simulation est effectuée avec un pas de temps plus faible.

IV.3 Confrontation avec les résultats expérimentaux / Validation

Le modèle a été confronté aux résultats expérimentaux obtenus pour une particule de char isolée suspendue dans le réacteur de "macro-TG" et gazéifiée dans un mélange H_2O-N_2

(chapitre III). Des simulations numériques ont été réalisées dans les conditions opératoires de chacun des tests de gazéification effectués, répertoriées dans le Tableau IV-1. Les corrélations et les valeurs numériques des propriétés physiques utilisées dans le modèle sont regroupées en annexe III.

Tableau IV-1 : Simulations réalisées avec la réaction de gazéification à la vapeur d'eau

	température (°C)	p_{H_2O} (atm)	diamètre initial (mm)	temps de calcul
<i>conditions opératoires de référence</i> →	<i>930</i>	<i>0,2</i>	<i>10</i>	<i>3 min</i>
	830	0,2	10	12 min
	930			3 min
	1030			3 min
	930	0,1	10	10 min
		0,2		3 min
		0,4		3 min
	930	0,2	<i>10</i>	<i>3 min</i>
			20	3 min
			30	10 min

Remarques :

- Seule la réaction de gazéification à la vapeur d'eau a été activée pour la confrontation avec les résultats expérimentaux.
- Dans toutes ces simulations, une valeur de $0,14 \text{ m.s}^{-1}$ a été retenue pour la vitesse des gaz autour de la particule.
- Pour plus de commodité dans les notations, les billes sont référencées par leur taille *avant* pyrolyse.
- Les valeurs en italique rappellent les conditions opératoires de référence autour desquelles nous avons fait varier les paramètres un à un.

Le temps de calcul pour chacune des simulations a également été porté dans le Tableau IV-1. On note que la résolution numérique s'accomplit en 3 à 12 min en fonction des conditions opératoires retenues.

IV.3.1 Détermination des paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau

Nous avons déterminé les paramètres cinétiques propres au charbon de bois utilisé dans ce travail. En effet, utiliser des valeurs existantes poserait des problèmes car les paramètres

relevés dans la littérature montrent une disparité importante (Tableau II-2). Les A_i^1 et E_i^1 ont été ajustés par "tâtonnement" pour reproduire le plus fidèlement possible l'ensemble des courbes expérimentales.

Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-6 à IV-8, qui représentent l'évolution du taux de conversion du char en fonction du temps pour diverses conditions expérimentales. Les résultats du modèle sont confrontés aux résultats expérimentaux. On notera que seul le début de la courbe (jusqu'à $X=0,1$) a servi au calage des paramètres cinétiques.

Au final, les valeurs des paramètres cinétiques A_i^1 et E_i^1 ainsi déterminés sont :

$A_1^1 = 5,74 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1^1 = 158,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$k_2^1 = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$	$(E_2^1 = 0)$
$A_3^1 = 9,69 \cdot 10^2 \text{ atm}^{-1}$	$E_3^1 = 50,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$A_4^1 = 2,16 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_4^1 = 95,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$k_5^1 = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$(E_5^1 = 0)$

Les simulations à différentes températures (Figure IV-6) reproduisent correctement la sensibilité de la réaction de gazéification à ce paramètre.

Le modèle traduit convenablement l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la réaction (Figure IV-7), avec toutefois un écart plus significatif pour les faibles pressions partielles. La simulation numérique reste malgré tout comprise dans l'intervalle d'erreur des courbes expérimentales.

Sur la Figure IV-8, les simulations pour les particules de diamètre initial avant pyrolyse de 10, 20 et 30 mm de diamètre initial confirment l'existence d'une limitation de la réaction par les transferts. En effet, la vitesse de gazéification décroît quand le diamètre de la particule augmente. Pour des particules de 7,05 mm de diamètre (10 mm avant pyrolyse), l'impact des transferts est faible mais pas négligeable. En effet, des simulations ont montré que c'est pour des particules de diamètre inférieur à 1 mm environ que la réaction n'est plus limitée par les transferts. Ce résultat est cohérent avec ceux trouvés dans la littérature : il est compris entre la valeur prédite par Dasappa et al. [24], 200 μm , et celle prédite par Ergun [32], 1,8 mm.

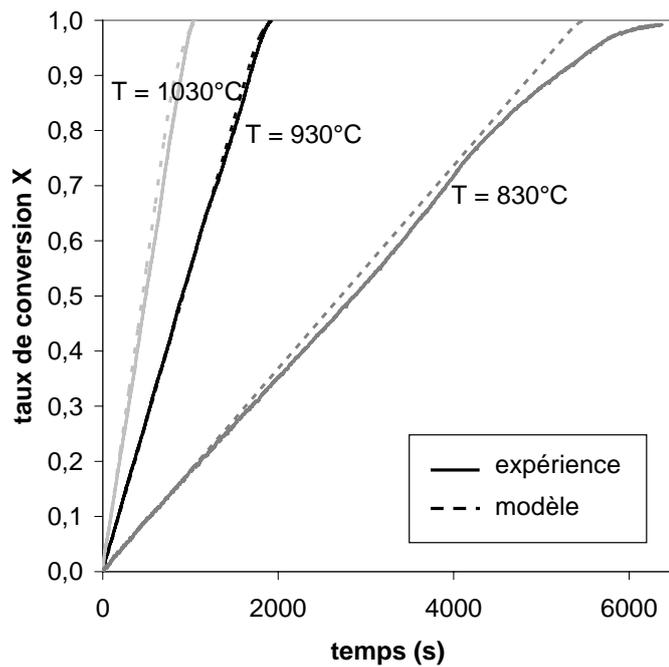


Figure IV-6 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour différentes températures

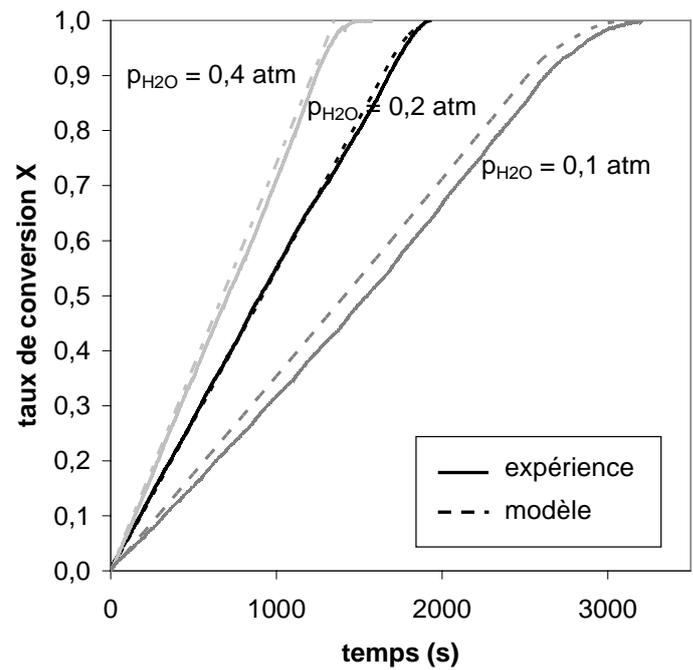


Figure IV-7 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau

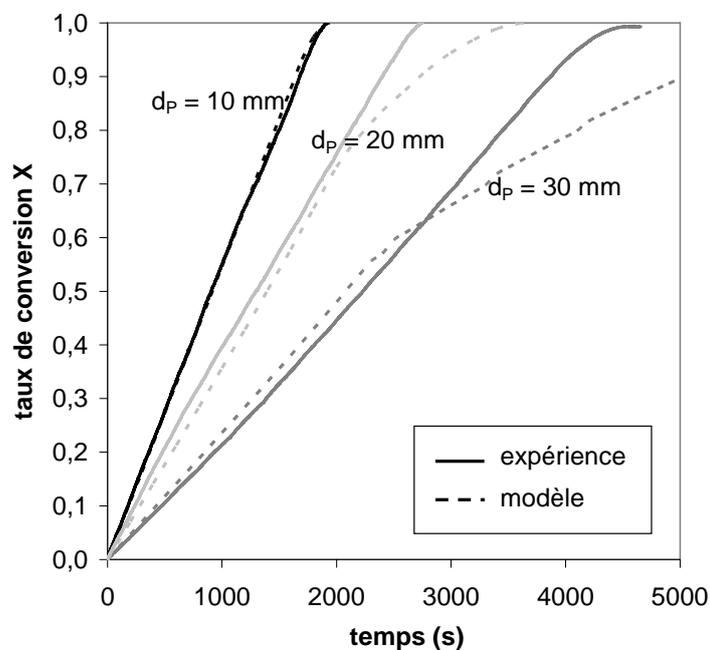


Figure IV-8 : Comparaison des résultats numériques et expérimentaux pour différentes tailles de particules

L'observation de la Figure IV-8 montre que si le modèle suit précisément les courbes expérimentales à faible taux de conversion (jusqu'à 60%), il ne parvient pas à reproduire la forme linéaire des courbes à des taux de conversion élevés et pour des diamètres importants. Il se pourrait que le modèle surestime l'influence des transferts internes pour les particules de taille importante. En effet, puisque le modèle donne des résultats très proches des résultats expérimentaux pour les particules de 10 mm de diamètre initial (pour lesquelles l'influence des transferts internes est faible), les paramètres cinétiques ne peuvent être mis en cause.

Il est à noter cependant que la difficulté à prédire le comportement du char à de forts taux de conversion n'est pas spécifique à ce modèle. Struis et al. [97] n'ont d'ailleurs pas trouvé dans la littérature de modèle capable de prédire complètement le comportement du char pendant la conversion. Dasappa et al. [24], par exemple, obtiennent également des résultats numériques comparables aux résultats expérimentaux seulement jusqu'à des taux de conversion de 60%. Des explications de ces écarts avec les courbes expérimentales seront proposées au paragraphe IV.3.3.

IV.3.2 Comparaison avec les données expérimentales de la littérature

Les résultats donnés par le modèle ont été comparés avec les résultats issus de l'étude expérimentale menée par Dasappa et al. [25]. Les auteurs ont réalisé des expériences de gazéification sous 100% de vapeur d'eau sur des particules de charbon de Ficus de 8 mm de diamètre, à une température de 977°C. Ils proposent 6 valeurs de taux de conversion à 6 temps de gazéification différents. Leurs résultats sont comparés à ceux de notre modèle dans les mêmes conditions expérimentales (Figure IV-9).

Une différence importante apparaît entre nos valeurs calculées et celles mesurées par Dasappa et al. Le temps de conversion complète du char est de l'ordre de 200 s selon les expériences de Dasappa et al. ; notre modèle prédit un temps de conversion complète de 710 s. Une telle différence ne peut être imputée à la seule incertitude sur nos paramètres.

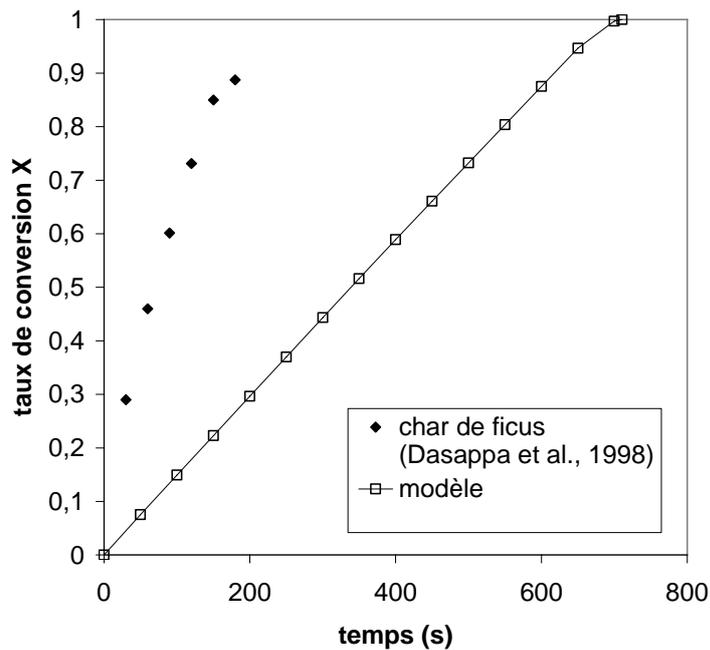


Figure IV-9 : Comparaison entre les données expérimentales de Dasappa et al. [25] et la simulation de notre modèle dans les mêmes conditions opératoires ($d_p=8$ mm, $T=977^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=1$ atm)

Il est vraisemblable que la différence soit due à l'essence du bois. Alors que nous avons travaillé sur du hêtre, qui est un bois dur, Dasappa et al. ont utilisé du Ficus, qui est au contraire un bois tendre. Les propriétés des chars obtenus – en particulier la porosité – sont probablement très différentes. Malheureusement, aucune information sur les propriétés du char (porosité, surface réactive...) et sur les conditions de pyrolyse n'est précisée dans les travaux de Dasappa et al., bien que la réactivité des chars soit très sensible à ces paramètres.

Il est donc difficile de comparer les résultats obtenus par Dasappa et al. avec les résultats de notre modèle. En effet, le contrôle des conditions opératoires ne suffit pas à prédire le comportement du char pendant sa gazéification : la connaissance des propriétés intrinsèques du char est essentielle.

IV.3.3 Discussion sur l'origine des écarts modèle/expériences

On note des écarts entre les résultats numériques et expérimentaux, et ce en particulier pour la gazéification de grosses particules (Figure IV-8). Dans ce cas, le modèle ne parvient pas à reproduire la forme linéaire des courbes – observée expérimentalement – au-delà de 60% de

conversion. Une représentation inexacte de certains phénomènes physiques peut être à l'origine de ces écarts.

IV.3.3.a Géométrie et homogénéité des particules

Les particules de char utilisées dans nos expériences ont été obtenues à partir de billes de bois. Cependant, les chars n'ont pas gardé cette forme sphérique mais ont pris une forme "ovoïde" décrite au paragraphe III.3.3.a. Or le modèle considère le diamètre équivalent, calculé comme la moyenne des trois dimensions mesurées. Les dimensions mesurées sur les particules varient de 10 à 15% autour de ce diamètre équivalent, introduisant une erreur dans la simulation.

D'autre part, l'observation macroscopique de particules de char de 30 mm de diamètre initial partiellement gazéifiées (paragraphe III.4.1.b) a montré qu'à un taux de conversion élevé (70%), la particule ne garde pas sa forme initiale. La réduction de diamètre se fait préférentiellement dans les directions perpendiculaires aux fibres initiales du bois (la troisième dimension restant quasiment inchangée). Cette plus petite dimension facilite les transferts de matière et de chaleur vers le cœur de la particule et devient donc la "grandeur caractéristique" de la réaction. Le modèle, lui, adopte comme grandeur caractéristique le diamètre équivalent de la particule, calculé comme la moyenne des trois dimensions.

D'autre part, les propriétés anisotropes du bois entraînent des propriétés anisotropes sur le char, en particulier en ce qui concerne le tenseur de diffusion \mathbf{D}^* et la conductivité thermique λ^* . Dans le cas de grosses particules, pour lesquelles les phénomènes diffusifs sont limitants, la propagation de la vapeur d'eau et de la chaleur sera privilégiée dans une certaine direction. La réaction ne va donc pas se faire de façon uniforme : la particule de char sera gazéifiée de manière "anisotropique".

Le maillage sphérique 1-D est donc satisfaisant à faible taux de conversion (avant que le diamètre de la particule diminue). Il conduira à une surestimation du rôle des transferts internes pour des taux de conversion élevés.

IV.3.3.b Prise en compte de la fracturation

Le phénomène de fracturation a été observé sur des particules de 30 mm de diamètre initial en cours de conversion (Figure III-13). On note l'apparition de fractures profondes qui pénètrent jusqu'au cœur de la particule (Figure III-20) dès 20% de conversion. Ces fractures facilitent la

diffusion des gaz réactifs au sein de la particule et pourraient être à l'origine d'une augmentation de la vitesse de gazéification. Ces phénomènes, complexes et aléatoires, n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Ils pourraient expliquer les écarts entre modèle et expériences, en particulier pour les particules de gros diamètre. Les particules de faible diamètre sont quant à elles soumises à moins de contraintes mécaniques et donc moins sujettes au phénomène de fracturation.

Cependant, il ne faut pas perdre de vue l'objectif final de cette étude à l'échelle de la particule, qui est de valider le choix d'hypothèses simplificatrices pour le développement d'un modèle de lit fixe. Or dans un gazéifieur en lit fixe, les contraintes mécaniques comme le poids du lit de particules ou encore le frottement des particules entre elles (dû au déplacement du lit) accélèrent considérablement le processus de fragmentation périphérique : on parle de phénomène d'*attrition*. La fragmentation périphérique prend alors le pas sur la formation éventuelle de fractures. Dans ces conditions, négliger l'influence de la formation de fractures sur la vitesse de gazéification des particules semble pertinent.

IV.3.4 Représentation du phénomène de fragmentation périphérique

La fragmentation périphérique se produit suite à la fragilisation progressive de la matrice poreuse. Ce phénomène a été abordé au paragraphe II.3.3.b. Il se traduit par le détachement de fragments de char n'ayant pas totalement réagi, et donc par une augmentation de la vitesse de disparition du char, notamment en fin de conversion. Ce phénomène n'a dans un premier temps pas été pris en compte dans le modèle. Nous proposons dans la suite l'introduction de deux critères différents pour permettre la représentation de la fragmentation périphérique par le modèle. L'étude présentée a fait l'objet d'une publication récemment soumise [39].

IV.3.4.a Introduction d'un critère de porosité critique

Dans le but de tester l'impact de ce phénomène sur les simulations, nous avons introduit une représentation mathématique du phénomène de fragmentation périphérique. Il s'agit d'un critère de porosité critique, précédemment utilisé par Wang et Bhatia [108].

Le processus de gazéification conduit à la disparition progressive de la phase solide et donc à l'apparition éventuelle d'un gradient de porosité au sein de la particule. Lorsque la porosité atteint localement une valeur critique ε_{η}^* au niveau de la couche superficielle, on considère que la structure du char se désintègre à sa surface. Les restes de la matrice carbonée n'ont plus

de tenue mécanique suffisante : le carbone n'ayant pas réagi se détache. Il en résulte que le rayon de la particule diminue, et les conditions aux limites sont appliquées sur la nouvelle maille superficielle au pas de temps suivant.

Nous avons testé deux valeurs de ε_{η}^* (0,999 et 0,9) pour des particules de 10 et 30 mm de diamètre initial. Les simulations obtenues sont confrontées aux résultats expérimentaux sur la Figure IV-10. Les résultats dépendent fortement du choix de la valeur de porosité critique ε_{η}^* .

De plus, l'évolution du rayon d'une particule de 30 mm de diamètre initial en considérant trois valeurs de ε_{η}^* (0,999, 0,9 et 0,8) a été comparée aux mesures expérimentales réalisées sur les particules partiellement gazéifiées (Figure IV-11). Les barres verticales entourant les mesures de rayon moyen représentent la valeur des rayons minimal et maximal (les écarts sont dus à la forme "ovoïde" de la particule).

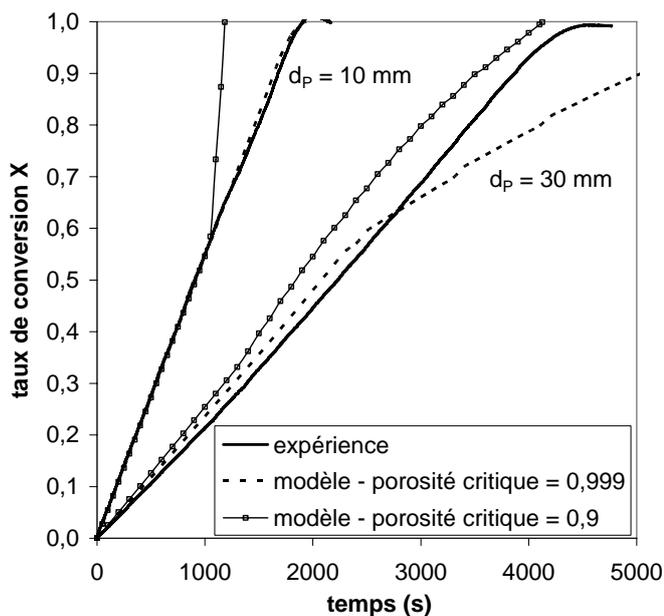


Figure IV-10 : Influence de la valeur de la porosité critique sur l'évolution du taux de conversion ($d_p=10$ et 30 mm)

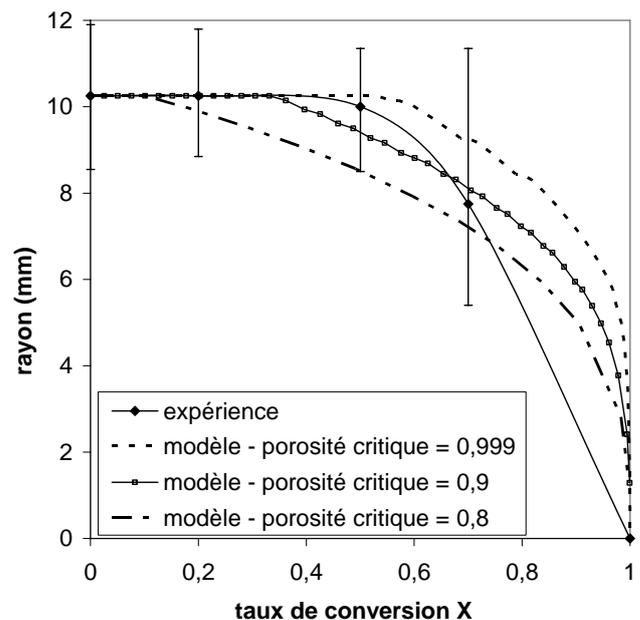


Figure IV-11 : Influence de la valeur de la porosité critique sur l'évolution du rayon de la particule ($d_p=30$ mm)

En observant les Figures IV-10 et IV-11, la valeur optimale pour ε_{η}^* semble être 0,9 pour une particule de 30 mm de diamètre initial. Cependant, cette approche pose problème pour les particules de plus petit diamètre. Les contraintes mécaniques à l'intérieur des petites particules

sont plus faibles : leur rayon diminue donc plus tard. L'introduction d'un critère de porosité critique à 0,9 accélère trop la conversion des particules de 10 mm de diamètre initial (Figure IV-10). Une valeur unique de ε_{η}^* n'est donc pas valable pour représenter la fragmentation périphérique sur des particules de différents diamètres. Ce problème n'a pas été mentionné par Wang et Bhatia.

En pratique, dans le cadre de cette étude, négliger totalement l'impact de la fragmentation périphérique, *i.e.* considérer $\varepsilon_{\eta}^* = 1$, reste la meilleure option. En effet, dans nos conditions expérimentales, les particules ne sont soumises à aucune contrainte mécanique. Toutes les simulations ont été effectuées avec $\varepsilon_{\eta}^* = 1$ (0,999 pour des raisons numériques), même si le modèle ne parvient pas à reproduire parfaitement la forme linéaire de la courbe à fort taux de conversion pour les grosses particules (Figure IV-8).

Dans le cas d'un réacteur de gazéification en lit fixe, chaque particule est soumise à de fortes contraintes mécaniques, qui augmentent le phénomène d'attrition. Dans ce cas, une fragmentation périphérique plus précoce est attendue. Le modèle indique une réduction du temps de gazéification totale de 35% pour $\varepsilon_{\eta}^* = 0,9$ et de 80% pour $\varepsilon_{\eta}^* = 0,8$. Le critère de porosité critique est donc un paramètre important à considérer pour le développement du futur modèle de lit.

Le phénomène de fragmentation périphérique est probablement sensible aussi aux limitations de la réaction par les transferts [7,35,68,97]. En effet, dans le cas où la particule présente un gradient de conversion et donc de porosité (par exemple dans le cas de grosses particules), le char subit des contraintes mécaniques plus fortes qui vont fragiliser sa surface : des fragments de particule vont donc se détacher beaucoup plus tôt. Ce phénomène ne peut pas être représenté correctement avec une simple valeur de porosité critique. A l'inverse, dans le cas des petites particules, les limitations par les transferts sont faibles et la particule est gazéifiée presque uniformément. La porosité augmente donc de manière homogène dans la particule sans qu'aucun gradient de porosité ne s'installe. Afin de traduire l'influence du diamètre des particules sur le phénomène de fragmentation périphérique, un nouveau critère est proposé ci-dessous.

IV.3.4.b Introduction d'un critère de gradient de porosité critique

Nous proposons ici d'introduire un critère de gradient de porosité critique $\nabla \varepsilon_{\eta}^*$ entre deux mailles superficielles. La fragmentation périphérique de la particule se produit maintenant lorsque la porosité critique ε_{η}^* **et** le gradient de porosité critique $\nabla \varepsilon_{\eta}^*$ sont localement atteints.

Les résultats obtenus avec $\varepsilon_{\eta}^* = 0,92$ et $\nabla \varepsilon_{\eta}^* = 18 \text{ m}^{-1}$ pour les trois tailles de particules ont été comparés aux résultats expérimentaux et sont présentés Figure IV-12.

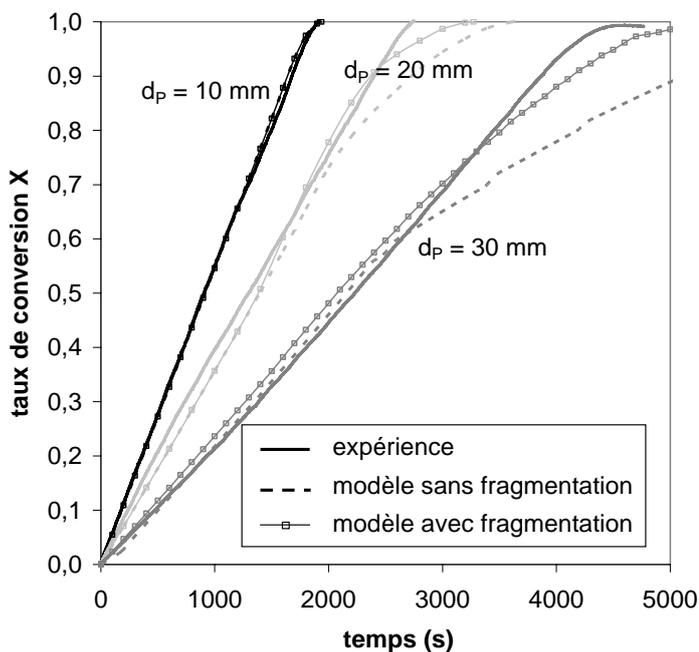


Figure IV-12 : Influence de la prise en compte du critère couplé de porosité et gradient de porosité critiques sur l'évolution de la conversion ($d_p=10, 20$ et 30 mm)

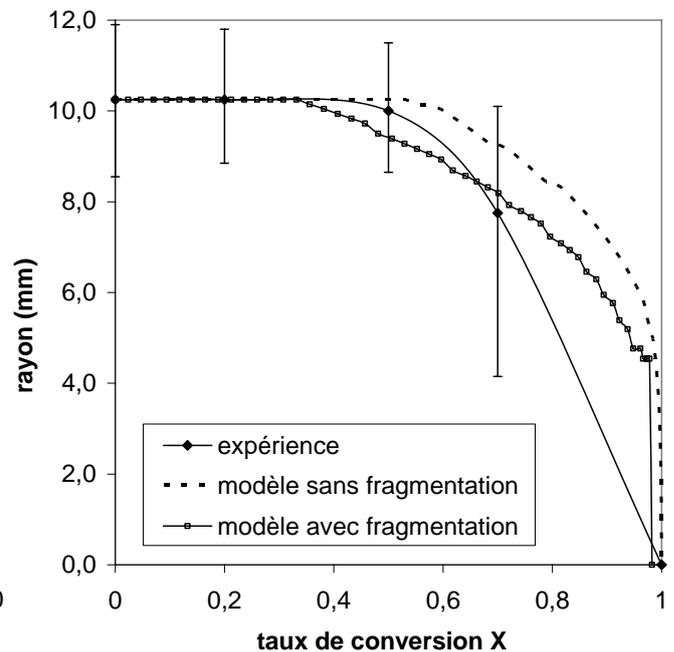


Figure IV-13 : Influence de la prise en compte du critère couplé de porosité et gradient de porosité critiques sur l'évolution du rayon de la particule ($d_p=30 \text{ mm}$)

Les prédictions du modèle à des taux de conversion élevés sont bien meilleures en prenant en compte le gradient de porosité critique. Dans le cas des petites particules, la porosité augmente de manière homogène dans la particule sans que le gradient de porosité ne soit atteint. Il en résulte que le rayon de la particule diminue uniquement lorsque le carbone de la maille superficielle a été complètement gazéifié. Dans le cas des grosses particules, des fragments de particule se détachent dès que les deux critères de porosité critique et de gradient

de porosité critique sont remplis. Le modèle prédit le détachement des premiers fragments entre 30 à 40% de taux de conversion pour une particule de 30 mm de diamètre initial.

Comme on le voit sur la Figure IV-13, l'évolution du rayon de la particule prédite par le modèle est plus proche de la réalité lorsque les critères de porosité et de gradient de porosité critiques sont activés. La différence entre les deux courbes correspond à la réduction de rayon due au phénomène de fragmentation périphérique.

Même si la réalité physique de ce critère reste ambiguë, le gradient de porosité critique apparaît comme une voie intéressante pour la représentation de la fragmentation périphérique.

IV.4 Analyse de la situation thermochimique de la particule

IV.4.1 Analyse globale

Le modèle peut à présent être utilisé pour observer la situation thermochimique de la particule au cours de la conversion. Nous avons considéré une particule de 30 mm de diamètre initial, gazéifiée dans les conditions expérimentales de référence ($T = 930^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} = 0,14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Les champs de température, de pression partielle de H_2 et H_2O , de porosité et de pression relative sont présentés Figures IV-14 à IV-17 en fonction du rayon adimensionné (par rapport au rayon de la particule au temps t) et à deux temps de gazéification différents : $t=1500 \text{ s}$ ($X=0,36$) et $t=3000 \text{ s}$ ($X=0,66$). Les temps d'observation de la gazéification ont été choisis dans le domaine où le modèle reproduit fidèlement les courbes expérimentales (Figure IV-8). Les critères de porosité critique et de gradient de porosité critique n'ont pas été activés.

L'observation des champs de température au sein de la particule (Figure IV-14) montre que la température décroît lorsqu'on s'approche du centre de la particule, ce qui traduit le caractère endothermique de la réaction. Les différences de température entre le cœur et la surface de la particule restent cependant faibles (13°C).

Les champs de pression partielle de vapeur d'eau au sein de la particule sont présentés Figure IV-15. La diminution de la pression partielle de vapeur d'eau lorsqu'on s'approche du cœur de la particule témoigne du fait que la vapeur d'eau est consommée par la réaction.

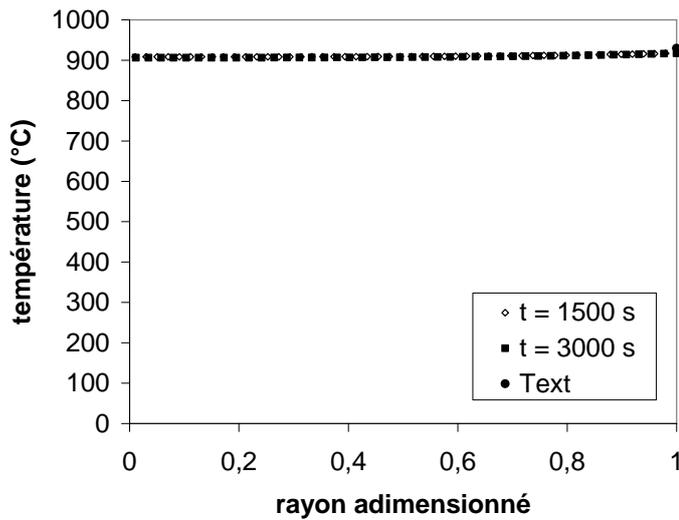


Figure IV-14 : Champs de température dans une particule de 30 mm de diamètre initial à deux temps, 1500 s ($X=0,36$) et 3000 s ($X=0,66$)

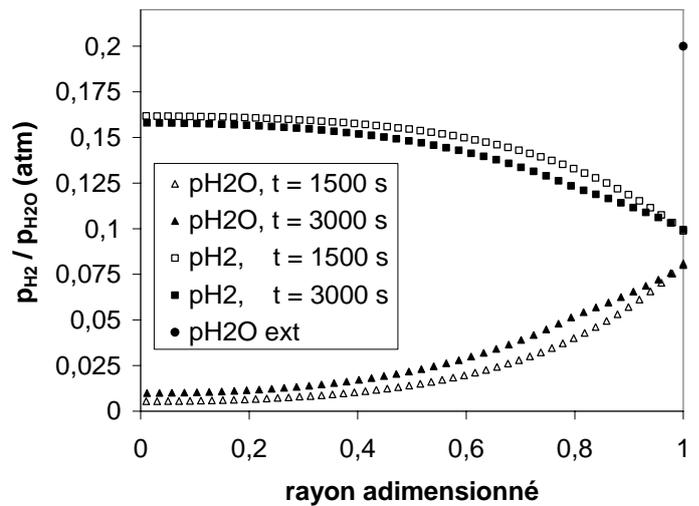


Figure IV-15 : Champs de pressions partielles de H_2O et H_2 dans une particule de 30 mm de diamètre initial à deux temps, 1500 s ($X=0,36$) et 3000 s ($X=0,66$)

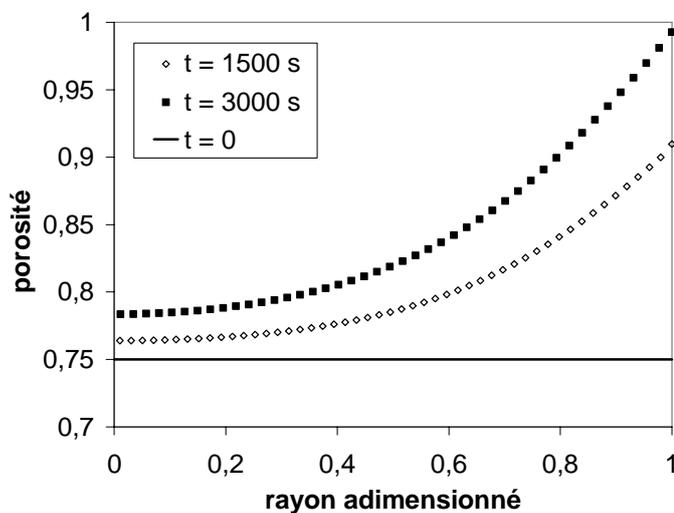


Figure IV-16 : Champs de porosité dans une particule de 30 mm de diamètre initial à deux temps, 1500 s ($X=0,36$) et 3000 s ($X=0,66$)

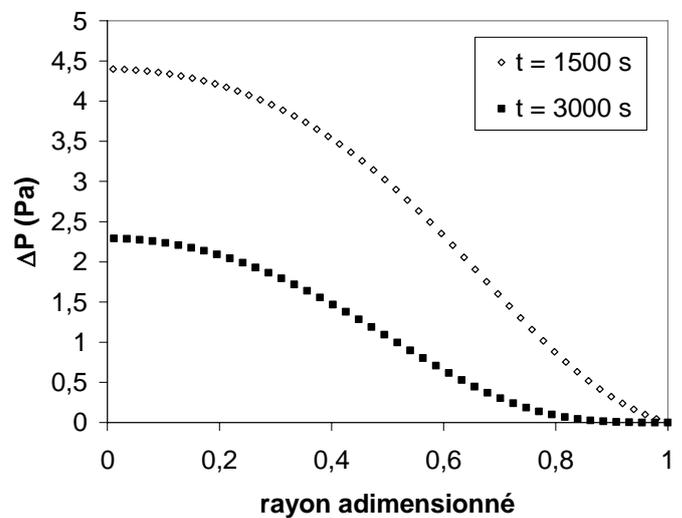


Figure IV-17 : Champs de pression relative dans une particule de 30 mm de diamètre initial à deux temps, 1500 s ($X=0,36$) et 3000 s ($X=0,66$)

D'autre part, on constate que les champs de température et de pression partielle de H_2 et H_2O varient très peu au cours du temps. Ce résultat est logique si l'on se souvient que la vitesse de réaction est constante au cours de la conversion.

La Figure IV-16 montre que la porosité locale augmente au cours du temps, suite à la consommation du carbone par la réaction. Au contraire, la pression relative entre la particule et l'extérieur (Figure IV-17) diminue au cours du temps. En effet, l'augmentation de la porosité au cours de la conversion conduit à une augmentation de la perméabilité (relation de Kozeny-Carman (IV.11)) et donc à une diminution de la pression au sein de la particule (équation de Darcy (IV.6)). Il est à noter que les surpressions au cœur de la particule restent faibles (< 5 Pa), ce qui laisse supposer qu'il n'y a pas d'accumulation de gaz au sein de la particule. D'autre part, on peut en déduire qu'une erreur sur le calcul de la perméabilité n'aurait pas d'impact important sur le résultat final.

L'observation des champs de pression partielle de vapeur d'eau met en évidence une limitation importante par les transferts internes de matière : la pression partielle de vapeur d'eau, qui est de 0,08 atm à la surface, est inférieure à 0,01 atm au cœur de la particule. D'ailleurs, on remarque en observant les champs de porosité (Figure IV-16) que dans nos conditions expérimentales, le processus de gazéification ne suit ni un modèle de cœur rétrécissant (réaction limitée par les transferts internes : réduction de taille de la particule à porosité constante), ni un modèle homogène (réaction limitée par la cinétique chimique : évolution uniforme de la porosité à rayon constant). La limitation par les transferts internes de chaleur est cependant beaucoup moins significative, avec une différence de seulement 10°C entre les températures à la surface et au cœur de la particule (Figure IV-14).

Les champs de pression partielle de vapeur d'eau mettent également en évidence une limitation par les transferts externes de matière : la pression partielle de vapeur d'eau passe de 0,2 atm dans le milieu extérieur à 0,08 atm à la surface de la particule. La limitation de la réaction par les transferts externes de chaleur est moindre, avec une différence de seulement 13°C entre température à la surface de la particule et la température extérieure. En effet, celle-ci est atténuée par la prépondérance des transferts radiatifs, 24 fois plus importants que les transferts convectifs d'après les résultats du modèle. Dans le paragraphe suivant, l'influence des transferts externes a spécifiquement été étudiée, au travers de simulations à différentes vitesses de gaz autour de la particule.

IV.4.2 Influence des transferts externes

L'influence des transferts externes sur la réaction a été observée en faisant varier la vitesse des gaz autour de la particule entre $0,09$ à $0,30 \text{ m.s}^{-1}$ pour des particules de 10 et 30 mm de diamètre initial. Le résultat des simulations est présenté Figure IV-18 (les critères de porosité et de gradient de porosité critiques n'ont pas été activés).

Expérimentalement (paragraphe III.4.2.c), nous avons observé que les courbes obtenues pour une particule de 10 mm de diamètre initial avec trois vitesses de gaz différentes sont quasiment confondues. Dans la plage étudiée et d'après le modèle, la vitesse des gaz n'a pas d'effet sur la gazéification. Les effets de la diffusion/conduction sont importants devant les effets de la convection. En effet, les valeurs des nombres de Nusselt et de Sherwood restent proches de 2 dans la gamme de vitesses considérée ($2,768 < \text{Nu} < 3,452$ et $2,827 < \text{Sh} < 3,563$).

La Figure IV-18 montre l'influence – prédite par le modèle – de la vitesse des gaz sur la gazéification d'une particule de 30 mm de diamètre initial. Lorsque la taille de la particule augmente, l'impact de la vitesse des gaz sur la gazéification devient significatif, avec des nombres de Nusselt et de Sherwood qui s'éloignent de 2 ($3,373 < \text{Nu} < 4,609$ et $3,478 < \text{Sh} < 4,809$). Le phénomène de limitation par les transferts externes de matière, mis en évidence par l'observation des champs de pression partielle de vapeur d'eau (Figure IV-15), est confirmé par ces simulations.

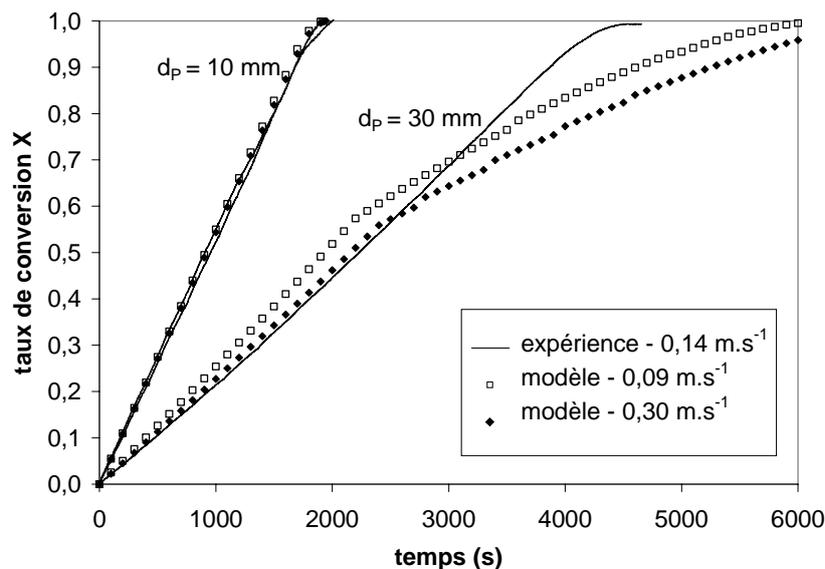


Figure IV-18 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour différentes vitesses de gaz ($d_p=10$ et 30 mm)

IV.4.3 Importance des autres réactions chimiques

Seuls les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau ont été validés par les expériences. Pour les autres réactions chimiques (2)-(6), des paramètres cinétiques de la littérature sont utilisés (présentés en annexe III).

IV.4.3.a Réaction de gazéification au dioxyde de carbone

Pour cette réaction (2), nous avons confronté les simulations du modèle avec les données expérimentales de Standish et Tanjung [96]. Les auteurs ont gazéifié des particules de char d'hévéa de 22 mm de diamètre à 1000°C et sous 100% de CO_2 . L'évolution du taux de conversion mesurée par Standish et Tanjung est comparée à celle prédite par notre modèle (Figure IV-19) : les résultats sont tout à fait semblables.

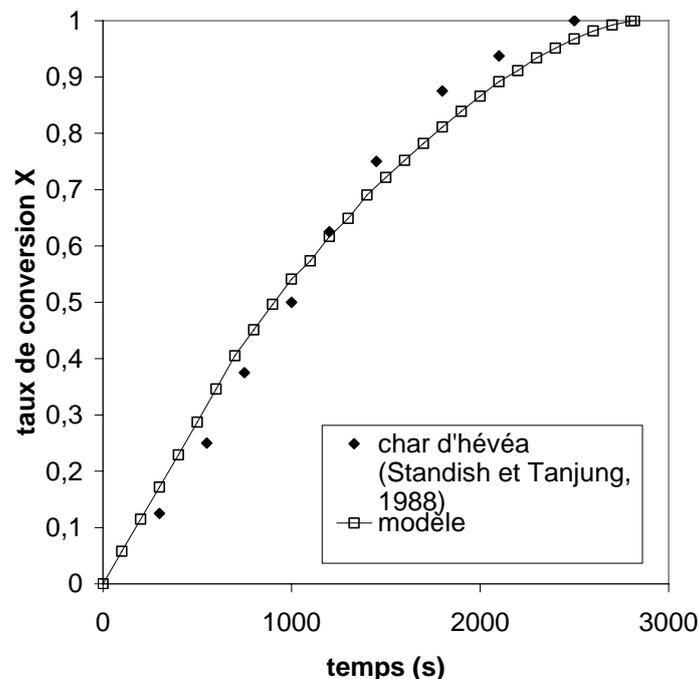


Figure IV-19 : Comparaison entre les données expérimentales de Standish et Tanjung [96] et la simulation de notre modèle dans les mêmes conditions opératoires ($d_p=22$ mm, $T=1000^\circ\text{C}$, $p_{CO_2}=1$ atm)

IV.4.3.b Compétition entre les réactions hétérogènes

Des simulations ont été réalisées en activant une à une les réactions de gazéification au dioxyde de carbone (2), de méthanation (3), et de combustion (6). Les conditions opératoires respectives sont présentées dans le Tableau IV-2. La Figure IV-20 permet de visualiser

l'importance relative de chacune des réactions hétérogènes par rapport à la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (1).

Tableau IV-2 : Simulations réalisées avec chacune des réactions hétérogènes

Réaction activée	Mélange	Composition molaire
$d_p = 10 \text{ mm}, T = 930^\circ\text{C}, v_{gaz} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$		
Gazéification à la vapeur d'eau (1)	H_2O/N_2	20%/80%
Gazéification au dioxyde de carbone (2)	CO_2/N_2	20%/80%
Méthanation (3)	H_2/N_2	20%/80%
Combustion (6)	O_2/N_2	20%/80% 2%/98%

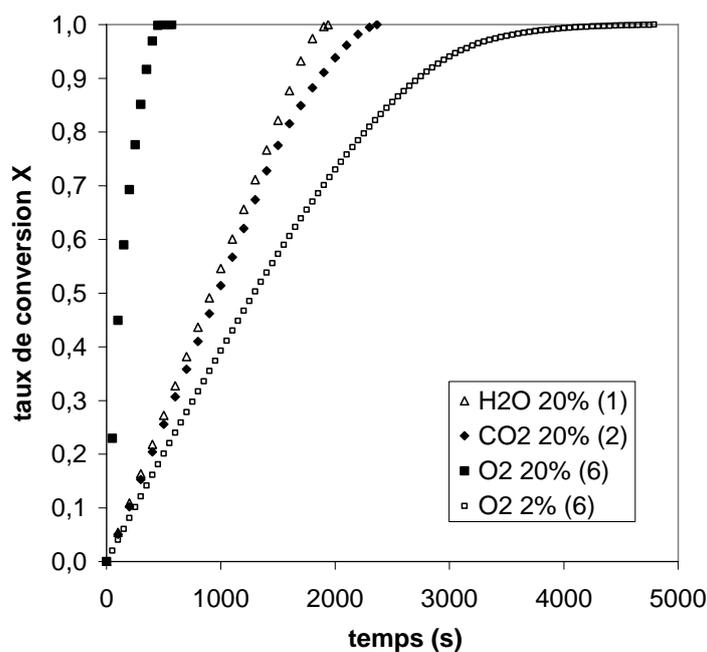


Figure IV-20 : Simulation comparée des réactions hétérogènes du modèle

A première vue, la gazéification au dioxyde de carbone est presque aussi rapide que la gazéification à la vapeur d'eau, avec une différence de temps de conversion complète de seulement 20% (2366 s contre 1938 s). Différents travaux [44,87,104,106] concluent pourtant à une cinétique de la gazéification au dioxyde de carbone 2 à 5 fois plus lente qu'à la vapeur d'eau. Les paramètres cinétiques utilisés dans le modèle pour la réaction de gazéification au dioxyde de carbone ont été déterminés par Dasappa et al. [24] sur la base des expériences

menées par Standish et Tanjung. L'essence du bois est encore une fois probablement à l'origine de la différence observée. En effet, Standish et Tanjung ont utilisé un bois tropical tendre – l'hévéa – tandis que nous avons réalisé la gazéification à la vapeur d'eau sur un bois dur – le hêtre.

Les résultats confirment que la réaction de combustion est bien plus rapide que les autres réactions à pourcentage molaire équivalent. Une simulation a également été réalisée avec un pourcentage en oxygène plus faible, compatible avec l'ordre de grandeur de la concentration en oxygène présent dans la zone de gazéification d'un réacteur en lit fixe. Elle montre que seulement 2% d'oxygène dans le mélange suffisent pour que la réaction de combustion soit significative en terme de conversion par rapport aux autres réactions hétérogènes.

En ce qui concerne la réaction de méthanation (non représentée sur la Figure IV-20), nous avons observé un taux de conversion de 0,5% au bout de 7000 s de simulation. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats de la littérature [50,66,115] : la réaction devient significative à partir de plusieurs bar de pression, mais est négligeable par rapport aux autres réactions hétérogènes à pression atmosphérique.

La fiabilité des paramètres cinétiques des réactions est difficile à estimer à l'aide des résultats expérimentaux bibliographiques, à cause du manque de précision des résultats présentés dans la littérature. En regard de l'importance des autres réactions hétérogènes dans le processus de conversion, on comprendra l'importance de valider les paramètres cinétiques de toutes les réactions expérimentalement, de la même manière que pour la gazéification à la vapeur d'eau. Cette étape est indispensable avant d'utiliser le modèle dans une configuration où plusieurs gaz sont présents dans l'atmosphère de réaction (comme par exemple dans un réacteur en lit fixe).

IV.4.3.c Influence des réactions homogènes

Les résultats des simulations que nous avons réalisées en prenant en compte les réactions homogènes en plus de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (1) ne sont pas présentés. Nous avons pu observer que l'impact des réactions homogènes sur la vitesse de conversion du char n'était pas significatif.

La prise en compte de la réaction de reformage du méthane par la vapeur d'eau (5) n'a pas d'incidence sur les simulations. En effet, l'équilibre de la réaction est très fortement déplacé

vers la droite (sens direct). La concentration en méthane dans le gaz environnant étant très faible, la réaction est insignifiante.

Des simulations ont également été menées avec et sans la prise en compte de la réaction du gaz à l'eau (4). Dans nos conditions de référence, on n'observe qu'une différence de 2% sur le temps de conversion complète (cette différence est d'ailleurs inférieure à l'intervalle d'erreur de nos expériences).

Cependant, dans le modèle, cette réaction est considérée uniquement à l'intérieur de la particule. Dans le cas d'un lit fixe par exemple, la réaction avec la vapeur d'eau se produit également dans la phase gazeuse environnante, modifiant significativement la composition de la phase gazeuse autour de la particule (représentée par les conditions aux limites dans notre modèle). La vitesse de conversion du char risque d'être affectée par la réaction du gaz à l'eau : celle-ci devra être prise en compte dans le développement du modèle de lit.

IV.5 Perspectives : vers un modèle de lit

L'objectif final de ce travail est le développement d'un modèle numérique de gazéification d'un lit fixe de particules de char, afin d'aider à concevoir et dimensionner de nouvelles installations de gazéification.

Le modèle à l'échelle du lit en cours de développement est basé sur un processus de changement d'échelle par rapport au modèle à l'échelle de la particule, en utilisant la méthode de prise de moyenne volumique. Une approche préliminaire consiste à retenir des hypothèses simplificatrices pour l'application du modèle de particule au modèle de lit.

IV.5.1 Hypothèses simplificatrices du modèle de particule

Dans la méthode de prise de moyenne volumique [4,49,110], il s'agit de considérer un volume V formé d'une phase fluide ω et d'une phase solide η (particules de char). Pour la représentation à l'échelle du lit, la méthode consiste à adopter pour chaque phase ω ou η des propriétés moyennes (température, pression, concentrations) sur l'ensemble du volume de la phase ω ou η respectivement :

$$\langle C_{j\eta} \rangle^\eta = \frac{1}{V_\eta} \int_{V_\eta} C_{j\eta} dV \quad ; \quad \langle C_{j\omega} \rangle^\omega = \frac{1}{V_\omega} \int_{V_\omega} C_{j\omega} dV \quad (\text{IV.32})$$

pour l'expression des concentrations de chaque espèce par exemple. Si on considère que le temps caractéristique de transport dans la phase fluide est grand par rapport au temps caractéristique de transport dans la particule de char, on peut simplifier les deux équations de transport de matière et d'énergie en une seule équation. En effet, si on considère l'équilibre thermodynamique entre les deux phases ω et η , on peut écrire :

$$\langle C_{j\eta} \rangle^\eta = K_{j,eq} \langle C_{j\omega} \rangle^\omega, \quad \text{à l'équilibre thermodynamique} \quad (\text{IV.33})$$

où $K_{j,eq}$ a une valeur constante tout au long de la conversion. Même si on n'est pas en conditions d'équilibre thermodynamique, l'équation (IV.33) peut être utilisée comme une bonne approximation. Quand cela se produit, on dit que la condition d'équilibre massique local est remplie. Les concentrations associées à chaque phase sont ainsi liées l'une à l'autre et les deux équations de description du transport des espèces peuvent être ramenées à une seule. Un développement similaire peut être fait pour les équations de transfert de chaleur.

Il s'agit donc de savoir quelle est la validité des hypothèses d'équilibre massique ou thermique local. La problématique est illustrée par les Figures IV-21 et IV-22. Dans le but d'évaluer la pertinence de ces hypothèses, deux simulations ont été réalisées :

- l'une (Figure IV-21) en conservant tout au long de la gazéification une concentration en vapeur d'eau constante au sein de la particule, et égale à la concentration de surface $C_{H_2O\eta}^{surf}$ (équilibre massique local),
- l'autre (Figure IV-22) en considérant une température constante au sein de la particule, et égale à la température de surface T_η^{surf} (équilibre thermique local).

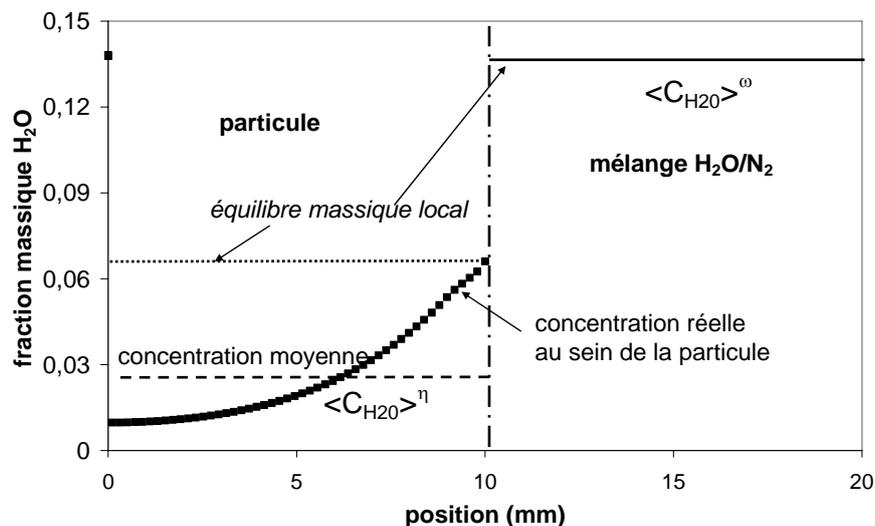


Figure IV-21 : Illustration de l'hypothèse d'équilibre massique local

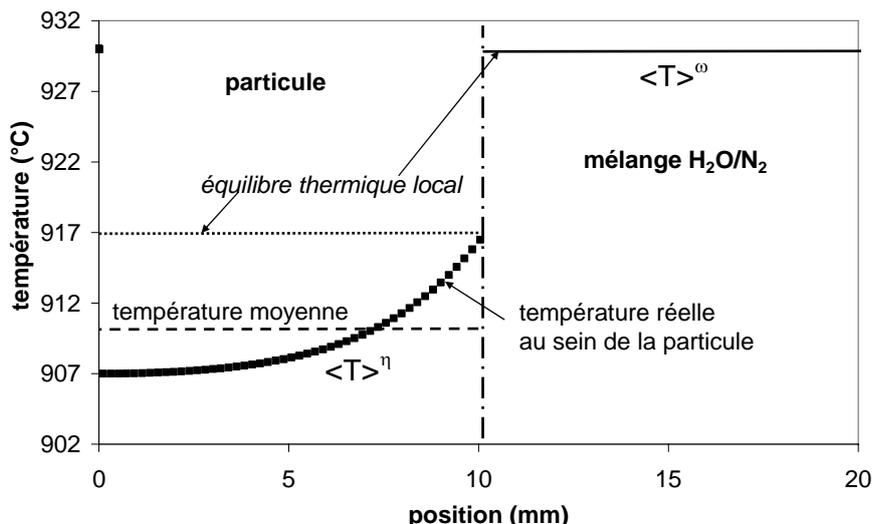


Figure IV-22 : Illustration de l'hypothèse d'équilibre thermique local

Les simulations ont été faites en considérant une particule de 30 mm de diamètre avant pyrolyse (21 mm après pyrolyse) dans les conditions expérimentales de référence ($T = 930^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$, $v_{\text{gaz}} = 0,14 \text{ m.s}^{-1}$). La comparaison des deux approches avec les résultats donnés par la simulation de référence (sans aucune des deux hypothèses) est présentée Figure IV-23 :

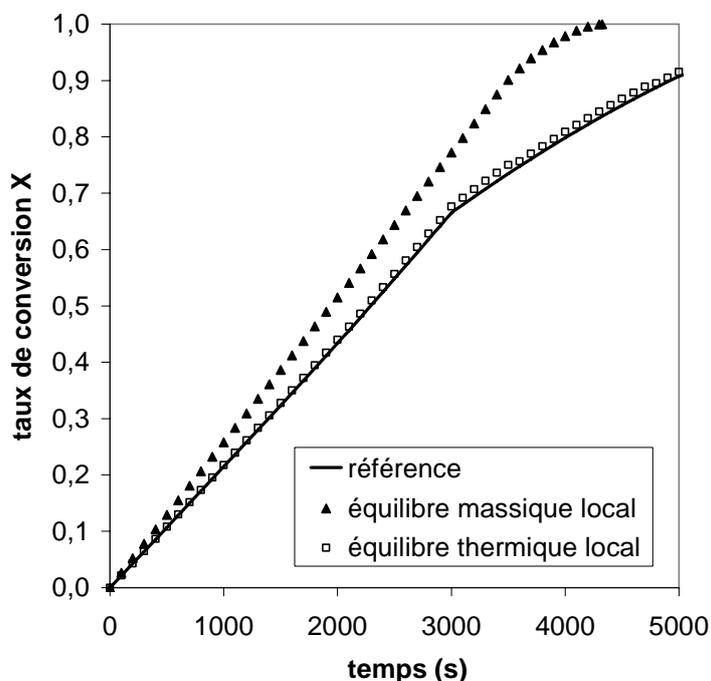


Figure IV-23 : Impact des hypothèses d'équilibre massique local et d'équilibre thermique local sur la conversion

L'hypothèse d'équilibre massique local n'est pas correcte, ce qui confirme qu'un modèle homogène (non limité par les transferts internes de matière) ne peut s'appliquer. A l'inverse, un modèle isotherme (correspondant à une hypothèse d'équilibre thermique local) donne d'excellents résultats (la différence avec la simulation de référence est inférieure à 2% dans ces conditions opératoires). L'hypothèse simplificatrice d'équilibre thermique local permet de s'affranchir de la résolution des équations de transfert de chaleur au sein de la particule : elle présente un intérêt dans le passage à l'échelle du lit, pour la diminution des temps de calcul.

IV.5.2 Formulation du modèle de lit

La méthode de prise de moyenne volumique a été retenue pour le passage de l'échelle de la particule à l'échelle du lit. Cette méthode a l'avantage de permettre une formulation rigoureuse à l'échelle macroscopique grâce à une meilleure incorporation de la réalité physique. Le modèle est ainsi basé sur une formulation mixte :

- description macroscopique (homogène) pour la phase fluide ω ,
- description microscopique fine (grâce au modèle de particule) pour la phase solide η .

Le principe général est schématisé sur la Figure IV-24, qui permet d'observer le couplage entre les deux échelles "particule" et "lit". A chaque pas de temps, les propriétés moyennes (température, pression, concentrations) de la phase fluide ω servent de conditions aux limites dans le modèle de particule. Après résolution du modèle à l'échelle de la particule, les flux interfaciaux sont extraits des simulations à l'échelle "particule" et réinjectés dans le modèle à l'échelle "lit", ce qui permet de garder un couplage fort entre les deux échelles.

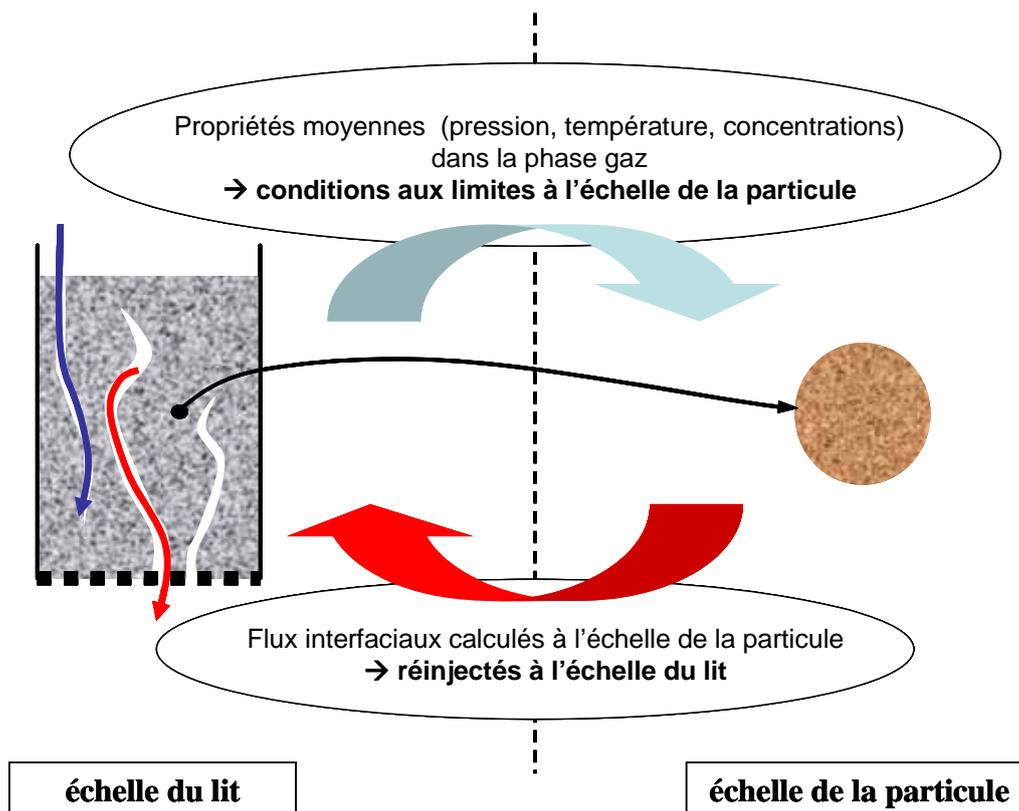


Figure IV-24 : Couplage entre les deux échelles "particule" et "lit"

IV.6 Conclusion

Un modèle de gazéification d'une particule sphérique de charbon de bois a été développé. Il s'agit d'un modèle à une dimension basé sur la résolution des équations de conservation de la masse et de l'énergie. Le modèle cinétique utilisé pour la réaction de gazéification à la vapeur d'eau, considérée comme prépondérante par rapport aux autres réactions, est basé sur le mécanisme de réaction de Langmuir-Hinshelwood.

Les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau ont été déterminés en confrontant le modèle aux résultats expérimentaux. Le modèle est capable de reproduire fidèlement – avec une erreur inférieure à 7% jusqu'à un taux de conversion de 60% – la forme linéaire des courbes de conversion et l'influence des paramètres opératoires des procédés industriels : la température et la pression de vapeur d'eau de l'atmosphère de réaction ainsi que le diamètre des particules.

Le modèle ainsi validé nous a permis de caractériser la situation thermochimique d'une particule pendant sa gazéification. L'allure des champs de pression partielle de vapeur d'eau au sein d'une particule de char de 21 mm de diamètre met en évidence une limitation de la réaction par les transferts internes et externes de matière (à une température de 930°C et une pression partielle de vapeur d'eau de 0,2 atm). Ce résultat confirme qu'un modèle homogène ne peut être envisagé. L'impact des transferts de chaleur sur la réaction est quant à lui moins marqué. D'autre part, les surpressions au cœur de la particule restent faibles, si bien qu'une éventuelle erreur sur le calcul de la perméabilité aurait peu d'impact sur le résultat final.

L'importance du phénomène de fragmentation périphérique sur le processus de gazéification d'une particule a été mise en évidence par le modèle. Ainsi, au-delà de 10 mm de diamètre et dans nos conditions de gazéification, le phénomène de fragmentation périphérique joue un rôle déterminant, en facilitant la diffusion de la vapeur d'eau au sein de la particule. Deux représentations mathématiques de la fragmentation périphérique ont été proposées pour retranscrire artificiellement le phénomène dans le modèle. L'adoption d'un simple critère de porosité critique ne s'est pas avérée convaincante : l'importance du phénomène de fragmentation périphérique – probablement sensible aux limitations par les transferts – dépend fortement de la taille de la particule, rendant impossible sa représentation par un critère unique. Par contre, l'introduction d'un double critère de porosité et de gradient de porosité critiques nous a permis de retranscrire correctement le phénomène pour différentes tailles de particules, et d'atteindre des prédictions proches des résultats expérimentaux.

Nous avons ensuite évalué l'impact des hypothèses d'équilibre massique local et d'équilibre thermique local. L'hypothèse d'équilibre thermique local, qui revient à considérer un modèle isotherme, a donné de bons résultats. Elle pourra être utilisée comme hypothèse simplificatrice dans le modèle de lit.

Les grandes lignes du modèle de lit en cours de développement ont été énoncées. Le modèle de particule sera complètement intégré dans le modèle de lit. Le changement d'échelle se fera à l'aide de la prise de moyenne volumique.

Chapitre V

Réalisation d'un réacteur de gazéification en lit fixe continu

Chapitre V

Réalisation d'un réacteur de gazéification en lit fixe continu

V.1 Introduction

Un réacteur original d'étude de la gazéification de charbon de bois en lit fixe a été conçu et réalisé dans le cadre de ce travail. L'étape de pyrolyse du bois, relativement maîtrisée aujourd'hui, n'est pas considérée : seule l'étape de gazéification du charbon de bois, limitante en terme de cinétique dans un procédé étagé, est reproduite ici. L'atmosphère réactive, en termes de température et de composition des gaz, est précisément contrôlée.

L'objectif de ce nouveau réacteur de recherche est de mieux localiser et caractériser les problèmes rencontrés lors de l'exploitation des procédés industriels à lit fixe. Ces problèmes sont en particulier :

- une perte de charge importante à travers le lit,
- la formation de passages préférentiels au sein du lit et donc la diminution du rendement du procédé.

L'exploitation de ce réacteur expérimental apportera de plus des réponses concrètes quant au comportement et à l'optimisation du procédé, en permettant notamment :

- L'identification des zones dans lesquelles se produisent les différentes réactions de :
 - gazéification à la vapeur d'eau,
 - gazéification au dioxyde de carbone,
 - combustion avec l'oxygène résiduel.
- La localisation des zones engendrant la perte de charge au sein du lit.
- La validation du modèle numérique de lit fixe continu en cours de développement.

Il pourra également permettre de tester des idées d'amélioration des procédés comme : l'ajout de solides poreux inertes dans le lit pour améliorer la circulation des gaz et limiter la perte de

charge ; l'injection de gaz oxydant (H_2O , O_2) au sein du lit pour réactiver la gazéification dans les zones "mortes" du lit.

Ce chapitre décrit ce nouveau réacteur expérimental et présente les premiers essais de mise au point et de validation du dispositif.

V.1.1 Réacteurs pilotes existants

Ces dernières années, différents réacteurs expérimentaux ont été développés pour l'étude de la gazéification de biomasse en lit fixe. Ils sont recensés dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Installations pilotes de gazéification de biomasse en lit fixe recensées en 2006

auteur/ constructeur	année	procédé	puissance entrée	dimensions diamètre x hauteur	combustible	PCI gaz (MJ.Nm ⁻³)
Pilotes de recherche						
Di Blasi [26]	1999	contre-courant	~10 kWth	0,1 x 0,63 m	hêtre, résidus agricoles	5-5,5
Rao [86]	2004	contre-courant	~40 kWth	0,35 x 0,86 m	PF*, résidus agricoles	5,6
Barrio [6]	2000	co-courant	30 kWth	0,5 x 0,1 m	granulés	4,9
Jayah [54]	2003	co-courant	80 kWth	0,92 x 1,15 m	PF*	NP
Midilli [27,72]	2001	co-courant	20 kWth	0,135 x 0,81 m	résidus agricoles	3,5-5,5
Zainal [117]	2002	co-courant	65 kWth	0,6 x 2,5 m	PF*	5,3
Installations de démonstration						
IISc-DASAG [78,79]	1994	co-courant	300 kWth	NP	PF*	4,8-5,3
Martezo [20]	1980-1990	co-courant	70-450 kWth	NP	PF	4,5-5
UCL GAZEL [20]	1998	co-courant	500 kWth	NP	PF, sciure	5,3
Gobel [38]	2000	étagé	70 kWth	NP	PF* (hêtre)	5
TK Energi [60]	2003	étagé	400 kWth	NP	PF*	5

PF : plaquettes forestières

NP : non précisé

Certains auteurs [26,86] ont conçu des gazéifieurs à contre-courant ou "*updraft*". Cependant, la plupart des installations fonctionnent sur le principe du procédé à co-courant ou "*downdraft*" [6,27,54,72,78,79,117] qui permet d'atteindre des taux de goudrons dans le gaz beaucoup plus faibles.

Différents auteurs [23,26,54] ont développé des modèles numériques sur la base des résultats obtenus sur leurs dispositifs expérimentaux. Dasappa et Paul [23] ont conçu une installation reproduisant à l'échelle 1/40^{ème} le réacteur développé par Mukunda et al. [78,79], afin de valider expérimentalement leur modèle de lit fixe. Cependant, ces modèles s'attachent plus à décrire le comportement global du lit fixe pendant sa gazéification que les phénomènes physico-chimiques et mécaniques qui s'y déroulent.

Les résultats de couplage de réacteurs de gazéification avec des moteurs à combustion interne à l'échelle pilote sont relatés dans [20]. A ce jour, deux installations basées sur le principe du procédé étagé ont été développées au Danemark, l'une par l'Université Technique du Danemark (DTU) [38], l'autre par TK Energi [60]. Les deux installations sont pourvues d'un pyrolyseur à vis, à l'issue duquel le charbon de bois est gazéifié dans un réacteur en lit fixe continu. La Figure V-1 rappelle le principe de fonctionnement d'un procédé étagé.

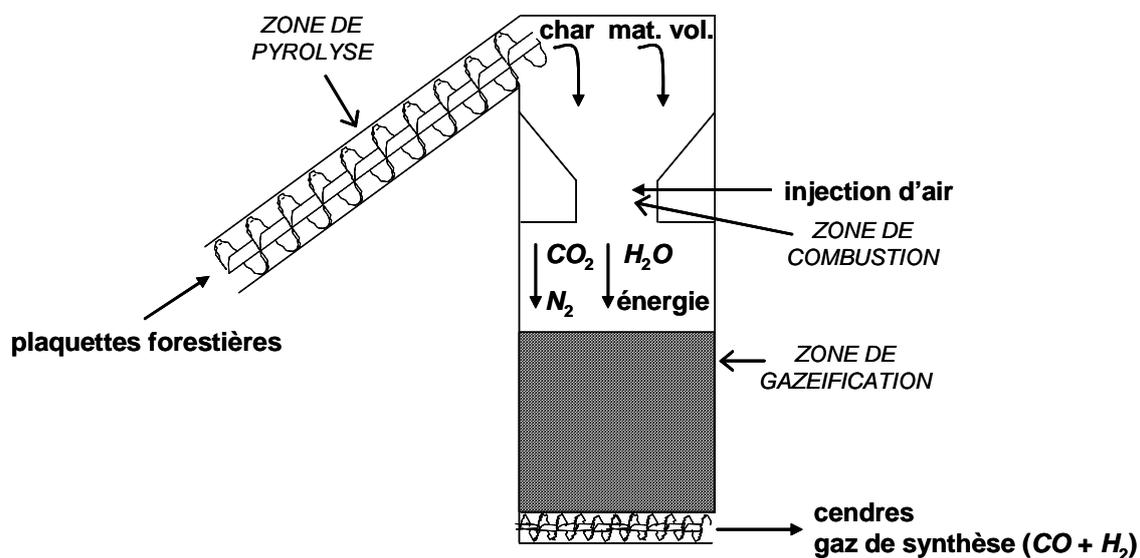


Figure V-1 : Principe de fonctionnement d'un réacteur de gazéification étagé

Le "*Viking Gasifier*", développé par DTU, présente une puissance maximale en entrée de 70 kWth et intègre un système d'épuration des gaz. L'installation a été éprouvée par 2500 heures de fonctionnement couplé à un moteur à gaz. Gobel et al. [38] ont également développé un modèle numérique de lit validé par les résultats obtenus, dont la vocation est d'aider au contrôle et à l'optimisation de l'installation.

TK Energi [60] a construit une installation de 400 kWth fonctionnant sur le même principe, et les résultats obtenus sont encourageants pour le passage à l'échelle industrielle. Une installation de ce type a même dernièrement été commercialisée au Japon.

V.1.2 Caractéristiques et performances d'un réacteur étagé

Les conditions opératoires des réacteurs étagés existants sont à la base du dimensionnement de notre installation pilote. Les grandeurs qui ont constitué le cahier des charges de notre réacteur sont données ci-dessous.

Dans les procédés étagés existants, la température atteinte dans la zone de combustion des matières volatiles est supérieure à **1100°C**. Le pourcentage de vapeur d'eau dans l'atmosphère réactive est de **20 à 30%** en fonction de l'humidité du bois utilisé.

Le débit de char par unité de section observé sur deux procédés étagés (*Viking Gasifier* [38] et gazéifieur TK Energi [60]) en fonctionnement nominal s'étale entre **25 et 75 kg.m².h⁻¹**. La hauteur du lit de char est typiquement comprise entre **50 et 100 cm**. La perte de charge observée sur le lit fixe continu est de **150 à 200 mbar**.

Dans ces conditions de fonctionnement, Gobel et al. [38] produisent un gaz composé à **23% de H₂** et à **18% de CO**, tandis que TK Energi obtiennent un gaz composé à **27% de H₂** et à **17% de CO**. TK Energi annoncent un taux de conversion des résidus solides en sortie du procédé de **90%**. Cependant, cette valeur n'a pas été confirmée et nous semble surévaluée compte tenu des problèmes rencontrés dans la conduite du procédé.

D'autre part, les taux de goudrons observés dans les procédés étagés sont très faibles grâce au passage des gaz dans la zone de combustion des matières volatiles à haute température (> 1100°C).

V.1.3 Développement d'un nouveau réacteur

Rappelons que ce travail se fait dans le cadre du projet européen *Lift off*, dont l'enjeu final est la construction d'une installation de démonstration de 2 MWth basée sur le principe du procédé étagé. Le changement d'échelle du procédé étagé pose certains problèmes techniques et en particulier le problème récurrent du tassement des cendres dans le lit fixe. En effet, ce dernier occasionne de fortes pertes de charge à travers le lit, qui s'accompagnent de la création de passages préférentiels. Les gaz réactifs traversent alors le lit sans réagir avec le char, diminuant drastiquement le rendement de la gazéification. Les travaux de TK Energi sur leur installation de 400 kWth ont mis en évidence l'importance de la perte de charge dans la maîtrise du procédé. En pratique, quand la perte de charge dépasse un certain seuil, on opère un décentrage. Ceci se répercute sur le taux de carbone résiduel dans les cendres (loin d'être nul), et donc sur le rendement énergétique de l'installation. Ainsi, c'est la perte de charge qui guide la conduite du procédé, et donc la hauteur du lit, le temps de séjour des particules et leur taux de conversion.

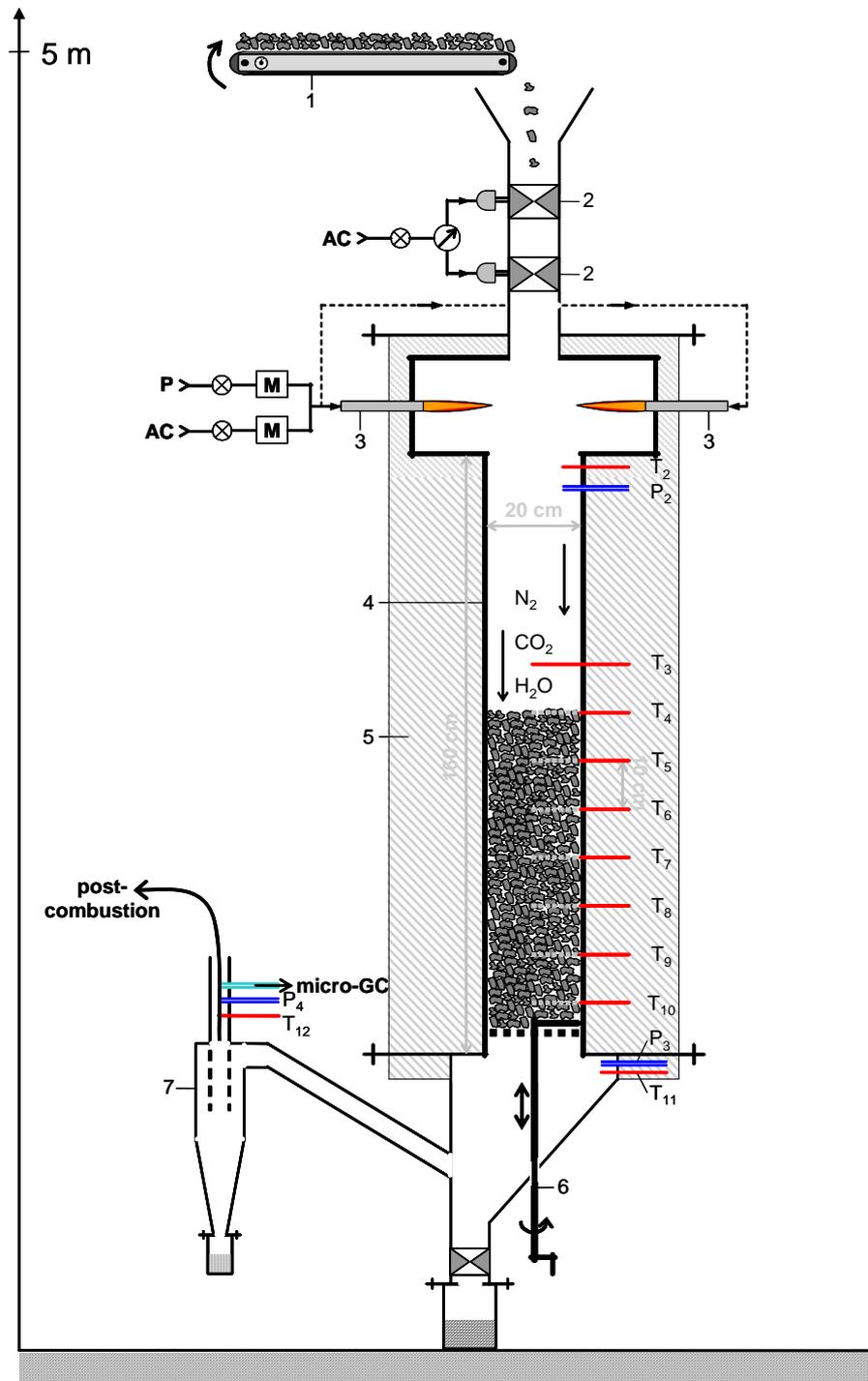
Les réacteurs expérimentaux existants sont pour la plupart basés sur une approche "procédé" et non sur une approche "recherche". On comprend l'intérêt d'un nouveau réacteur de recherche qui permettra d'identifier les mécanismes limitants et donc de proposer des solutions pour débloquer les verrous technologiques.

Dans un réacteur de gazéification étagé, l'atmosphère réactive, en termes de température et de composition des gaz, résulte de la combustion des matières volatiles formées pendant la pyrolyse du bois. Dans notre réacteur expérimental, les produits de la combustion des matières volatiles sont reproduits artificiellement par des brûleurs au gaz. D'autre part, le réacteur est directement alimenté en charbon de bois.

V.2 Le Réacteur en Lit Fixe Continu

V.2.1 Principe général

Le réacteur (Figures V-2 et V-3), baptisé CFiBR ("*Continuous Fixed Bed Reactor*"), a été construit par l'entreprise *Femag Industries*. Le cœur du réacteur est constitué d'un tube en acier inoxydable réfractaire (4) de diamètre intérieur 20 cm et de hauteur 160 cm.



- (1) convoyeur-doseur de char (2) vannes pneumatiques (3) brûleurs au propane (4) tube en inox réfractaire (5) isolation céramique (6) système de décendrage (7) cyclone (AC) air comprimé (P) propane
- thermocouple
 — capteur de pression
 — échantillonnage de gaz pour analyse
 [M] débitmètre régulateur massique

Figure V-2 : Schéma de principe du réacteur CFiBR

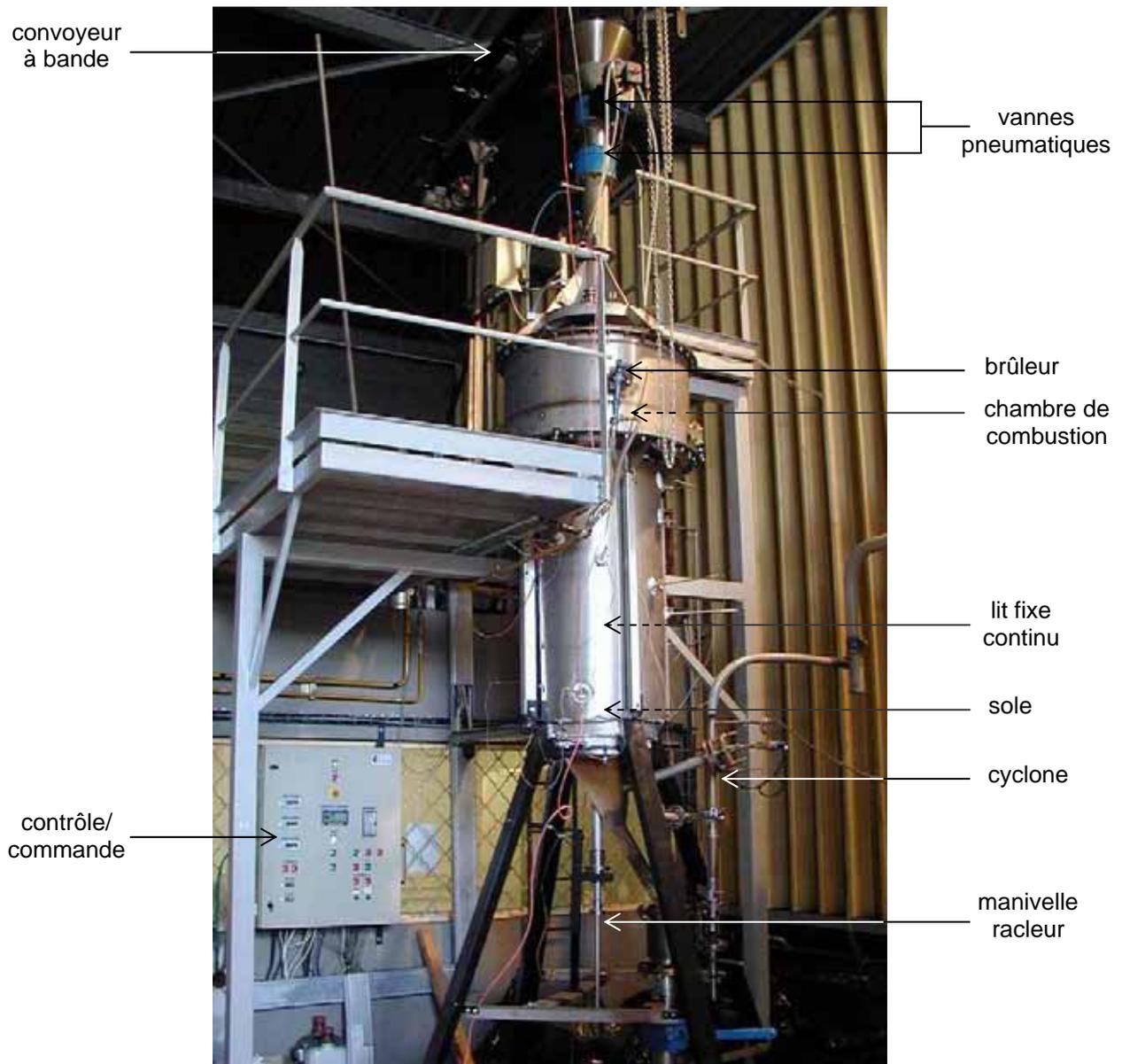


Figure V-3 : Vue d'ensemble du réacteur CFiBR

L'atmosphère de gazéification régnant dans un procédé étagé (*i.e.* la température et les gaz réactifs (H_2O et CO_2)), est simulée par les fumées de combustion générées par deux brûleurs au propane (3). Les débits de propane et d'air (excès d'air) sont précisément contrôlés par deux débitmètres/régulateurs massiques Brooks de types 5851 S et 5853 S respectivement (M). Ils peuvent fonctionner jusqu'à 3 bar de pression relative et permettent de conserver un débit de gaz constant quelle que soit la pression dans le réacteur.

Un convoyeur à bande (1) permet l'alimentation en char par le haut du réacteur. Un système de sas constitué de deux vannes pneumatiques (2) assure l'étanchéité du réacteur pendant

l'alimentation. A l'intérieur du réacteur, le char se dépose sur une sole et constitue un lit pouvant atteindre 80 cm de hauteur. La sole est un disque percé de trous de 1 cm de diamètre. Un racleur (6), activé manuellement grâce à une manivelle, permet d'extraire les cendres du réacteur dans un conteneur. L'ensemble sole+racleur peut se translater verticalement pour permettre une vidange rapide du réacteur.

Le gaz produit est dirigé vers un cyclone (7) puis vers une chambre de post-combustion avant d'être évacué vers l'extérieur. Le cœur du réacteur est pourvu d'une isolation thermique importante de 20 cm d'épaisseur (5) pour réduire les pertes thermiques et le gradient thermique radial dans le lit.

Les principaux éléments du réacteur ont été dimensionnés sur la base de bilans massiques et thermiques réalisés dans le cadre de la conception de l'installation de démonstration de 2 MWth (soient environ $500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de bois sec) du projet *Lift off*. Ces bilans, non détaillés ici, prennent en compte toutes les étapes du procédé (pyrolyseur + gazéifieur). Ils ont notamment permis de déterminer le débit de char ainsi que le débit, la composition et la température des gaz en entrée du gazéifieur en fonction des débits de bois et d'air en entrée du pyrolyseur.

Ces bilans ont ensuite été rapportés à l'échelle de notre réacteur, à savoir environ $1/100^{\text{ème}}$ en puissance de l'installation de démonstration. Ainsi, le débit de bois à l'entrée du pyrolyseur "fictif" en amont de notre réacteur serait de $5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Le débit de char en entrée de notre réacteur (équivalent à ce débit de bois après pyrolyse) est de $1,25 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Cette valeur du débit de char (rapportée à la section du réacteur) est compatible avec celles rencontrées sur les procédés étagés existants : entre 25 et $75 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$. Etant donné le diamètre de notre gazéifieur (20 cm), le débit de char doit être compris entre $0,75$ et $2,25 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ pour rester dans cette plage.

Le dispositif d'alimentation en char a été dimensionné pour assurer un débit maximum de char de $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. A ce débit maximum en entrée, la puissance nécessaire à l'équilibre du bilan thermique de l'étape de gazéification seule est d'environ 30 kWth (en considérant 10% de pertes thermiques). Les brûleurs au propane ont été dimensionnés afin de fournir cette puissance.

V.2.2 Instrumentation et mesure

Le CFiBR dispose d'une instrumentation précise. Les valeurs mesurées sont visualisées instantanément pour faciliter le contrôle du fonctionnement de l'installation. Les températures et pressions sont relevées et enregistrées toutes les 10 secondes. La composition des gaz produits est analysée toutes les 3 minutes tout au long de l'expérience.

V.2.2.a *Température*

Des thermocouples de type K ont été placés à des positions pertinentes dans le réacteur (Figure V-2), à savoir :

- dans la chambre de combustion des brûleurs (T_2) ;
- dans le lit, tous les 10 cm, depuis le bas du réacteur jusqu'à une hauteur de 80 cm (T_3 - T_{10}) ;
- en dessous de la sole de déchargement (T_{11}) ;
- en sortie du cyclone (T_{12}).

Les thermocouples du lit peuvent coulisser radialement afin de réaliser un profil de température radial. Ils ont été positionnés en hélice (contrairement au schéma présenté Figure V-2) de manière à limiter la perturbation du lit de char.

V.2.2.b *Pression*

Des capteurs de pression (0-500 mbar) ont été placés avant le lit (P_2) et après le lit (P_3) afin de connaître la perte de charge induite par le lit. Un profil de pression au sein même du lit peut être établi en mesurant la pression par l'intermédiaire des piquages de thermocouples.

V.2.2.c *Composition des gaz*

L'échantillonnage des gaz se fait à la sortie du cyclone (Figure V-2). Des prélèvements peuvent également être réalisés au sein du lit en lieu et place des thermocouples, afin d'établir un profil de concentration des gaz dans le lit.

Les gaz prélevés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un équipement Varian de type Chrompack CP-2003 (dénommé dans la suite "micro-GC"). Le principe de fonctionnement et les gammes d'étalonnage de l'appareil sont donnés en annexe IV.

V.2.3 L'atmosphère réactive

L'atmosphère du réacteur (H_2O , CO_2 , N_2), dénommée *atmosphère réactive* dans la suite, est générée par deux brûleurs au propane de 15 kW chacun. Après une série de difficultés technologiques, nous avons retenu une disposition tangentielle à la chambre de combustion (Figure V-4), qui crée un tourbillon visant à assurer une bonne homogénéité de l'atmosphère au sein du réacteur.

L'excès d'air de combustion est important car il permet de contrôler le taux d'oxygène résiduel dans l'atmosphère réactive qui entre dans le lit. En effet, la présence d'oxygène dans l'atmosphère réactive est nécessaire pour la combustion d'une partie du char du lit, "sacrifiée" pour amener de l'énergie à la réaction endothermique de gazéification du reste du lit.

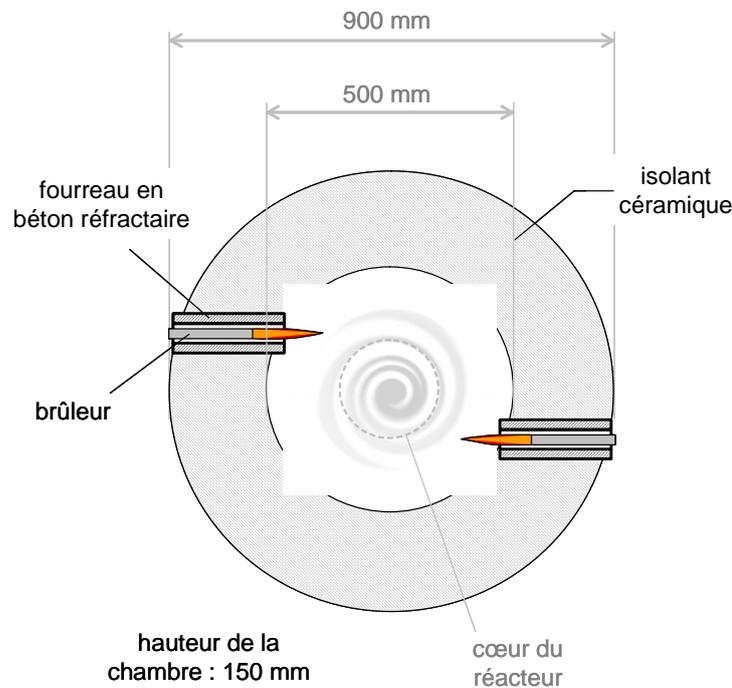


Figure V-4 : Schéma de la chambre de combustion des brûleurs

V.2.3.a Composition de l'atmosphère réactive

La composition théorique de l'atmosphère réactive, calculée à partir de la stoechiométrie de la réaction de combustion du propane pour un excès d'air de 15%, est présentée dans le Tableau V-2. Nous avons vérifié pour différents excès d'air que la fraction molaire en oxygène dans les fumées correspondait bien à la fraction molaire théorique.

Tableau V-2 : Composition de l'atmosphère réactive (en %_{mol}) dans les conditions "classiques" (15% d'excès d'air)

H_2O	CO_2	O_2	N_2
13,1%	9,8%	2,5%	74,6%

V.2.3.b Températures dans le réacteur

Nous avons établi des profils de température dans deux configurations : réacteur vide ou chargé de matériaux inertes. Les expériences de chauffe à vide puis avec un lit inerte de pierre ponce (granulométrie 5 à 10 mm) ont montré que même en l'absence de réactions chimiques, la présence d'un lit changeait le profil de température dans le réacteur (Figure V-5).

Dans les deux cas, on observe une chute de température de 250°C entre le haut du réacteur (T_3) et le bas du réacteur (T_{10}), qui témoigne de pertes thermiques significatives. Cependant, la température en partie haute du réacteur (au-dessus du lit) est beaucoup plus homogène en présence d'un lit inerte. La différence de température entre deux de ces thermocouples est de l'ordre de 10°C contre 30°C lorsque le réacteur est vide. Le lit semble "couper" le rayonnement entre la zone chaude du réacteur (partie haute) et la partie basse non calorifugée, donc froide.

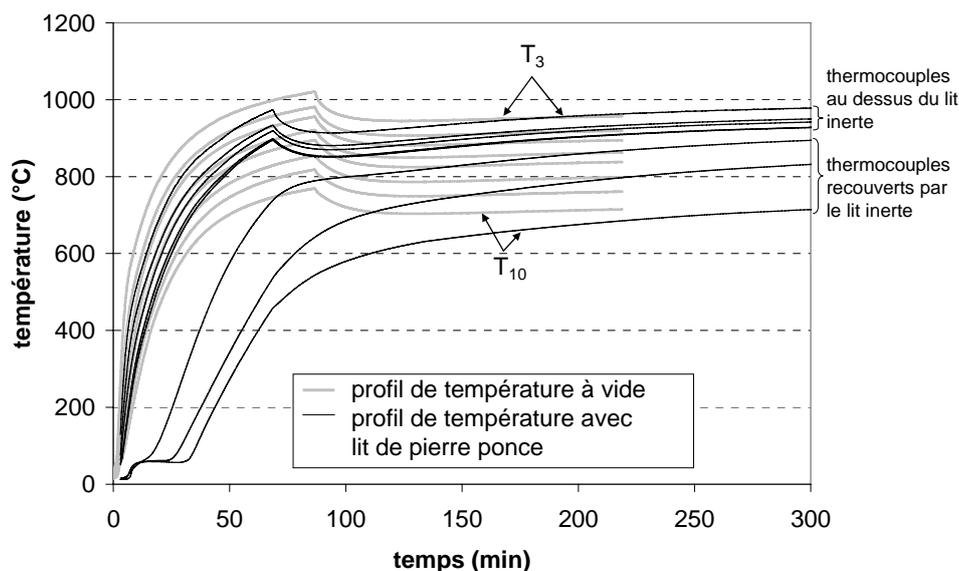


Figure V-5 : Evolution des températures dans le réacteur lors de la montée en température à vide ou avec un lit inerte de pierre ponce (de haut en bas : T_3 à T_{10})

La Figure V-5 montre également l'importance de l'inertie thermique du réacteur : la stabilisation des températures n'est obtenue qu'après 3 heures de fonctionnement. A la puissance de 7,8 kWth, la température atteinte en haut du réacteur (T_3) est de l'ordre de 970°C. Dans le but de réduire le temps de stabilisation des températures, un préchauffage à une puissance plus importante est effectué avant de redescendre à la puissance de fonctionnement, comme illustré sur la Figure V-5 par les "pics" de température.

V.2.4 L'alimentation en char

V.2.4.a Le système d'alimentation

Le réacteur est alimenté par le haut à l'aide d'un convoyeur à bande d'une longueur de 200 cm (Figure V-6). L'autonomie d'alimentation en char est d'une heure environ.

L'alimentation se fait de manière semi-continue toutes les minutes par l'intermédiaire d'un sas étanche, et est contrôlée par un automate.



Figure V-6 : Convoyeur à bande (vue de face)

V.2.4.b Contrôle du débit de char

Le débit d'alimentation en char peut être contrôlé par un dosage volumétrique ou massique. Dans le premier cas, il s'agit de s'assurer que le volume de char entrant dans le réacteur est constant d'un cycle à l'autre, ce qui revient à s'assurer que la hauteur de la couche de char sur le convoyeur est constante. La régularité du débit d'alimentation massique n'est alors pas garantie, dans la mesure où la densité de la couche de char n'est pas forcément uniforme sur toute la longueur du convoyeur.

Pour maîtriser le débit massique, nous avons choisi de peser une masse de char correspondant à la quantité à envoyer dans le réacteur en une heure, et de la répartir uniformément sur la longueur de convoyeur.

La régularité du débit de char a été vérifiée pour différents débits d'alimentation en mesurant la masse de char libérée à chaque cycle. Les tests ont été effectués avec un char dont la taille

caractéristique est de l'ordre de 1 cm (décrit au paragraphe V.2.4.c). La densité apparente du lit de char est faible, de l'ordre de 130 à 140 kg.m⁻³. La masse de char envoyée dans le réacteur n'est pas constante d'un cycle à l'autre, en raison de la formation de "paquets" de char et de l'hétérogénéité du solide. Cependant, la moyenne mesurée sur 5 cycles (soit 5 min) est quasiment constante : l'écart est inférieur à 3%. Ceci est tout à fait acceptable au regard des temps caractéristiques de la gazéification.

V.2.4.c Combustible étudié

Le char utilisé résulte de la pyrolyse de bois dans un pyrolyseur à vis. Le fonctionnement et la caractérisation complète de ce réacteur sont présentés dans [34].

Le bois de départ est du pin maritime conditionné sous la forme de plaquettes forestières de type industriel (Figure V-7). La pyrolyse a été réalisée à une température de 750°C, avec un temps de séjour de 1 heure dans la vis. Le débit de bois était de 15 kg.h⁻¹. La vitesse de chauffe des particules pendant la pyrolyse a été estimée à 50 K.min⁻¹ environ. Le char obtenu est présenté Figure V-8.



Figure V-7 : Plaquettes forestières de pin maritime



Figure V-8 : Char obtenu après pyrolyse des plaquettes forestières

L'homogénéité du char est essentielle. En effet, une variation des propriétés du char (densité, taux de matières volatiles résiduelles...) au cours d'un test entraînerait des difficultés supplémentaires pour atteindre un régime permanent et interpréter les résultats.

La biomasse étant un matériau hétérogène, le char a été produit à partir d'un arrivage unique de plaquettes forestières. Après pyrolyse, le char a été soigneusement mélangé pour assurer une bonne homogénéité du gisement, et réparti par quartage en petites quantités homogènes (< 5 kg).

▪ Granulométrie

Une étude de distribution granulométrique a été réalisée au tamis sur le char (Figure V-9). La majorité des particules présente une taille inférieure à 13 mm. La taille caractéristique du char utilisé est de l'ordre de 10 mm.

La dimension caractéristique (pour les transferts) est représentée par la plus petite dimension de la particule, soit l'épaisseur. Une épaisseur inférieure à 2 mm a été mesurée (au pied à coulisse sur un grand nombre de particules) sur 75% en masse des particules de char.

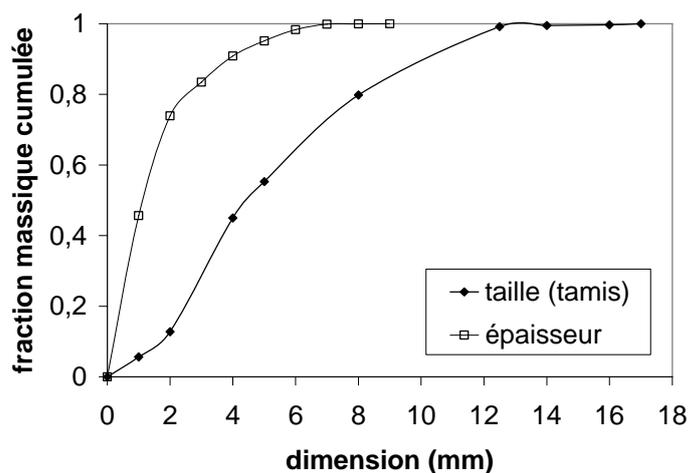


Figure V-9 : Distribution granulométrique du char

▪ Analyse immédiate et élémentaire

L'indice de matières volatiles et les taux d'humidité, de cendres et de carbone fixe ont été déterminés selon la norme NF B 55-101 (annexe I). Pour s'assurer de l'homogénéité du gisement, l'analyse a été effectuée sur cinq échantillons de char (deux déterminations au minimum par échantillon). Une analyse élémentaire CHNS a été menée sur deux échantillons

à l'aide d'un appareil Thermo de type NA 2100 protein. Les résultats de l'analyse du char sont présentés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Analyses immédiate et élémentaire du char

Analyse immédiate	%_{mas} (sur sec)	déviatiion
matières volatiles	4,7	±0,2
cendres	1,2	±0,1
carbone fixe (par différence)	93,6	±0,2
Analyse élémentaire	%_{mas} (sur sec)	déviatiion
<i>C</i>	92,0	±0,1
<i>H</i>	1,4	±0,03
<i>N</i>	0,3	±0,05
<i>O</i> (par différence)	5,1	

L'analyse immédiate révèle un taux de carbone fixe important. Les matières volatiles résiduelles représentent moins de 5% de la masse sèche. Le taux de cendres est faible. Il est à noter que dans nos conditions de stockage, l'humidité du char est inférieure à 2%. Le char est donc de très bonne qualité.

V.2.5 L'extraction des résidus

Les résidus solides récupérés dans le conteneur grâce au système de décendrage (6) et dans le cyclone (7) sont constitués de cendres et de carbone non converti. Le système de décendrage est actionné toutes les 10 min. La masse de résidus est pesée juste après chaque décendrage, permettant un contrôle immédiat.

Un dispositif de crémaillère a été prévu pour déplacer la sole verticalement. En position de fonctionnement normal, la sole s'enfonce de 5 cm dans le cœur du réacteur (Figure V-10 (a)). En position basse, la sole peut descendre de 5 cm en dessous du réacteur (Figure V-10 (b)). Cette position permet d'extraire les particules de plus de 1 cm, en début d'expérience lorsque le char n'a pas encore réagi ou en fin d'expérience pour vidanger le réacteur.

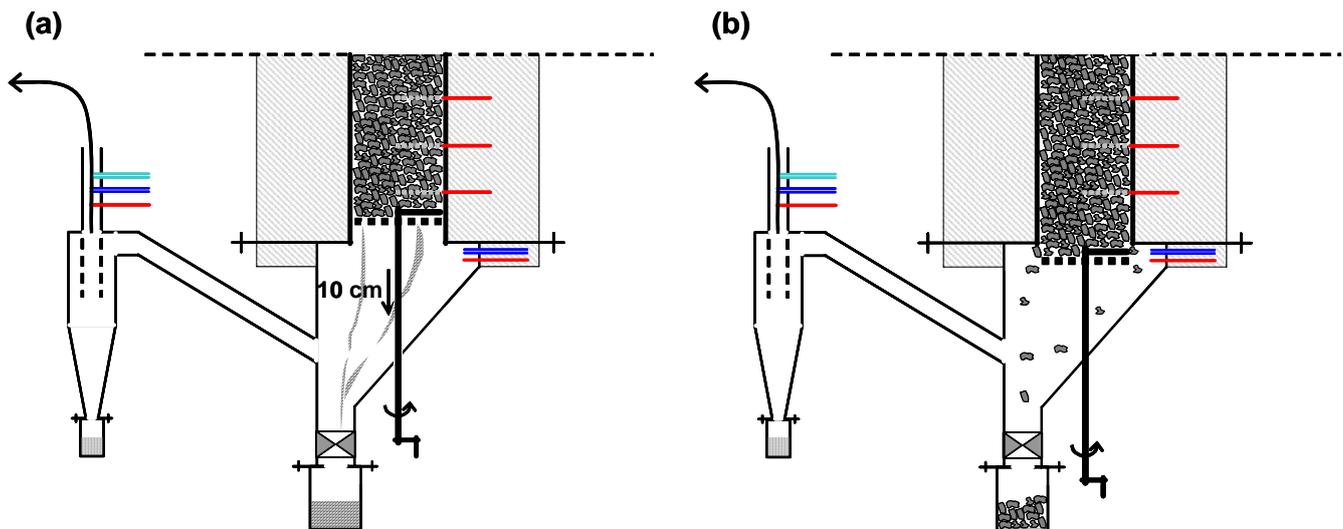


Figure V-10 : Schématisation du système de décendrage avec la sole en position haute (a) ou basse (b)

V.3 Etude expérimentale

L'étude expérimentale présentée ici s'appuie sur les essais de démarrage et de mise au point de l'installation qui ont été réalisés. Ils ont consisté à établir une procédure expérimentale précise, permettant d'atteindre et de maintenir un régime permanent : il s'agissait notamment de conserver une hauteur de lit constante – en fonctionnement continu – et des températures constantes dans le temps.

Les conditions opératoires de gazéification (température, débits d'alimentation, hauteur de lit) qui ont été déterminées sont compatibles avec celles rencontrées dans les procédés étagés existants.

V.3.1 Procédure expérimentale

V.3.1.a Déroulement d'une expérience

Une expérience dure environ 12 heures, et comprend les étapes suivantes :

- une phase de démarrage avec un temps de préchauffage de 4 heures pour atteindre la stabilisation des températures dans le réacteur ;

- une phase de stabilisation du niveau du lit après mise en route de l'alimentation en char (1 h 30) ;
- un régime de transition au cours duquel le taux de conversion des résidus solides en sortie est continuellement croissant ;
- un régime permanent, atteint lorsque tous les paramètres sont constants.

V.3.1.b *Contrôle du niveau du lit de char*

Le contrôle précis du niveau du lit de char dans le réacteur est une condition nécessaire à la bonne exploitation de notre équipement, et est essentiel pour accéder à un régime permanent.

▪ Détection du niveau du lit

Le niveau du lit de char est difficile à mesurer. Les détecteurs classiques (rayons laser ou infrarouges) ne fonctionnent pas à ces niveaux de température et dans une atmosphère poussiéreuse.

L'interprétation de la mesure de température par un thermocouple à l'interface lit/atmosphère gazeuse est un moyen courant d'estimation du niveau d'un lit fixe [6,38,60]. En effet, si le thermocouple est recouvert par le lit de char, la température qu'il indique est plus faible que s'il se situe dans l'atmosphère gazeuse au dessus du lit. Cette mesure est donc un bon moyen de localisation de la surface du lit par rapport au thermocouple.

▪ Maintien d'un niveau de lit constant

Au cours du fonctionnement, le niveau du lit de char dans le réacteur varie du fait de trois phénomènes :

- la consommation du char par réaction chimique (combustion, gazéification à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone),
- l'alimentation en char,
- le déchargement.

Dans leurs travaux respectifs, Barrio et al. [6] et Di Blasi et al. [26] font varier le débit d'alimentation en char pour maintenir une hauteur de lit constante dans leur réacteur : c'est la méthode la plus classique. Il en résulte une alimentation semi-continue avec un temps de latence parfois important entre deux cycles de chargement. L'inconvénient lié à cette solution est que le rapport débit de combustible/débit d'air dans le réacteur n'est pas constant dans le temps.

Pour maintenir le niveau du lit constant dans notre réacteur, nous avons choisi d'ajuster le débit de décendrage, le débit massique en char étant maintenu constant.

Nous présentons Figure V-11 des relevés de températures d'une expérience type, afin d'illustrer le contrôle de la hauteur du lit à 65 cm. Dans l'exemple présenté, c'est le thermocouple T_4 qui sert de référence. La Figure V-11 présente uniquement les températures mesurées par les thermocouples entourant T_4 (soient T_3 au-dessus et T_5 en dessous du lit).

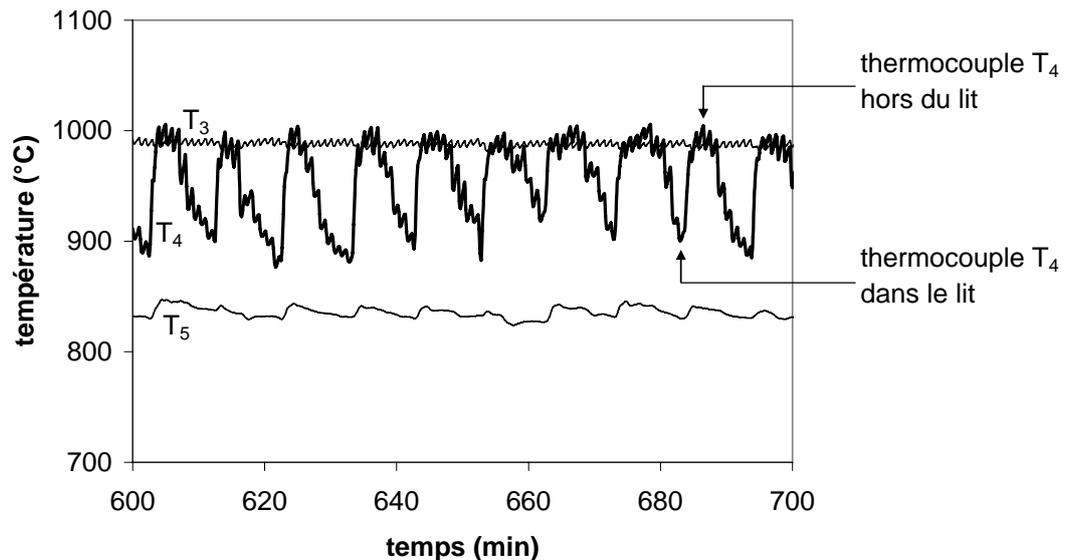


Figure V-11 : Profils de température (T_3 , T_4 et T_5) au cours du temps, montrant une hauteur de lit constante

Le profil en dents de scie observé est dû à l'alimentation semi-continue : chaque minute, le char froid qui entre dans le réacteur fait légèrement chuter la température. Le décendrage n'est par contre activé que toutes les 10 min. Par conséquent, entre deux décendrages consécutifs, le niveau du lit augmente et T_4 est progressivement recouvert par le lit de char : sa température chute. Pendant le décendrage, le niveau du lit diminue et T_4 se retrouve brusquement hors du lit : sa température augmente brutalement.

V.3.1.c *Etablissement d'un régime permanent*

Nous considérons qu'un régime permanent est établi lorsque tous les paramètres mesurés sont constants sur une durée de 3 heures. Les débits en entrée (air, propane, alimentation en char) étant fixés, il s'agit principalement de vérifier que le débit de décendrage, les débits volumiques de chaque gaz produit et les températures sont constants au cours du temps.

V.3.2 Expérience en fonctionnement continu

V.3.2.a Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau V-4 :

Tableau V-4 : Conditions opératoires retenues

Atmosphère réactive	
puissance brûleurs	11 kWth
pourcentage de vapeur d'eau	13,1% _{vol}
oxygène résiduel	2,5% _{vol}
température d'attaque du lit (T ₃)	985°C
Débit d'alimentation en char	1,35 kg.h ⁻¹
Hauteur du lit	65 cm

▪ Atmosphère réactive

La puissance des brûleurs au propane a été réglée à une puissance de **11 kWth**, avec un excès d'air de 15%. La composition des fumées de la combustion du propane, qui constituent l'atmosphère réactive, a été calculée à partir de la stoechiométrie de la réaction. Elle correspond à celle donnée dans le Tableau V-2. On notera en particulier un pourcentage de vapeur d'eau de **13,1%** et un taux d'oxygène résiduel de **2,5%**. Le taux d'oxygène résiduel souhaité a été calculé à l'aide du bilan thermique réalisé pour l'installation de démonstration et rapporté à l'échelle de notre réacteur.

Dans ces conditions, la température moyenne des gaz entrant dans le lit de char (T₃) est de **985°C**.

▪ Alimentation en char

Le débit d'alimentation en char a été déterminé à l'aide des bilans massiques réalisés dans le cadre de l'installation de démonstration. D'après ces bilans, le débit massique du gaz réactif (*i.e.* les fumées de combustion du propane) doit être 12 fois plus important que le débit massique de char. Avec une puissance de 11 kW aux brûleurs, le débit d'alimentation en char doit être de **1,35 kg.h⁻¹**, soit un débit de char par unité de section de 43 kg.m².h⁻¹ (au milieu de la plage des valeurs rencontrées sur les installations existantes).

▪ Hauteur du lit

Afin de rester dans des conditions similaires à celles d'un procédé industriel (lit de char de 50 à 100 cm de hauteur), nous avons fixé la hauteur du lit à **65 cm**, soit au niveau du thermocouple T_4 .

V.3.2.b Résultats obtenus

▪ Evolution des températures dans le réacteur

L'évolution des températures dans le réacteur après la fin de la phase de préchauffage ($t=300$ min) est présentée Figure V-12. Le déroulement de l'expérience menée dans les conditions opératoires retenues est décrit ci-dessous.

– $t=0$

Le réacteur est chargé avec un lit de char d'une hauteur de 80 cm. Les brûleurs au propane sont d'abord réglés à la puissance de 14 kW pour la phase de préchauffage du réacteur, puis à la puissance de fonctionnement de 11 kW lorsqu'une température de 1090°C est atteinte dans la zone des brûleurs (T_2).

– $t=290$ min

Lorsque les températures sont stabilisées, l'alimentation en char commence ($1 \text{ cycle} \cdot \text{min}^{-1}$) à un débit de $1,35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, soit $22,5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Le déchargement est effectué dès que la surface du lit de char dépasse le niveau du thermocouple T_4 . La stabilisation du niveau du lit n'est pas immédiate : il faut tâtonner sur le débit de déchargement pour maintenir une hauteur de lit constante.

– $t=380$ min

La hauteur du lit de char est stabilisée à 65 cm, comme l'atteste l'oscillation régulière de la température mesurée par le thermocouple T_4 . Le débit de déchargement n'est ensuite que légèrement modifié pour maintenir le niveau du lit constant. Toutes les autres températures mesurées sont constantes à $\pm 10^\circ\text{C}$ près.

– $t=720$ min

Fin de l'expérience (12 heures de fonctionnement).

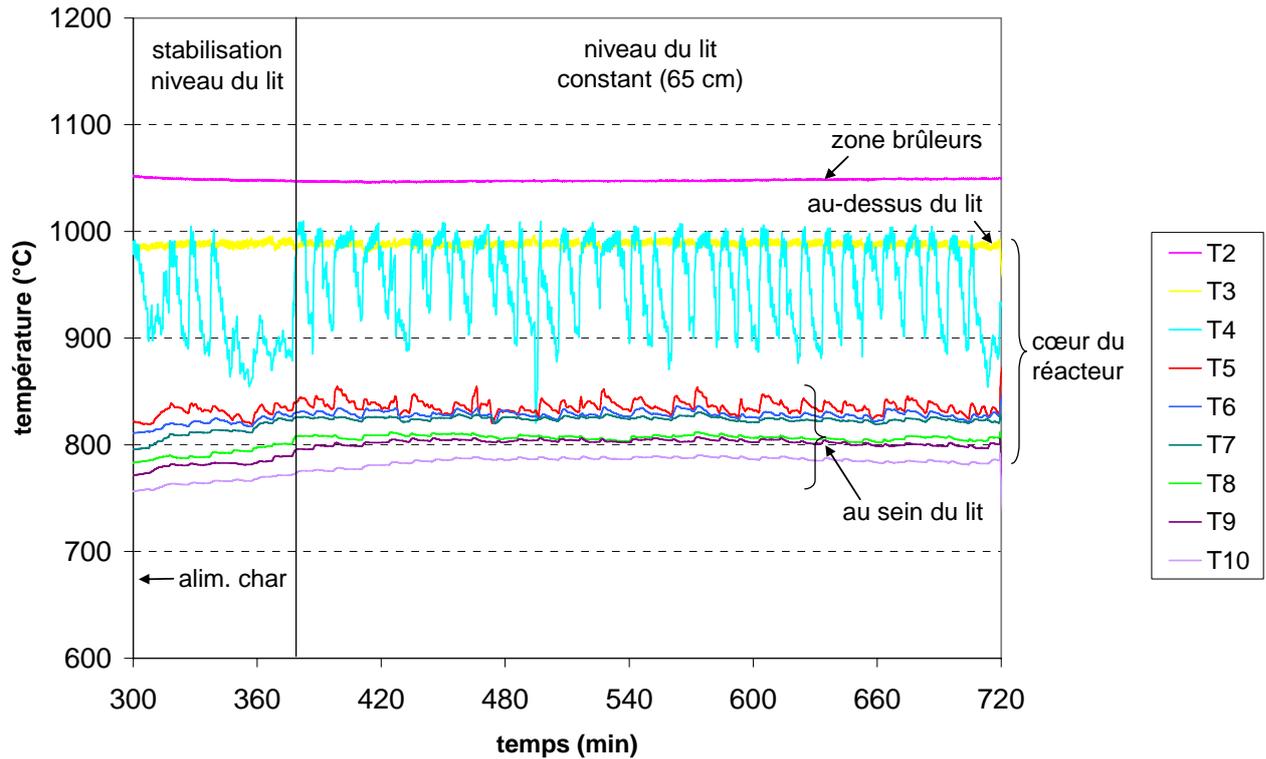


Figure V-12 : Evolution des températures dans le réacteur au cours de l'expérience

▪ Evolution des débits volumiques des différents gaz

Lorsque la hauteur du lit est stabilisée, soit à partir de $t=380$ min, la composition du gaz produit ne varie plus. La concentration molaire moyenne des gaz incondensables quantifiés est présentée dans le Tableau V-5. Les valeurs seront commentées plus loin.

Tableau V-5 : Composition moyenne du gaz produit (%_{mol} sur sec) entre 380 et 710 min (les valeurs entre parenthèses représentent la déviation autour de la valeur moyenne)

N_2	O_2	CO_2	H_2	CO	CH_4
70,4 (±0,9) %	0,4 (±0,1) %	10,0 (±0,4) %	8,6 (±0,4) %	10,5 (±0,7) %	0,1%

Le débit volumique de chaque gaz a été calculé à partir de sa fraction molaire dans le gaz produit, et de plus en utilisant l'azote comme traceur (méthode décrite en annexe V). L'évolution du débit volumique de chaque gaz (hors azote) dans le gaz produit est illustrée par la Figure V-13.

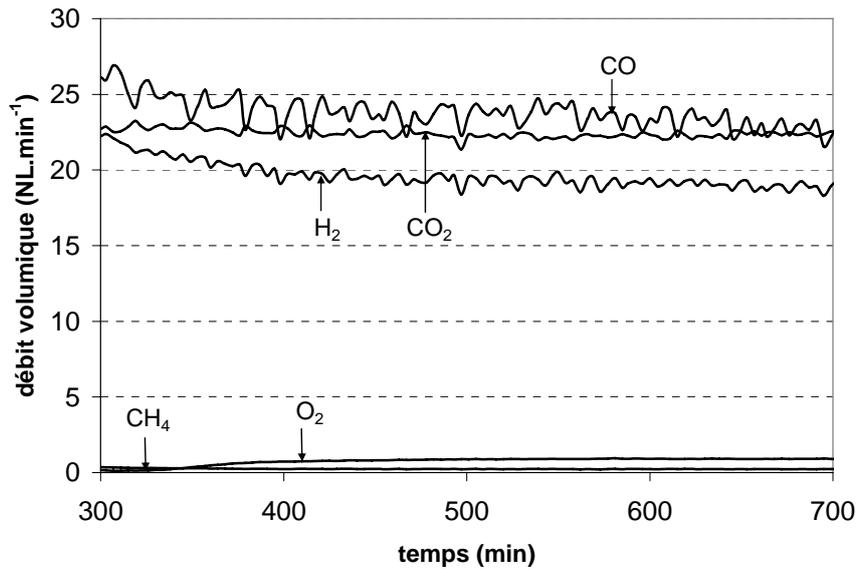


Figure V-13 : Evolution du débit volumique de chaque gaz dans le gaz produit (hors N₂)

▪ Evolution du débit de décentrage

Rappelons que le débit de décentrage a été ajusté au cours du test pour conserver une hauteur de lit constante. L'évolution des débits de décentrage instantané et moyenné sur 30 min est présentée sur la Figure V-14. Lorsque le niveau du lit est stabilisé, le débit de décentrage n'évolue presque plus. Cependant, même après 12 heures de fonctionnement, le débit de décentrage diminue encore très légèrement au cours du temps.

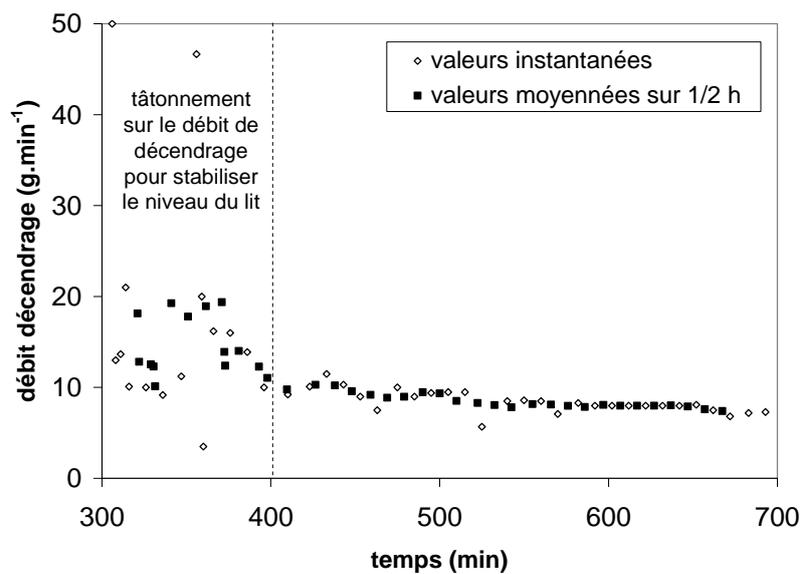


Figure V-14 : Evolution du débit de décentrage au cours du temps

▪ Taux de conversion du résidu carboné

Le taux de conversion des résidus récupérés lors des différents décentrages a été déterminé de deux manières différentes :

- à l'aide des débits d'alimentation \dot{m}_{char} et de décentrage $\dot{m}_{résidus}$,
- à partir du taux de cendres des résidus, en utilisant les cendres comme traceur (méthode décrite en annexe V).

L'évolution du taux de conversion calculé par les deux méthodes ainsi que celle de la masse volumique apparente (sans tassement) des résidus est présentée Figure V-15.

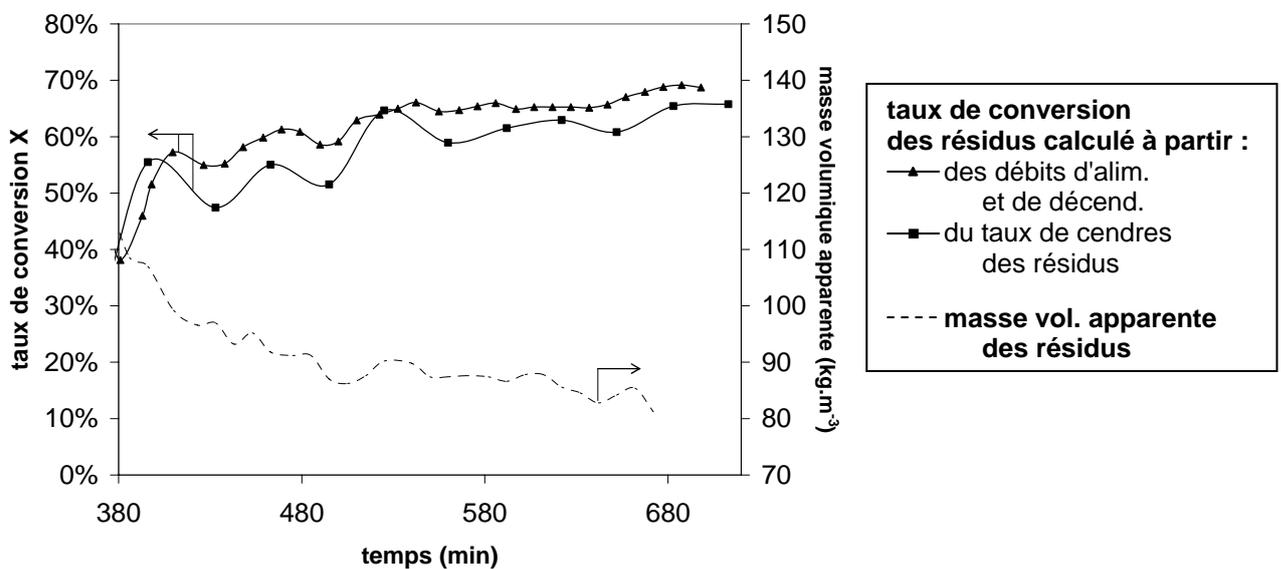


Figure V-15 : Evolution du taux de conversion (calculé par deux méthodes différentes) et de la masse volumique des résidus en fonction du temps

Les tendances observées sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps sont similaires par les deux méthodes de calcul. Une différence de 3% environ – donc satisfaisante – est observée entre les taux de conversion calculés à partir des deux méthodes. Les profils confirment qu'un régime permanent n'a pas été atteint, puisqu'en fin d'expérience le taux de conversion des résidus récupérés n'est pas stabilisé. Le taux de conversion observé en fin d'expérience est de l'ordre de 65%.

D'autre part, on note une diminution de la masse volumique des résidus lorsque leur taux de conversion augmente. Cette observation est conforme avec les résultats obtenus lors des expériences à l'échelle de la particule (paragraphe III.4.1.b), qui montraient que les particules

de char conservaient une taille constante jusqu'à 60% de conversion mais que leur porosité augmentait avec la conversion.

▪ Perte de charge induite par le lit

La perte de charge induite par le lit au cours de l'expérience est inférieure à 10 mbar. Cette valeur est très faible comparée à celles observées dans les procédés de taille industrielle : de 150 à 200 mbar. Les taux de conversion observés, de l'ordre de 65%, sont faibles comparés aux 90 % obtenus sur les réacteur industriels ; cela implique que l'on n'a pas formation d'un lit de cendres – dont la perméabilité serait faible sous l'effet du tassement par le lit – mais maintien d'un empilement de particules d'une dimension de l'ordre du cm – dont la perméabilité est élevée. En effet, l'analyse des résidus a montré que la masse volumique apparente des particules n'était pas supérieure mais inférieure à celle du char de départ ; la perméabilité de lit de particules est donc probablement élevée.

▪ Profils de température dans le réacteur

Le profil de température à un temps donné ($t=640$ min) depuis le haut (T_3) jusqu'au bas (T_{10}) du cœur du réacteur est présenté sur la Figure V-16.

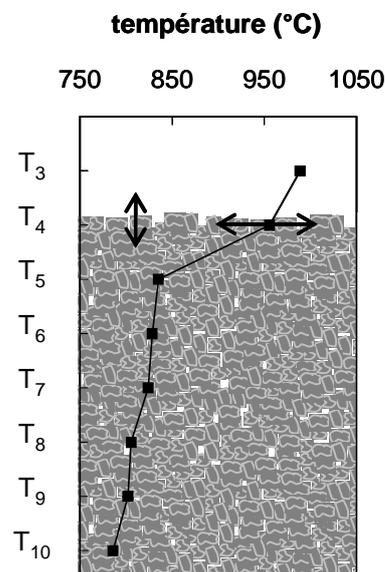


Figure V-16 : Profil de température dans le réacteur ($t=640$ min)

La température des gaz dans l'atmosphère réactive (température d'attaque du lit) est de 985°C. La température mesurée par T_4 oscille entre 890 et 1000°C, selon que le thermocouple est dans ou hors du lit. Il est à noter qu'à la surface du lit, la température atteint une valeur supérieure à celle de l'atmosphère réactive : cette légère surchauffe est probablement due à la combustion localement d'une partie du carbone du lit avec l'oxygène résiduel après la combustion du propane.

L'observation des profils de température fait apparaître de forts gradients au sein du lit de char : à seulement 10 cm en dessous de la surface du lit (thermocouple T_5), la température n'est plus que de 835°C, ce qui représente une baisse de température de plus de 100°C. La température décroît ensuite lentement et régulièrement lorsque qu'on s'éloigne de la surface du lit, jusqu'à atteindre une température inférieure à 790°C au bas du lit.

La baisse de la température au sein du lit témoigne de l'effet conjugué des pertes thermiques par les parois et le bas du réacteur et de l'endothermicité de la réaction de gazéification. L'importance de la chute de température au niveau de la couche supérieure du lit laisse à penser que la réaction a majoritairement lieu à la surface du lit, zone la plus chaude et la plus riche en vapeur d'eau.

Des futurs tests d'échantillonnage des gaz au niveau de chaque piquage de thermocouple dans le lit permettront de confirmer cette hypothèse.

▪ Rendement en gaz combustible

La fraction molaire de H_2 et CO dans le gaz produit, respectivement de 8,6 et 10,5% sur sec, est globalement faible comparée à celle rencontrée dans les procédés étagés existants (environ 18% de H_2 et 25% de CO).

Les débits volumiques d'hydrogène et de monoxyde de carbone, moyennés entre $t=380$ et 710 min (zone "stabilisée"), nous ont permis de calculer le rendement en gaz par kilogramme de char. Nous l'avons ramené par kilogramme de bois sec pour pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celles rapportées dans la littérature. La Figure V-17 présente la comparaison du rendement en H_2 et en CO obtenu avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Ainsi, le rendement en hydrogène lors de notre test est de $0,02 \text{ kg}_{H_2} \cdot \text{kg}_{\text{boissec}}^{-1}$, tandis que le rendement en monoxyde de carbone est de $0,30 \text{ kg}_{CO} \cdot \text{kg}_{\text{boissec}}^{-1}$, soit un rendement total en gaz combustible de $0,32 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{boissec}}^{-1}$. Les valeurs rapportées dans la littérature [6,27,38,54] pour

des installations en lit étagé et en lit fixe co-courant sont 1,5 à 4 fois plus importantes pour le rendement en hydrogène et 1,5 à 2,5 fois plus importantes pour le rendement en monoxyde de carbone.

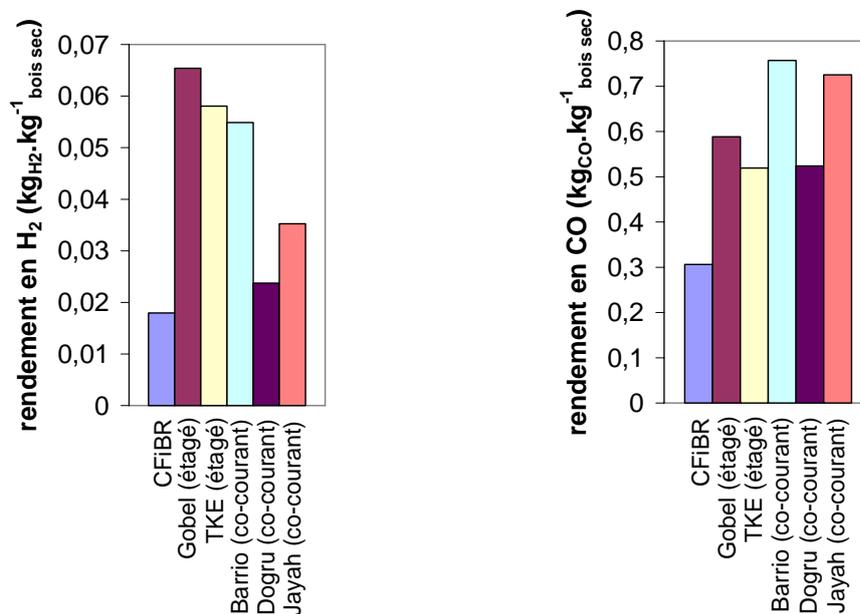


Figure V-17 : Comparaison des rendements en hydrogène et en monoxyde de carbone de notre réacteur avec ceux des installations existantes

De ces faibles concentrations en H_2 et CO résulte un PCI du gaz faible : $2,4 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ en moyenne (sur gaz sec), alors que les valeurs rapportées dans la littérature sont généralement comprises entre 4 et 6 MJ.Nm^{-3} .

Ces faibles concentrations en H_2 et CO sont en partie dues la faible pression partielle de vapeur d'eau qui règne dans l'atmosphère réactive. En effet, la concentration en vapeur d'eau, qui est le principal agent oxydant, est conditionnée par la composition des fumées des brûleurs au propane. Ainsi, la vapeur d'eau représente seulement 13% de l'atmosphère réactive, alors que les valeurs rencontrées dans les procédés classiques sont plutôt de l'ordre de 20 à 30% (notamment à cause de l'humidité présente dans le bois de départ, qui s'ajoute à la vapeur d'eau issue de la combustion des matière volatiles).

Les expériences à l'échelle de la particule (paragraphe III.4.2.b) ont mis en évidence que la vitesse de gazéification était 1,5 fois plus importante selon que la concentration en vapeur d'eau dans l'atmosphère réactive est de 10 ou 20%, et 2 fois plus importante si celle-ci passe à

40%. Des améliorations sont en cours sur le réacteur, afin d'enrichir l'atmosphère réactive en vapeur d'eau. Un générateur de vapeur d'eau/surchauffeur permet l'injection de vapeur d'eau à 1000°C dans l'atmosphère réactive, afin d'atteindre des niveaux de concentration en vapeur d'eau comparables à ceux des procédés industriels (jusqu'à 40%).

Il se peut également que la température d'attaque du lit soit plus faible que celle rencontrée dans les procédés étagés existants, particulièrement en raison de pertes thermiques supérieures sur notre réacteur étant donnée sa plus petite taille. Une température plus faible peut être à l'origine de la différence observée sur les rendements en H_2 et CO , puisque la température est le paramètre le plus influant sur la vitesse de gazéification du char. Il est envisageable d'augmenter le taux d'oxygène dans l'atmosphère réactive, avec comme conséquence une augmentation de la part de char oxydée et donc de la température du lit.

▪ Compétition entre les réactions

Différentes réactions chimiques entrent en compétition au cours du processus de conversion du char. Dans notre installation, les principales réactions sont :

- la gazéification à la vapeur d'eau ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$),
- la gazéification au dioxyde de carbone ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$),
- la combustion avec l'oxygène résiduel ($C + O_2 \rightarrow CO_2$).

Plusieurs réactions homogènes se produisent en phase gazeuse entre les produits de ces trois réactions hétérogènes. De plus, au cours de la montée en température du char, l'humidité et les matières volatiles résiduelles sont dégagées.

L'importance relative de ces phénomènes est illustrée par la Figure V-18, à $t=660$ min. La part de chaque réaction dans la conversion du char a été calculée selon les hypothèses présentées en annexe VI.

La gazéification (par H_2O et CO_2 confondus) est responsable de la conversion de 50% du char introduit dans le réacteur. Les résidus solides représentent 33% du débit d'alimentation en char. La part de char oxydée par combustion s'élève à 11% alors que le taux d'oxygène dans l'atmosphère réactive n'est que de 2,5%. La possibilité d'augmenter le taux d'oxygène résiduel pour élever la température du lit a été évoquée au paragraphe précédent. Celle-ci devra être envisagée avec précaution, afin de ne pas pénaliser trop lourdement le rendement du procédé en "sacrifiant" une part trop importante de char.

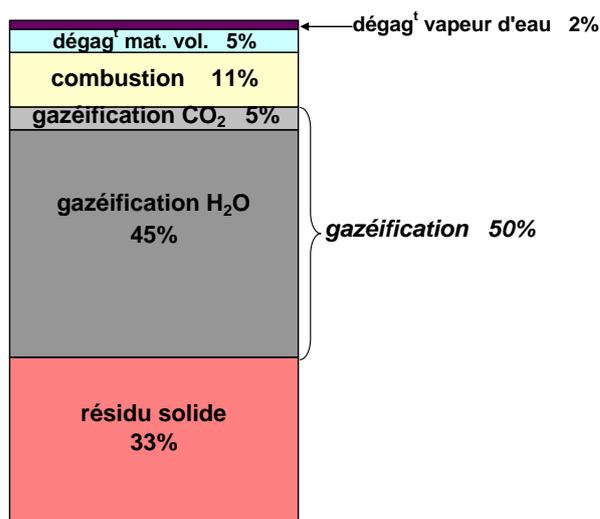
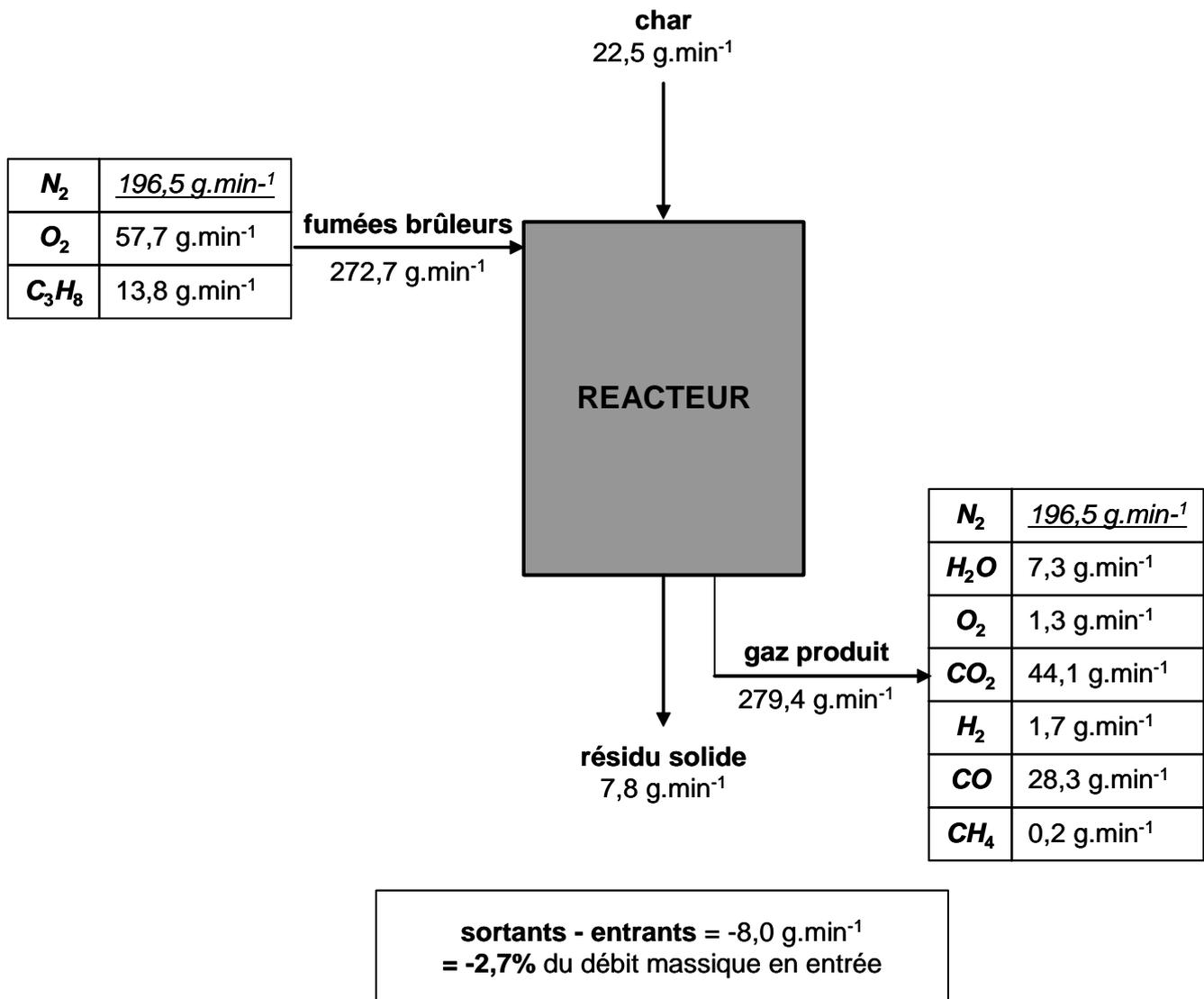


Figure V-18 : Importance relative des différents phénomènes dans la conversion du char initial

V.3.2.c Bilan massique

Le débit de tous les composés entrants et sortants a été déterminé. Seul le débit d'eau en sortie n'a pas pu être déterminé grâce à l'analyse chromatographique des gaz, car la vapeur d'eau est condensée avant l'entrée dans la micro-GC. Ce débit a été estimé par différence entre le débit d'eau en entrée (présent dans les fumées de combustion du propane) et le débit d'eau théoriquement consommé par la réaction (calculé à partir du débit d'hydrogène en sortie).

Un bilan massique global a été réalisé sur l'ensemble du réacteur au temps $t=660$ min (Figure V-19). Nous avons considéré que le débit d'azote se conservait lors de la traversée du réacteur, ce qui nous a permis de l'utiliser comme traceur pour calculer les débits volumiques de chaque gaz en sortie (méthode présentée en annexe V). La différence entre les débits massiques totaux entrant et sortant est de $8 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui représente 2,7% du débit massique total entrant. Cette valeur est tout à fait acceptable au vu de l'incertitude des mesures, discutée dans la suite.

Figure V-19 : Bilan massique au cours d'une expérience ($t=660 \text{ min}$)

Un bilan massique sur l'élément carbone a également été réalisé (Tableau V-6). Le débit massique d'eau en sortie n'ayant pas été directement mesuré, le bilan élémentaire sur l'hydrogène et l'oxygène n'est pas présenté ici.

Tableau V-6 : Bilan massique sur l'élément carbone ($t=660$ min)

		débit C ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)
entrants		31,9
dont char*		20,3
gaz		11,6
propane		11,3
CO_2 (présent dans l'air)		0,3
sortants		31,5
dont résidus solides*		7,2
gaz		24,3
CO_2		12,0
CO		12,2
CH_4		0,1
différence sortants - entrants		-0,4
"perte" de masse de l'élément C		1,3 %

* la teneur en carbone des solides a été déterminée par analyse élémentaire

Les résultats donnés par ces bilans sont à nuancer par les incertitudes sur les valeurs mesurées, présentées en annexe VI. Nous avons réalisé une étude de sensibilité des bilans aux principales grandeurs mesurées. L'influence d'une variation des valeurs mesurées dans leur domaine d'incertitude sur l'équilibre des bilans massiques "global" et "carbone" est donnée dans le Tableau V-7. Le débit de vapeur d'eau en sortie a été estimé par calcul : une variation de 10% sur la valeur calculée a été appliquée pour observer l'influence du paramètre.

Tableau V-7 : Influence de la variation des grandeurs mesurées dans leur domaine d'incertitude sur l'équilibre du bilan massique global et du bilan massique sur le carbone

paramètre mesuré	incertitude	influence bilan massique global	influence bilan massique C
<i>valeurs référence</i>		-2,7%	-1,3%
débit char (entrée)	3%	-2,9%	-3,2%
débit résidus (sortie)	6%	-2,9%	-2,8%
teneur en C char et résidus	5%		-3,3%
débites propane et air (entrée)	1,3%	-3,9%	-2,3%
fraction molaire N_2 dans l'air	1%	-3,4%	-1,9%
fraction molaire N_2 gaz produit	3%	-3,2%	-3,2%
fraction molaire des gaz produit	6%	-3,5%	-3,2%
débit H_2O (sortie)	10%	-3,0%	

Il est important de noter que la variation indépendante de chacun des paramètres dans leur domaine d'incertitude permet de conserver l'équilibre entre les entrées et les sorties à $\pm 4\%$ près.

Il ressort de cette étude que le bilan massique global boucle convenablement (à 3% près). Ce bilan est discutable étant donné que le débit d'eau en sortie n'a pas pu être mesuré ; cependant, les résultats sont confortés par le bilan massique sur l'élément carbone, qui est équilibré à 1% près.

La stabilité de ces bilans face à la variation des grandeurs mesurées dans leur domaine d'incertitude apporte un crédit supplémentaire à nos résultats. Il semble cependant important dans les prochains essais d'être à même de quantifier précisément le débit d'eau en sortie. Des bilans élémentaires sur l'hydrogène et l'oxygène pourront ainsi être réalisés et confirmer les résultats obtenus.

V.4 Conclusion et perspectives

Un outil original d'étude de la gazéification de charbon de bois en lit fixe continu a été conçu, réalisé et mis au point. Le CFiBR est largement instrumenté dans le but de quantifier avec précision les grandeurs mises en jeu au cours de la gazéification d'un lit de char.

Nous avons mis au point une méthode de contrôle et de régulation de la hauteur du lit fixe de char grâce au thermocouple en surface du lit. Ainsi, pendant une expérience, la hauteur du lit est maintenue constante par l'ajustement du débit d'extraction des résidus. Nous avons également mis en place des outils et méthodes d'analyse des gaz et des résidus solides.

Une procédure expérimentale a été établie dans le but d'accéder à un régime permanent – dans des conditions de fonctionnement compatibles avec celles rencontrées dans les procédés existants. Cependant, malgré la durée importante de l'expérience réalisée (12 h), le régime permanent n'a pas été tout à fait atteint.

Le régime le plus stabilisé a été finement caractérisé. Le contrôle du débit d'alimentation en char, du débit et de la composition du gaz en entrée, ainsi que la mesure du débit d'extraction des résidus et de la composition du gaz produit, ont permis d'établir des bilans massiques "*global*" et "*carbone*". Les bilans bouclent de façon très satisfaisante (respectivement à 3 et

1% près) et sont stables vis-à-vis de la variation des principales grandeurs mesurées dans leur domaine d'incertitude.

Le taux de conversion observé sur les résidus est de l'ordre de 65%, valeur faible en comparaison avec les procédés industriels. Le rendement en gaz combustible (H_2 et CO) observé est 2 à 3 fois plus faible que dans les installations de démonstration existantes. Ce phénomène est en partie dû à la faible concentration en vapeur d'eau de notre atmosphère réactive (13% contre 20 à 30% dans les procédés industriels), ainsi qu'aux niveaux de température dans l'atmosphère réactive, probablement inférieurs à ceux rencontrés dans les procédés industriels.

Le réacteur sera prochainement pourvu d'un surchauffeur de vapeur d'eau à 1000°C, capable d'enrichir l'atmosphère réactive en vapeur d'eau jusqu'à une concentration de 40%. Ainsi, la conversion du char sera accélérée, ce qui permettra d'accéder à un régime permanent plus rapidement. D'autre part, les taux de conversion atteints seront plus importants, et devraient engendrer une perte de charge au niveau du lit plus proche de celle observée dans les procédés industriels.

Le profil de températures relevé le long du lit a permis de mettre en évidence une chute brutale de 100°C dans les 10 premiers centimètres du lit, puis une diminution régulière de la température jusqu'au bas du réacteur. Ce phénomène laisse penser que la gazéification – réaction endothermique – se produit principalement dans les premiers centimètres du lit. Ce résultat est à confirmer par l'observation des profils de composition des gaz et de taux de conversion du solide au sein du lit.

Enfin, une étude paramétrique est en cours de réalisation sur le réacteur, avec l'objectif de valider expérimentalement le modèle de lit fixe en cours de développement. Le modèle ainsi validé constituera un outil d'aide à la conception, au dimensionnement et à l'optimisation des procédés de gazéification.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen *Lift off*, dont l'objectif est la réalisation d'une installation de démonstration de gazéification de biomasse de 2 MWth. Les travaux relatés dans ce mémoire sont divisés en trois parties :

- l'étude expérimentale de la pyrolyse d'une particule de bois, puis de façon détaillée de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule de char isolée,
- le développement, la validation expérimentale, et l'exploitation d'un modèle numérique de particule,
- la conception, la réalisation et la mise au point d'un réacteur expérimental de gazéification de charbon de bois en lit fixe.

L'étude expérimentale à l'échelle de la particule a été réalisée après mise au point d'un réacteur de type "macro-TG". Ce dispositif a permis de suivre l'évolution de la masse d'une particule pendant sa gazéification dans des conditions opératoires maîtrisées. A une température de 930°C et sous une pression partielle de vapeur d'eau de 0,2 atm, une particule de charbon de bois de 7 mm de diamètre se gazéifie en 32 min. L'évolution du taux de conversion de la particule au cours du temps est quasiment linéaire.

La température est le paramètre le plus influant sur la vitesse de gazéification : une particule de char se gazéifie 6 fois plus vite à 1030°C qu'à 830°C. La gazéification est également sensible à la pression partielle de vapeur d'eau : nous avons observé une vitesse de gazéification 2 fois plus importante selon que la pression partielle de vapeur d'eau est de 0,4 ou de 0,1 atm. Nous avons également mis en évidence une limitation de la réaction par les transferts dans notre gamme de tailles de particules de char (7 à 21 mm de diamètre). Cette limitation est faible pour les plus petites particules.

L'évolution morphologique de la particule au cours de la conversion a été observée. La particule de char conserve sa taille et sa forme initiales jusqu'à plus de 50% de conversion. Cependant, sur les grosses particules, des fractures profondes se forment dès 20% de conversion, à cause de contraintes mécaniques fortes au sein de la particule. Les phénomènes

de fracturation et de fragmentation périphérique ont une influence significative sur le processus de conversion du char, en facilitant la diffusion des réactifs au sein de la particule.

D'autre part, nous avons montré qu'une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse du bois conduit à une augmentation significative de la réactivité du char lors de sa gazéification. Ce phénomène est communément attribué à une différence de surface réactive du char. Cependant, la surface des pores qui participent réellement à la réaction n'a pu être identifiée avec précision. Nous avons mis en évidence que la surface spécifique, qui est souvent prise comme référence, n'est pas un bon indicateur de la surface réactive. La surface des pores de diamètre supérieur à 3 nm semble être un meilleur indicateur, sans être cependant tout à fait satisfaisant.

Un modèle numérique de gazéification d'une particule de char isolée a été développé. Il est basé sur la résolution des équations de conservation de la masse et de l'énergie pour une géométrie sphérique. Le modèle utilisé pour la cinétique de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau est basé sur le mécanisme de réaction de Langmuir-Hinshelwood, qui prend en compte les phénomènes d'adsorption des réactifs et d'inhibition par l'hydrogène.

Les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau ont été déterminés en confrontant le modèle aux résultats de l'étude paramétrique menée sur le réacteur de "macro-TG". Le modèle reproduit fidèlement la forme linéaire des courbes de conversion et l'influence des paramètres opératoires contrôlables dans un procédé industriel. Il constitue en tant que tel dès à présent un outil d'aide à l'évaluation de l'impact des paramètres "procédés".

Les résultats obtenus ont montré que dans des conditions industrielles classiques (température de 930°C, 20% de vapeur d'eau), la gazéification d'une particule de char de 7 à 21 mm de diamètre ne suivait ni un modèle de cœur rétrécissant, ni un modèle homogène. La limitation de la réaction se fait à la fois par les transferts internes et externes – essentiellement de matière.

Une représentation mathématique nouvelle du phénomène de fragmentation périphérique au cours de la gazéification – souvent mal retranscrit dans les modèles existants – a été proposée sous la forme d'un double critère de porosité et de gradient de porosité critique. Les simulations sur de grosses particules de char (21 mm de diamètre) ont montré que ce critère permettait d'affiner les résultats du modèle.

Enfin, des hypothèses simplificatrices ont été formulées pour le développement du modèle de lit. Différentes simulations ont permis de conclure à un équilibre thermique local au cours de la gazéification : un modèle de particule isotherme peut donc être considéré.

Pour l'étude de la gazéification à l'échelle du lit fixe, un dispositif expérimental original a été conçu et mis au point. Il reproduit la gazéification d'un lit de charbon de bois dans des conditions de température et d'atmosphère proches de celles rencontrées industriellement.

Un fonctionnement en continu avec une hauteur de lit constante a été atteint. La caractérisation complète des flux entrants et sortants a permis de réaliser un bilan massique global très satisfaisant. Cet outil expérimental pourra donc être utilisé pour la détermination des champs de concentration des espèces et des champs de pression dans le lit. L'observation de ces champs permettra d'identifier et de localiser les réactions qui se produisent au sein du lit fixe continu, ainsi que les zones qui engendrent la perte de charge.

Il est à noter que les taux de conversion et rendement en gaz sont relativement faibles comparés à ceux rencontrés sur les installations existantes ; ceci est lié à la faible concentration en vapeur d'eau de l'atmosphère réactive. Il en résulte que la perte de charge induite par le lit est beaucoup plus faible que celle observée dans les procédés industriels. Des améliorations en cours sur le réacteur visent d'une part à enrichir l'atmosphère réactive en vapeur d'eau, et d'autre part à permettre l'échantillonnage des gaz et des solides au sein même du lit.

Une étude détaillée des phénomènes physico-chimiques et mécaniques se déroulant au sein du lit fixe de char pendant sa gazéification sera entreprise sur le réacteur développé. Elle permettra de valider un modèle numérique de lit fixe continu, actuellement en cours de développement. Nous pensons que les résultats de cette étude permettront de proposer des solutions technologiques d'amélioration des performances des procédés de gazéification, aujourd'hui indispensables à l'émergence de la filière.

Nomenclature

Nomenclature

A	teneur ou taux de cendres	% _{mas}
A_i^l	facteur de fréquence (réaction l)	idem k_i^l
b	constante arbitraire	s^{-1}
c_j	concentration de l'espèce j	$kg.m^{-3}$
CF	taux de carbone fixe	% _{mas}
C_j	fraction massique de l'espèce j	% _{mas}
C_{P_j}	capacité calorifique massique de l'espèce j	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d_{pore}	diamètre de pore	nm
d_p	diamètre de la particule	mm
D	diamètre d'ouverture des pores	nm
D_j	diffusivité moléculaire de l'espèce j	$m^2.s^{-1}$
\mathbf{D}_j^*	diffusivité effective de l'espèce j (tenseur)	$m^2.s^{-1}$
E_i^l	énergie d'activation (réaction l)	$kJ.mol^{-1}$
h	coefficient d'échange convectif de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
H	taux d'humidité	% _{mas}
ΔH_j	enthalpie d'adsorption de l'espèce j	$kJ.mol^{-1}$
J_j	densité de flux de l'espèce j	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
ka_{int}^1	réactivité intrinsèque relative au taux de cendres (réaction 1)	s^{-1}
k_{app}	réactivité apparente	s^{-1}
k_{eq}^4	constante d'équilibre (réaction 4)	s^{-1}
k_i^l	paramètre ou coefficient cinétique (réaction l)	-
k_{int}^l	réactivité intrinsèque/cinétique de réaction (réaction l)	s^{-1}
ks_{int}^1	réactivité intrinsèque relative à la surface réactive (réaction 1)	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
K_j	constante d'adsorption de l'élément j	atm^{-1}
$K_{j,eq}$	constante pour l'espèce j à l'équilibre	
K_{0j}	constante cinétique pour l'espèce j	atm^{-1}
m	masse	kg
MV	indice de matières volatiles	% _{mas}
M_j	masse molaire de l'espèce j	$kg.mol^{-1}$
n	ordre de la réaction	

N	nombre d'espèces	
Nu	nombre de Nusselt	
p	constante adimensionnelle arbitraire	
p_j	pression partielle de l'espèce j	atm
P	pression	Pa
Pr	nombre de Prandtl	
\dot{Q}	densité de flux de chaleur	$W.m^{-2}$
Q_l	enthalpie de la réaction l	$kJ.mol^{-1}$
Q_r	coefficient d'adsorption	
r	position radiale	m
r_P	rayon de la particule	m
R	constante des gaz parfaits $R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$	$s^{-1}.m^{-2}$
R_{char}	terme de réaction	
Re	nombre de Reynolds	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
R_j	terme de réaction de l'espèce j	
S	surface	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
Sc	nombre de Schmidt	m^2
Sh	nombre de Sherwood	
S_r	surface réactive	$m^2.kg^{-1}$
t	temps	s
T	température	K
v_{gaz}	vitesse des gaz dans le réacteur	$m.s^{-1}$
\mathbf{V}	vitesse (tenseur)	$m.s^{-1}$
V	volume	m^3
\dot{V}	débit volumique	$m^3.s^{-1}$
x_j	fraction molaire de l'espèce j	% _{mol}
X	taux de conversion	% _{mas}

Lettres grecques

α_j	coefficient d'échange convectif de matière pour l'espèce j	m.s^{-1}
δ	paramètre physique caractéristique du char	
ε	émissivité	
ε_η	porosité	$\%_{\text{vol}}$
ε_η^*	porosité critique	$\%_{\text{vol}}$
Φ	facteur géométrique	m^2
γ	tension superficielle du mercure	dyne.cm^{-1}
φ	paramètre de discrétisation	
K	perméabilité effective (tenseur)	m^2
μ	viscosité dynamique	Pa.s
ν	paramètre physique caractéristique du char	
λ	conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ^*	conductivité thermique effective	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
θ	angle de contact entre le mercure et la paroi du pore	$^\circ$
ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
σ	constante de Stefan-Boltzmann : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$	
τ	tortuosité	
ψ	paramètre structurel	

Indices

cond	par conduction
conv	par convection
i	initial
f	final
rad	par rayonnement
surf	à la surface
β	relatif à la phase fluide dans le milieu poreux
η	relatif au milieu poreux
σ	relatif à la phase solide dans le milieu poreux
ω	relatif au fluide environnant
∞	loin de la surface

Exposants

k	itération
n	pas de temps
surf	à la surface
0	au temps 0

Abréviations

alim.	alimentation
$C()$	site actif
CFiBR	<i>Continuous Fixed Bed Reactor</i>
déceud.	déceudrage
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
kWe	kilowatt électrique
kWth	kilowatt thermique
MAG	moteur à gaz
masse vol.	masse volumique
mat. vol.	matières volatiles
micro-GC	micro-chromatographe en phase gazeuse
PAC	pile à combustible
PAFC	pile à combustible à acide phosphorique
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PF	plaquettes forestières
P_i	capteur de pression i
SOFC	pile à combustible à oxydes solides
TAG	turbine à gaz
tep	tonne équivalent pétrole (1 tep=42 GJ)
TG	Thermo-Gravimétrie
T_i	thermocouple i
TPD	<i>Temperature-Programmed Desorption</i>
1-D	à une dimension

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Aarna, I., Suuberg, E.M., *Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, Philadelphia, 1998, p. 2933-2939.
- [2] ADEME, Inventaire Forestier National, Solagro, *Evaluation du potentiel Bois Energie*, <http://www.boisenergie.ifn.fr/index.php>, 2005.
- [3] AFNOR, *Charbon de bois et briquettes de charbon de bois à usage domestique. Dénomination, spécification, essais*, Norme Française Homologuée NF B 55-101, Paris, 1984.
- [4] Ahmadi, A., Quintard, M., Whitaker, S., *Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media: V. Two-equation model for solute transport with adsorption*, Advances in Water Resources, 1998, vol. 22 (1), p. 59-86.
- [5] Arthur, J.R., *Reactions between carbon and oxygen*, Transactions of the Faraday Society, 1951, vol. 47, p. 164-178.
- [6] 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: Bridgwater, A.V. (Ed.) Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell, London, 2001, p. 32-46.
- [7] Bar-Ziv, E., Kantorovich, I.I., *Mutual effects of porosity and reactivity in char oxidation*, Progress in Energy and Combustion Science, 2001, vol. 27 (6), p. 667-697.
- [8] Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., *A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control*, AIChE Journal, 1980, vol. 26 (3), p. 379-386.
- [9] Bhatia, S.K., Vartak, B.J., *Reaction of microporous solids: The discrete random pore model*, Carbon, 1996, vol. 34 (11), p. 1383-1391.
- [10] Biomass Technology Group, *Availability, supply and sustainability of biomass*, progress report for European Commission, 2005.
- [11] Blackwood, J.D., *The reaction of carbon with hydrogen at high pressure*, Australian Journal of Chemistry, 1959, vol. 12 (1), p. 14-28.
- [12] Blackwood, J.D., Ingeme, A.J., *The reaction of carbon with carbon dioxide at high pressure*, Australian Journal of Chemistry, 1960, vol. 13 (2), p. 194-209.
- [13] Blackwood, J.D., McGroory, F., *The carbon-steam reaction at high pressure*, Australian Journal of Chemistry, 1958, vol. 11 (1), p. 16-33.

- [14] Broust, F., *Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [15] Byrne, C.E., Nagle, D.C., *Carbonization of wood for advanced materials applications*, Carbon, 1997, vol. 35 (2), p. 259-266.
- [16] Carman, P.C., *Flow of gases through porous media*, in: Butterworth Scientific Publications (Ed.) London, 1956.
- [17] Caude, M., Jardy, A., *Méthodes chromatographiques. Introduction (P1445)*, in: Techniques de l'Ingénieur (Ed.) Analyse et caractérisation, 1996.
- [18] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F., *Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars*, Fuel, 2004, vol. 83 (16), p. 2139-2150.
- [19] Chen, G., Sjostrom, K., Bjornbom, E., *Pyrolysis/gasification of wood in a pressurized fluidized bed reactor*, Industrial Engineering Chemistry Research, 1992, vol. 31, p. 2764-2768.
- [20] CIRAD-Forêt, Observatoire des énergies renouvelables, *Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité*, rapport ADEME, 2001.
- [21] Commandré, J.M., *Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- [22] Commandré, J.M., Stanmore, B.R., Salvador, S., *The high temperature reaction of carbon with nitric oxide*, Combustion & Flame, 2002, vol. 128 (3), p. 211-216.
- [23] Dasappa, S., Paul, P.J., *Gasification of char particles in packed beds: analysis and results*, International Journal of Energy Research, 2001, vol. 25, p. 1053-1072.
- [24] Dasappa, S., Paul, P.J., Mukunda, H.S., Shrinivasa, U., *The gasification of wood-char sphere in CO₂-N₂ mixtures : analysis and experiments*, Chemical Engineering Science, 1994, vol. 49 (2), p. 223-232.
- [25] Dasappa, S., Paul, P.J., Mukunda, H.S., Shrinivasa, U., *Wood-char gasification : experiments and analysis on single particles and packed beds*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, 1998, p. 1335-1342.
- [26] Di Blasi, C., Signorelli, G., Portoricco, G., *Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale*, Industrial Engineering Chemistry Research, 1999, vol. 38, p. 2571-2581.
- [27] Dogru, M., Howarth, C.R., Akay, G., Keskinler, B., Malik, A.A., *Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier*, Energy, 2002, vol. 27 (5), p. 415-427.

-
- [28] Donnot, A., Magne, P., Deglise, X., *Experimental approach to the catalysed cracking reaction of tar from wood pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1991, vol. 21 (3), p. 265-280.
- [29] Dutta, S., Wen, C.Y., Belt, R.J., *Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere*, Industrial and Engineering Chemistry, 1977, vol. 16 (1), p. 20-30.
- [30] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Ramiro, M.J., *Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study*, Fuel, 2001, vol. 80 (14), p. 2025-2036.
- [31] Energy research Centre of the Netherlands, *Phyllis, the composition of biomass and waste*, <http://www.ecn.nl/phyllis/>, 2003.
- [32] Ergun, S., *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon*, Journal of Physical Chemistry, 1956, vol. 60, p. 480-485.
- [33] Erincin, D., Sinag, A., Misirlioglu, Z., Canel, M., *Characterization of burning and CO₂ gasification of chars from mixtures of Zonguldak (Turkey) and Australian bituminous coals*, Energy Conversion and Management, 2005, vol. 46 (17), p. 2748-2761.
- [34] Fassinou, W.F., Van de Steene, L., Martin, E., Broust, F., Teglbjærg, J.S., Pham, H.L., *Char quality and tar formation interdependence: first experiments in a new two-stage gasifier*, 14th European Biomass Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Paris, France, 2005.
- [35] Feng, B., Bhatia, S.K., *Percolative fragmentation of char particles during gasification*, Energy Fuels, 2000, vol. 14 (2), p. 297-307.
- [36] Fushimi, C., Araki, K., Yamaguchi, Y., Tsutsumi, A., *Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char*, Industrial Engineering Chemistry Research, 2003, vol. 42 (17), p. 3922-3928.
- [37] Gadsby, J., Hinshelwood, C.N., Sykes, K.W., *The kinetics of the reactions of the steam-carbon system*, Proceedings of the Royal Society, London, 1946, vol. A187, p. 129-151.
- [38] Gobel, B., Henriksen, U., Qvale, B., Houbak, N., *Dynamic modelling of char gasification in a fixed-bed*, in: Bridgwater, A.V. (Ed.) Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell, London, 2001, p. 92-108.
- [39] Golfier, F., Mermoud, F., Salvador, S., Oltean, C., Bues, M., Van de Steene, L., *Impact of peripheral fragmentation on the steam gasification of an isolated wood charcoal particle*, submitted to Combustion & Flame.
- [40] Goyal, A., Zabransky, R.F., Rehmat, A., *Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char*, Industrial Engineering Chemistry Research, 1989, vol. 28 (12), p. 1767-1778.

- [41] Granuloshop, *Vente d'appareils pour la caractérisation des poudres, granulométrie et aérosols*, <http://www.granuloshop.com/>, 2003.
- [42] Gurgel Veras, C.A., Saastamoinen, J., Carvalho Jr, J.A., Aho, M., *Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles*, *Combustion & Flame*, 1999, vol. 116 (4), p. 567-579.
- [43] Gururajan, V.S., Agarwai, P.K., Agnew, J.B., *Mathematical modeling of fluidized bed coal gasifiers*, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1992, vol. 70, p. 211-238.
- [44] Harris, D.J., Smith, I.W., *Proceedings of the Combustion Institute*, 1990, vol. 23, p. 1185-1190.
- [45] He, R., Suda, T., Fujimori, T., Sato, J.i., *Effects of particle sizes on transport phenomena in single char combustion*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, vol. 46 (19), p. 3619-3627.
- [46] Hemati, M., Laguerie, C., *Détermination de la cinétique de vapogazéification de charbon de bois en thermobalance*, *Entropie*, 1988, vol. 142, p. 29-40.
- [47] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., R.B., B., *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1964.
- [48] Hoang, D.L., Chan, S.H., Ding, O.L., *Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*, *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 112 (1-3), p. 1-11.
- [49] Howes, F.A., Whitaker, S., *The spatial averaging theorem revisited*, *Chemical Engineering Science*, 1985, vol. 40 (8), p. 1387-1392.
- [50] Huttinger, K.J., Merdes, W.F., *The carbon-steam reaction at elevated pressure : formations of product gases and hydrogen inhibitions*, *Carbon*, 1992, vol. 30 (6), p. 883-894.
- [51] Iniesta, E., Sanchez, F., Garcia, A.N., Marcilla, A., *Yields and CO₂ reactivity of chars from almond shells obtained by a two heating step carbonisation process. Effect of different chemical pre-treatments and ash content*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58-59, p. 983-994.
- [52] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2004*, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Paris, 2004.
- [53] Jakobsen, H.A., Lindborg, H., Handeland, V., *A numerical study of the interactions between viscous flow, transport and kinetics in fixed bed reactors*, *Computers and Chemical Engineering*, 2002, vol. 26 (3), p. 333-357.
- [54] Jayah, T.H., Aye, L., Fuller, R.J., Stewart, D.F., *Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying*, *Biomass & Bioenergy*, 2003, vol. 25, p. 459-469.

-
- [55] Kanney, J.F., Miller, C.T., Kelley, C.T., *Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems*, *Advances in Water Resources*, 2003, vol. 26 (3), p. 247-261.
- [56] Kantorovich, I.I., Bar-Ziv, E., *Heat transfer within highly porous chars: a review*, *Fuel*, 1999, vol. 78 (3), p. 279-299.
- [57] Kifani-Sahban, F., Belkbir, L., Zoulalian, A., *Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique: Study of the slow pyrolysis of Moroccan eucalyptus by thermal analysis*, *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 284 (2), p. 341-349.
- [58] Klose, W., Wolki, M., *On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam*, *Fuel*, 2005, vol. 84 (7-8), p. 885-892.
- [59] Knoef, H.A.M. (Ed.), *Handbook Biomass Gasification*, Biomass Technology Group, 2005.
- [60] Koch, T., *TK Energi's no-tar gasifier. An industrial concept*, *GasNet Newsletter*, 2003, (n° 4), p. 11-12.
- [61] Kumar, M., Gupta, R.C., *Influence of carbonization conditions on the gasification of Acacia and Eucalyptus wood chars by carbon dioxide*, *Fuel*, 1994, vol. 73 (12), p. 1922-1925.
- [62] Lédé, J., Diebold, J.P., Peacocke, G.V.C., Piskorz, J., *The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials*, in: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie Academic & Professional, 1997, p. 27-42.
- [63] Lédé, J., Panagopoulos, J., Li, H.Z., Villermaux, J., *Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate*, *Fuel*, 1985, vol. 64 (11), p. 1514-1520.
- [64] Liinanki, L., Lindman, N., Sjoberg, S.O., Strom, E., *Methane yield from biomass gasification at high temperature and pressure*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, New York, 1985, p. 923-936.
- [65] Liliedahl, T., Sjostrom, K., *Modelling of char-gas reaction kinetics*, *Fuel*, 1997, vol. 76 (1), p. 29-37.
- [66] Lussier, M.G., Zhang, Z., Miller, D.J., *Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen*, *Carbon*, 1998, vol. 36 (9), p. 1361-1369.
- [67] Manocha, S., Chauhan, V., Manocha, L., *Porosity development on activation of char from dry and wet babbool wood*, *Carbon Science*, 2002, vol. 3 (3), p. 133-141.

- [68] Marban, G., Fuertes, A.B., *Influence of percolation on the modification of overall particle properties during gasification of porous solids*, Chemical Engineering Science, 1997, vol. 52 (1), p. 1-11.
- [69] Marquez-Montesinos, F., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Rodriguez, J.J., *CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char*, Fuel, 2002, vol. 81 (4), p. 423-429.
- [70] Mermoud, F., Golfier, F., Salvador, S., Van de Steene, L., Dirion, J.L., *Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle*, Combustion & Flame, in press.
- [71] Mermoud, F., Salvador, S., Van de steene, L., Golfier, F., *Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*, Fuel, in press.
- [72] Midilli, A., Dogru, M., R. Howarth, C., Ayhan, T., *Hydrogen production from hazelnut shell by applying air-blown downdraft gasification technique*, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, vol. 26 (1), p. 29-37.
- [73] Miller, R.S., Bellan, J., *Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles*, Combustion Science and Technology, 1996, vol. 119, p. 331-373.
- [74] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, *Les statistiques sur l'énergie*, http://www.industrie.gouv.fr/energie/statisti/fle_stats.htm, 2005.
- [75] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, *Livre blanc sur les énergies*, <http://www.industrie.gouv.fr/energie/politiqu/pdf/livre-blanc-integral.pdf>, 2003.
- [76] Molina, A., Mondragon, F., *Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*, Fuel, 1998, vol. 77 (15), p. 1831-1839.
- [77] Muhlen, H.J., Van Heek, K.H., Juntgen, H., *Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO*, Fuel, 1985, vol. 64, p. 944-949.
- [78] Mukunda, H.S., Dasappa, S., Paul, P.J., Rajan, N.K.S., Shrinivasa, U., *Gasifiers and combustors for biomass. Technology and field studies*, Energy for Sustainable Development, 1994, vol. 1 (3), p. 27-38.
- [79] Mukunda, H.S., Paul, P.J., Dasappa, S., Shrinivasa, U., Sharan, H., *Results of an Indo-Swiss programme for qualification and testing of a 300-kW IISc-Dasag gasifier*, Energy for Sustainable Development, 1994, vol. 1 (4), p. 46-49.
- [80] Naccache, C., *Catalyse hétérogène dans les procédés industriels (J1255)*, in: Techniques de l'Ingénieur (Ed.) Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, 2005.
- [81] Nandi, S.P., Onischak, M., *Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier, New York, 1985, p. 567-587.

-
- [82] Observatoire des énergies renouvelables, *La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde*, rapport Electricité de France, 2004.
- [83] Peters, B., Bruch, C., *A flexible and stable numerical method for simulating the thermal decomposition of wood particles*, *Chemosphere*, 2001, vol. 42 (5-7), p. 481-490.
- [84] Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G., *Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis*, *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58 (3-6), p. 1003-1011.
- [85] Radovic, L.R., Walker, P.L.J., Jenkins, R.G., *Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars*, *Fuel*, 1983, vol. 62, p. 849-856.
- [86] Rao, M.S., Singh, S.P., Sodha, M.S., Dubey, A.K., Shyam, M., *Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed-bed gasification of post-consumer residues*, *Biomass & Bioenergy*, 2004, vol. 27 (2), p. 155-171.
- [87] Rensfelt, E., Blomkvist, G., Ekstrom, C., Engstrom, S., Espents, B.G., Linnanki, L., *Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes*, *Energy for Biomass and Waste*, IGT Symposium, Washington D.C., 1978, vol. 27, p. 466-494.
- [88] Richard, J.R., Cathonnet, M., Rouan, J.P., *Gasification of charcoal : influence of water vapor*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, New York, 1982, p. 589-599.
- [89] Roberts, D.G., Harris, D.J., Wall, T.F., *On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity*, *Energy & Fuels*, 2003, vol. 17, p. 887-895.
- [90] Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R., Rouquerol, J., *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux (P1050)*, in: *Techniques de l'Ingénieur* (Ed.) Analyse et caractérisation, 2003.
- [91] Rousset, P., *Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la micro-particule au bois massif*, Thèse de doctorat, ENGREF, 2004.
- [92] Salatino, P., Senneca, O., Masi, S., *Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide*, *Carbon*, 1998, vol. 36 (4), p. 443-452.
- [93] Salvador, S., Commandre, J.M., Stanmore, B.R., *Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties*, *Fuel*, 2003, vol. 82 (6), p. 715-720.
- [94] Samaras, P., Diamadopoulos, E., Sakellaropoulos, G.P., *The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide*, *Fuel*, 1996, vol. 75 (9), p. 1108-1114.

- [95] Satterfield, C.N., *Mass transfer in heterogeneous catalysis*, M.I.T. Press, 1970.
- [96] Standish, N., Tanjung, A.F.A., *Gasification of single wood charcoal particles in CO₂*, Fuel, 1988, vol. 67, p. 666-672.
- [97] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., Prins, R., *Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena*, Chemical Engineering Science, 2002, vol. 57 (17), p. 3581-3592.
- [98] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., Prins, R., *Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: Metal catalysis as a function of conversion*, Chemical Engineering Science, 2002, vol. 57 (17), p. 3593-3602.
- [99] Therssen, E., Gourichon, L., Delfosse, L., *Devolatilization of coal particles in a flat flame-experimental and modeling study*, Combustion & Flame, 1995, vol. 103 (1-2), p. 115-128.
- [100] Thien Binh, V., *Les contrôles non-destructifs. Tomographie à rayons X*, <http://gmp.univ-lyon1.fr/sdm/VTB/TomographieRX.pdf>, 2001.
- [101] Todd, B., Young, J.B., *Thermodynamic and transport properties for Solid Oxide Fuel Cell modelling*, Journal of Power Sources, 2002, vol. 110, p. 186-200.
- [102] United States Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, *Current industry perspective: Gasification, Robust growth forecast*, http://www.netl.doe.gov/publications/brochures/pdfs/Gasification_Brochure.pdf, 2004.
- [103] Van de Steene, L., *Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : Application à un charbon*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1999.
- [104] 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*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, New York, 1985, p. 691-715.
- [105] Walker, P.L.J., *Char properties and gasification*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, New York, 1985, p. 485-509.
- [106] Walker, P.L.J., Rusinko, F.J., Austin, L.G., *Gas reactions of carbon*, in: *Advances in Catalysis*, New York and London, 1959, p. 133-221.
- [107] Walker, P.R., Foresti, R.J.J., Wright, C.C., *Surface area studies of carbon-carbon dioxide reaction*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1953, vol. 45 (8), p. 1703-1710.

-
- [108] Wang, F.Y., Bhatia, S.K., *A generalised dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation*, Chemical Engineering Science, 2001, vol. 56 (12), p. 3683-3697.
- [109] Wang, Y., Kinoshita, C.M., *Kinetic model of biomass gasification*, Solar Energy, 1993, vol. 51 (1), p. 19-25.
- [110] Whitaker, S., *Diffusion and dispersion in porous media*, AIChE Journal, 1967, vol. 13, p. 420-467.
- [111] Whitaker, S., *Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and flow in packed beds and tube bundles*, AIChE Journal, 1972, vol. 18, p. 361-371.
- [112] Wicke, E., *Contributions to the combustion mechanism of carbon*, Fifth Symposium (International) on Combustion, 1955, p. 245-252.
- [113] Wolff, J., *Le gazogène à bois Imbert*, Association d'Histoire et d'Archéologie de Sarre-Union, Musée Régional de l'Alsace Bossue, 1999.
- [114] Wu, Z., Sugimoto, Y., Kawashima, H., *Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification*, Fuel, 2003, vol. 82 (15-17), p. 2057-2064.
- [115] Xu, J., Froment, G.F., *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics*, AIChE Journal, 1989, vol. 35 (1), p. 88-96.
- [116] Ye, D.P., Agnew, J.B., Zhang, D.K., *Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam : kinetics and reactivity studies*, Fuel, 1998, vol. 77 (11), p. 1209-1219.
- [117] Zainal, Z.A., Rifau, A., Quadir, G.A., Seetharamu, K.N., *Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier*, Biomass & Bioenergy, 2002, vol. 23, p. 283-289.
- [118] Zanzi, R., Sjostrom, K., Bjornbom, E., *Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor*, Fuel, 1996, vol. 75 (5), p. 545-550.

Annexes

Annexe I : Méthodes de caractérisation des chars

A I.1 Détermination du taux de carbone fixe d'un charbon de bois

La norme NF B 55-101 [3], qui s'appuie sur les normes en vigueur pour le charbon minéral, a pour objet de fixer le protocole de détermination du taux de carbone fixe des charbons de bois, au travers de la mesure de leur humidité, de leur taux de cendres et de leur indice de matières volatiles. Afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'ensemble du gisement, l'échantillon de char servant aux analyses doit être prélevé selon la méthode des quartiers. Deux déterminations doivent être effectuées sur chaque échantillon pour s'assurer de la répétabilité des mesures.

A I.1.1 Humidité *H*

L'objectif est de déterminer la teneur en eau du char, *i.e.* la masse d'eau rapportée à la masse totale de char. La mesure consiste à placer un échantillon de 50 à 70 g dans une étuve à 105°C jusqu'à atteindre une stabilisation de la masse. La mesure de la perte de masse totale permet de déterminer l'humidité initiale du char.

La mesure de l'humidité d'un char n'est pas une étape obligatoire. En effet, la teneur en eau dépendant des conditions de stockage, le taux de carbone fixe s'exprime par convention sur extrait sec : les mesures de taux de cendres et d'indice de matières volatiles se feront donc sur échantillons passés à l'étuve.

A I.1.2 Taux de cendres *A*

Le taux de cendres représente la masse de résidu après combustion totale rapportée à la masse initiale de char. Il s'agit de chauffer dans un four à moufle une masse de 1 à 2 g de char d'une granulométrie inférieure à 200 µm, avec une vitesse de chauffe comprise entre 4 et 5 K.min⁻¹. L'échantillon doit séjourner 3 heures à la température finale de 950°C. La mesure de la perte de masse totale permet de déterminer le taux de cendres du char.

A I.1.3 Indice de matières volatiles *MV*

On entend par *matières volatiles* les produits dégagés lors de la pyrolyse d'un char. Elles ne "préexistent" pas dans le char mais prennent naissance lors des réactions qui se produisent pendant la pyrolyse. Leur composition et leur quantité dépendent des conditions opératoires, c'est pourquoi on ne peut pas parler de *taux* de matières volatiles du char ; on a donc adopté le terme d'*indice* de matières volatiles.

L'indice de matières volatiles se calcule comme la perte de masse, exprimée en pourcentage, lors de la pyrolyse d'un char à l'abri de l'air dans des conditions normalisées. Brièvement, il s'agit de remplir un 1^{er} creuset fermé par un couvercle un échantillon de 2 à 3 g d'une granulométrie comprise entre 1 et 6 mm, et de le placer dans un deuxième creuset également fermé et rempli de char. De cette façon, lors de la pyrolyse, le char qui recouvre le 1^{er} creuset protégera l'échantillon de l'oxydation. Le "double-creuset" est alors placé dans le four à moufle à une température de 950°C pendant 1 heure.

Le taux de carbone fixe *CF* du char, qui correspondant à la quantité de carbone effectivement disponible pour une réaction, se calcule comme suit :

$$CF = 100 - H - A - MV \quad (\text{A I.1})$$

Remarques :

- En l'absence de normes pour la caractérisation du bois, il est courant d'utiliser la norme applicable aux charbons de bois.
- La norme NF B 55-101 a été remplacée par la norme NF EN 1860-2 en juin 2005, mais nous avons continué à utiliser l'ancienne norme dans ce travail pour conserver une cohérence dans les résultats.

A I.2 Caractérisation de la texture d'un milieu poreux

La notion de *texture* d'un milieu poreux regroupe ses propriétés structurales microscopiques. Parmi elles, la surface spécifique et la distribution de tailles des pores sont des critères importants, surtout lorsqu'on s'intéresse à des réactions chimiques hétérogènes. Elles peuvent être déterminées par les méthodes classiques d'adsorption/désorption et de porosimétrie mercure, qui permettent de différencier les pores en fonction de leur diamètre d_{pore} :

- les micropores : $d_{pore} < 2$ nm
- les mésopores : $2 < d_{pore} < 50$ nm
- les macropores : $d_{pore} > 50$ nm

A noter que la méthode d'adsorption/désorption permet de caractériser les pores dans les domaines micro et mésoporeux alors que la porosimétrie mercure s'applique essentiellement au domaine macroporeux.

A I.2.1 Mesure de surface spécifique par adsorption/désorption

La méthode est basée sur le phénomène d'adsorption physique d'un gaz, appelé *adsorbat*, à la surface des pores du matériau. Elle consiste à mesurer, à une température donnée, le volume de gaz adsorbé à différentes pressions d'équilibre comprises entre le vide et la pression atmosphérique. Les mesures successives de volumes de gaz adsorbés et de pressions d'équilibre permettent de construire l'*isotherme d'adsorption*, qui sert de base aux différents calculs de surface des pores. La pression retombe ensuite progressivement, et les volumes de gaz désorbés à chaque pression d'équilibre permettent de construire l'*isotherme de désorption*.

La méthode classique utilise comme adsorbat l'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique (-196°C). Il est à noter que cette méthode d'analyse n'est pas destructive : un même échantillon peut donc être analysé plusieurs fois.

Pour pouvoir interpréter correctement les isothermes d'adsorption/désorption, il est nécessaire de comprendre comment se déroule le processus d'adsorption, décrit sur la Figure A I-1. Ce sont tout d'abord les micropores qui se remplissent **(a)**. L'adsorption en une couche unique – *monomoléculaire* – se poursuit jusqu'à ce que toute la surface poreuse soit recouverte **(b)**. Débute alors l'adsorption en couches successives – *multimoléculaire* – **(c)** jusqu'à saturation du milieu **(d)**.

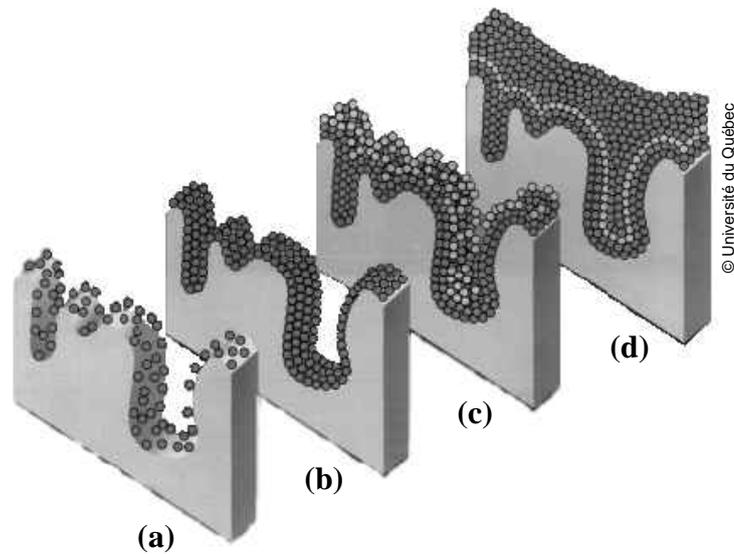


Figure A I-1 : Processus d'adsorption de l'adsorbant sur le milieu poreux

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales d'un matériau poreux. L'IUPAC ("*International Union of Pure and Applied Chemistry*") [90] a établi une classification des isothermes d'adsorption en cinq types distincts, dont trois types d'isothermes sont les plus courants (Figure A I-2) :

- L'isotherme de type I est caractéristique d'un milieu purement microporeux. En début d'analyse, *i.e.* à des pressions proches du vide, les micropores se remplissent d'un coup en saturant l'échantillon, et une augmentation de la pression n'engendre plus d'augmentation du volume adsorbé.
- L'isotherme de type II traduit un phénomène d'adsorption multimoléculaire. Les micropores sont d'abord remplis (jusqu'au point B) puis la couche adsorbée s'épaissit progressivement. L'augmentation brutale du volume adsorbé aux pressions relatives proches de 1 s'explique par un phénomène de condensation capillaire de l'adsorbant dans les pores.
- L'existence d'une hystérésis sur une isotherme de type IV traduit en général la présence de mésopores. L'augmentation importante du volume adsorbé à des pressions élevées témoigne de la condensation capillaire qui se produit dans les mésopores.

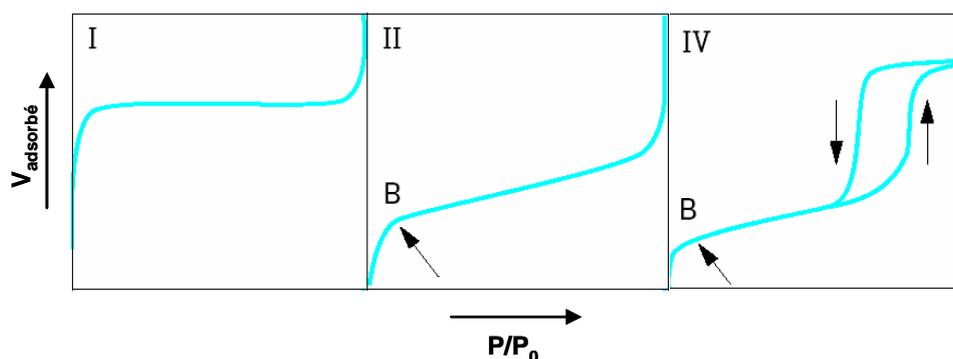


Figure A I-2 : Classification des isothermes les plus courants selon l'IUPAC [90]

La surface spécifique d'un échantillon, *i.e.* la surface développée par l'ensemble des pores, peut être calculée à partir de l'isotherme d'adsorption. Différentes méthodes sont applicables en fonction de la forme de l'isotherme. La méthode la plus classique est celle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). La méthode BET est basée sur une théorie d'adsorption multimoléculaire par couches successives [90] et s'applique donc essentiellement aux isothermes de types II et IV. Une isotherme de type I est caractéristique d'un échantillon fortement microporeux, pour lequel une seule couche d'adsorbant suffit à remplir les pores (adsorption monomoléculaire). Dans ce cas, la méthode de Langmuir est plus appropriée.

A I.2.2 Porosimétrie mercure

La porosimétrie au mercure permet de mesurer le volume des macropores et d'une partie des mésopores (jusqu'à 3 nm de diamètre). La technique repose sur le principe physique qu'un liquide non réactif et non mouillant – le mercure – ne peut pénétrer dans les pores les plus petits que si une pression suffisante (jusqu'à 400 MPa) force l'intrusion. Le diamètre d'ouverture des pores D dans lequel pénètre le mercure est directement lié à la pression appliquée P par la relation de Washburn [41] :

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{A I.2})$$

où γ est la tension superficielle du mercure (480 dyne.cm⁻¹) et θ l'angle de contact entre le mercure et la paroi du pore (en général 140°).

Si on applique une pression croissante (de 0 à 4000 bar), on peut tracer une *courbe d'intrusion* (Figure A I-3) représentant la distribution de taille des pores (diamètre d'ouverture supérieur à 3 nm) en relevant le volume ayant pénétré dans l'échantillon à chaque pas de pression – *i.e.* le

volume des pores du diamètre des pores correspondant. Lors de la redescente en pression, le mercure est progressivement relâché par l'échantillon, formant la *courbe d'extrusion*. En faisant des hypothèses sur la géométrie des pores, il est possible de remonter à la surface totale des pores à chaque diamètre considéré.

Il est à noter que la courbe d'extrusion ne rejoint pas le niveau initial de la courbe d'intrusion, signe qu'une certaine quantité de mercure n'a pas été relarguée par l'échantillon. Cela s'explique en partie par le fait que l'intrusion commençant à pression nulle, il faudrait tirer sous vide pour observer l'extrusion totale. D'autre part, l'allure de l'hystérésis renseigne sur la géométrie des pores, en particulier sur leur diamètre d'ouverture.

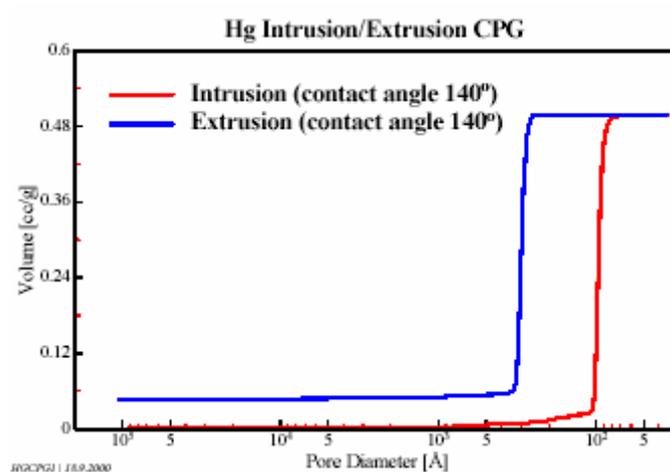


Figure A I-3 : Forme classique des courbes d'intrusion et d'extrusion lors d'une analyse par porosimétrie mercure [41]

A I.2.3 Mesure de surface réactive par la technique de "Temperature-Programmed Desorption"

Différents auteurs [50,58,66] ont utilisé la méthode de "Temperature-Programmed Desorption" (TPD) pour estimer la surface réactive du char pendant sa gazéification. Cette méthode propose une approche différente des méthodes d'analyse classiques : au lieu de mesurer une surface de pores, il s'agit de comptabiliser le nombre de sites actifs disponibles pour une réaction spécifique (dans notre cas la gazéification à la vapeur d'eau).

L'analyse se déroule en deux étapes décrites par Klose et Wolki [58] : d'une part, la détermination du nombre total de complexes $C(O)$ qui se forment durant le processus de gazéification à la vapeur d'eau (équation (II.4)) et d'autre part, le nombre de complexes $C(O)$ stables (qui ne participent donc pas à la réaction) qui se forment dans le même temps. Le nombre de sites réactifs sera donné par la soustraction de ces deux valeurs :

$$\text{reactive } C(O) = \text{total } C(O) - \text{stable } C(O) \quad (\text{A I.3})$$

Le nombre de sites réactifs *reactive* $C(O)$ permet de remonter à la surface réactive.

La mesure s'effectue de la même manière dans les deux cas. On soumet tout d'abord le char à une atmosphère de gazéification (température et concentration en vapeur d'eau suffisantes), jusqu'à atteindre le taux de conversion souhaité.

Pour mesurer *total* $C(O)$, on refroidit ensuite brutalement l'échantillon sous atmosphère de vapeur d'eau. Lorsque les concentrations en CO produit atteignent 0 (*i.e.* la réaction gazéification est complètement arrêtée), le char est soumis à une atmosphère inerte (argon). On remonte ensuite sa température jusqu'à une valeur suffisante pour que tous les complexes $C(O)$ soient désorbés. En suivant l'évolution des relargages en CO , on peut déterminer le nombre total de complexes $C(O)$ qui se sont formés pendant la gazéification et qui correspondent au nombre de sites actifs du char. La procédure de détermination du nombre total de complexes *total* $C(O)$ est illustrée par la Figure A I-4 (a).

Pour mesurer *stable* $C(O)$, *i.e.* le nombre de sites actifs qui ne réagissent pas à la température donnée, on procède de la même manière, à la différence qu'on soumet le char à une atmosphère inerte (argon) avant le refroidissement. Les complexes $C(O)$ réactifs sont ainsi préalablement désorbés. Lors de la remontée en température, sont alors désorbés uniquement les complexes $C(O)$ stables. La procédure de détermination du nombre de complexes stables *stable* $C(O)$ est illustrée par la Figure A I-4 (b).

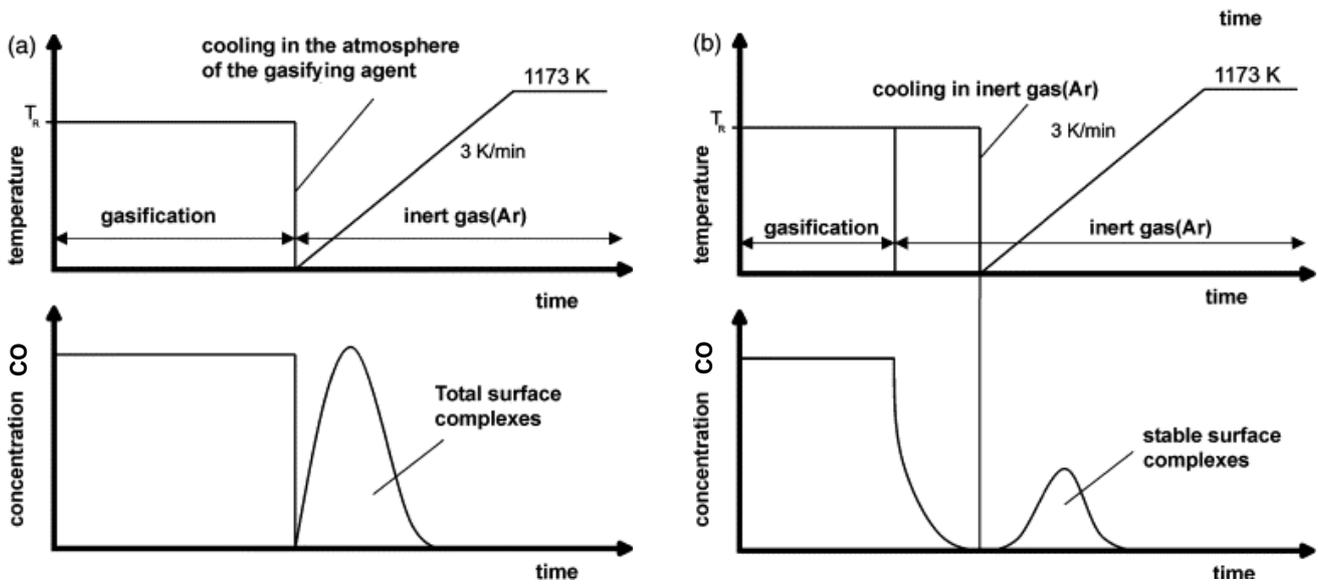


Figure A I-4 : Procédure de détermination du nombre de complexes $C(O)$ total (a) et du nombre de complexes $C(O)$ stables (b) selon la technique TPD [58]

Annexe II : Méthode du gaz traceur pour le calcul du débit de fuite par l'ouverture en haut du réacteur de "macro-TG"

La connaissance du débit d'azote et du débit de vapeur d'eau envoyé dans le réacteur de "macro-TG" permet de déduire la composition de l'atmosphère de réaction.

Le réacteur est pourvu d'une ouverture en haut pour le passage du fil de la balance. Cette ouverture entraîne une fuite de vapeur d'eau, qui a été contrecarrée par l'injection d'azote par un petit tube (8) perpendiculaire au fil de la balance (Figure III-2). Cependant, si une partie de ce débit d'azote entre dans le réacteur, l'autre partie ressort par l'ouverture. Le débit d'azote qui se mélange effectivement à l'atmosphère du réacteur a été estimé par la méthode du *gaz traceur*.

Le test a consisté à injecter de l'air dans le petit tube (8) (Figure III-2) et à mesurer la fraction molaire d'oxygène (sur gaz sec) au sein du four grâce à une canne d'échantillonnage. Les autres conditions opératoires (débit d'azote, de vapeur d'eau, température) sont celles de nos tests de gazéification.

La mesure de la fraction molaire d'oxygène dans le four permet d'estimer la fraction du débit effectivement mélangé à l'atmosphère de réaction. En effet, le bilan sur l'oxygène (Figure A II-1) s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{V}_2 \cdot x_{O_2}^{air} = \dot{V}_{refoulement} \cdot x_{O_2}^{air} + \dot{V}_{réacteur} \cdot x_{O_2}^{réacteur} \\ \dot{V}_{réacteur} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 - \dot{V}_{refoulement} \end{array} \right. \quad (A II.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{V}_{réacteur} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 - \dot{V}_{refoulement} \end{array} \right. \quad (A II.2)$$

où \dot{V}_1 est le débit volumique d'azote entrant dans le réacteur,

\dot{V}_2 le débit volumique d'air injecté pour éviter la fuite de vapeur d'eau par l'ouverture,

$\dot{V}_{refoulement}$ le débit volumique d'air qui ressort par l'ouverture,

$\dot{V}_{réacteur}$ le débit volumique total d'air+azote dans le réacteur,

$x_{O_2}^{air}$ la fraction molaire d'oxygène dans l'air,

$x_{O_2}^{réacteur}$ la fraction molaire d'oxygène dans le réacteur.

Dans les équations (A II.1) et (A II.2), les deux inconnues sont $\dot{V}_{\text{refoulement}}$ et $\dot{V}_{\text{réacteur}}$. La valeur du débit d'azote dans le réacteur $\dot{V}_{\text{réacteur}}$ et celle du débit de vapeur d'eau envoyé permettent ensuite de calculer précisément la composition de l'atmosphère de réaction.

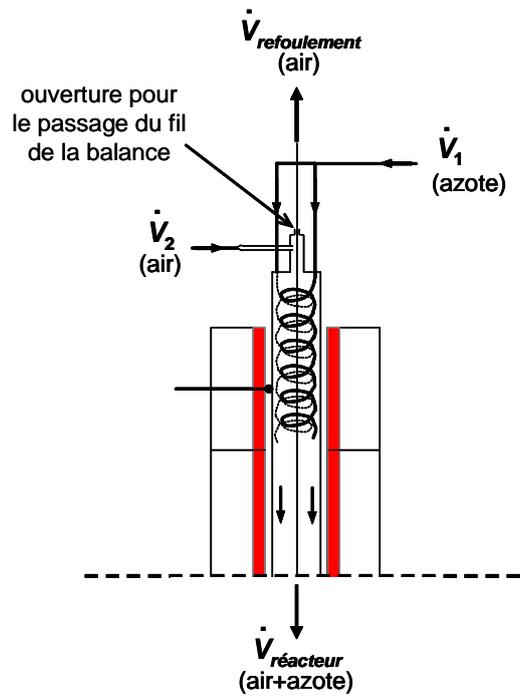


Figure A II-1 : Schéma des débits pendant la mesure du débit de fuite

Annexe III : Corrélations et données numériques utilisées dans les simulations avec le modèle particule

A III.1 Conditions initiales

Pression initiale P^0	10^5 Pa
Atmosphère dans la particule	100% N_2
Porosité initiale du char ε_η^0	0,75
Perméabilité initiale du char K^0 [73]	10^{-11} m ²

A III.2 Calcul des nombres adimensionnels

Les nombres adimensionnels sont calculés suivant une corrélation de Whitaker [111] relative à l'écoulement autour d'une sphère :

Nusselt Nu	$\text{Nu} = 2 + (0,4 \text{Re}^{0,5} + 0,06 \text{Re}^{2/3}) \text{Pr}^{0,4} \quad (1 \leq \text{Re} \leq 10^5)$	(A III.1)
------------	---	-----------

Sherwood Sh	$\text{Sh} = 2 + (0,4 \text{Re}^{0,5} + 0,06 \text{Re}^{2/3}) \text{Sc}^{0,4} \quad (1 \leq \text{Re} \leq 10^5)$	(A III.2)
-------------	---	-----------

Reynolds Re	$\text{Re} = \frac{\rho_\omega V d_p}{\mu_\omega}$	(A III.3)
-------------	--	-----------

Prandtl Pr	$\text{Pr} = \frac{\mu_\omega C_{p\omega}}{\lambda_\omega}$	(A III.4)
------------	---	-----------

Schmidt Sc	$\text{Sc} = \frac{\mu_\omega}{\rho_\omega D_\omega}$	(A III.5)
------------	---	-----------

Les propriétés de la phase environnante ω sont assimilées à celles de l'azote pur.

A III.3 Caractéristiques des composés

A III.3.1 Gaz

▪ Masse molaire M_j et volumique ρ_j des espèces

N_2	H_2O	O_2	CO_2	CO	H_2	CH_4
28 g.mol ⁻¹	18 g.mol ⁻¹	32 g.mol ⁻¹	44 g.mol ⁻¹	28 g.mol ⁻¹	2 g.mol ⁻¹	16 g.mol ⁻¹

La masse volumique de chaque espèce est calculée à partir de la loi des gaz parfaits.

▪ Diffusivité moléculaire des espèces D_j

La diffusivité moléculaire de chaque espèce gazeuse dans le mélange est prise comme la diffusivité moléculaire de la vapeur d'eau dans l'azote pur. La diffusivité moléculaire varie avec la température selon la loi de Hirschfelder [47] :

$$D_j(T) = D_j(T_{ref}) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{3/2} \quad (\text{A III.6})$$

$$D_j(T_{ref}) = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{à } T_{ref} = 1173 \text{ K}.$$

▪ Viscosité dynamique du mélange μ

La viscosité dynamique du mélange gazeux est assimilée à celle de l'azote pur :

$$\mu = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}.$$

▪ Conductivité thermique des espèces λ_j

La dépendance de la conductivité thermique à la température de chaque espèce gazeuse est représentée par des corrélations empiriques tirées de Todd et Young [101] de type :

$$\lambda_j = a_{0j} + a_{1j}T_\eta + a_{2j}T_\eta^2 + a_{3j}T_\eta^3 + a_{4j}T_\eta^4 + a_{5j}T_\eta^5 + a_{6j}T_\eta^6 \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (\text{A III.7})$$

j	a_{0j}	a_{1j}	a_{2j}	a_{3j}	a_{4j}	a_{5j}	a_{6j}
N_2	$-3,2160 \cdot 10^{-3}$	$1,4810 \cdot 10^{-4}$	$-2,5473 \cdot 10^{-7}$	$3,8837 \cdot 10^{-10}$	$-3,2133 \cdot 10^{-13}$	$1,3493 \cdot 10^{-16}$	$-2,2741 \cdot 10^{-20}$
H_2O	$2,0103 \cdot 10^{-2}$	$-7,9139 \cdot 10^{-5}$	$3,5922 \cdot 10^{-7}$	$-4,1390 \cdot 10^{-10}$	$3,5993 \cdot 10^{-13}$	$-1,8974 \cdot 10^{-16}$	$4,1531 \cdot 10^{-20}$
O_2	$-1,8570 \cdot 10^{-3}$	$1,1118 \cdot 10^{-4}$	$-7,3734 \cdot 10^{-7}$	$6,7130 \cdot 10^{-10}$	$-4,1797 \cdot 10^{-13}$	$1,4910 \cdot 10^{-16}$	$-2,2780 \cdot 10^{-21}$
CO_2	$2,8888 \cdot 10^{-2}$	$-2,7018 \cdot 10^{-4}$	$1,2965 \cdot 10^{-6}$	$-2,3329 \cdot 10^{-9}$	$2,1683 \cdot 10^{-12}$	$-1,0112 \cdot 10^{-15}$	$1,8698 \cdot 10^{-19}$
CO	$-2,8150 \cdot 10^{-3}$	$1,3999 \cdot 10^{-4}$	$-2,3186 \cdot 10^{-7}$	$3,6018 \cdot 10^{-10}$	$-3,0818 \cdot 10^{-13}$	$1,3379 \cdot 10^{-16}$	$-2,3224 \cdot 10^{-20}$
H_2	$1,5040 \cdot 10^{-2}$	$6,2892 \cdot 10^{-4}$	$-4,7190 \cdot 10^{-7}$	$4,7763 \cdot 10^{-10}$	$-3,1939 \cdot 10^{-13}$	$1,1972 \cdot 10^{-16}$	$-1,8954 \cdot 10^{-20}$
CH_4	$4,7960 \cdot 10^{-3}$	$1,8732 \cdot 10^{-5}$	$3,7413 \cdot 10^{-7}$	$-4,7440 \cdot 10^{-10}$	$3,8251 \cdot 10^{-13}$	$-1,7283 \cdot 10^{-16}$	$3,2774 \cdot 10^{-20}$

▪ **Capacité calorifique massique des espèces C_{pj}**

La dépendance de la capacité calorifique massique de chaque espèce à la température est tirée des tables de CHEMKIN (corrélations valables entre 1000 et 5000 K) :

$$C_{pj} = \frac{R}{M_j} (a_{0j} + a_{1j}T_\eta + a_{2j}T_\eta^2 + a_{3j}T_\eta^3 + a_{4j}T_\eta^4) \quad [\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}] \quad (\text{A III.8})$$

j	a_{0j}	a_{1j}	a_{2j}	a_{3j}	a_{4j}
N_2	$3,2987 \cdot 10^3$	1,4082	$-3,9632 \cdot 10^{-3}$	$5,6415 \cdot 10^{-6}$	$-2,4449 \cdot 10^{-9}$
H_2O	$3,3868 \cdot 10^3$	3,4750	$-6,3547 \cdot 10^{-3}$	$6,9686 \cdot 10^{-6}$	$-2,5066 \cdot 10^{-9}$
O_2	$3,2129 \cdot 10^3$	1,1275	$-5,7562 \cdot 10^{-4}$	$1,3139 \cdot 10^{-6}$	$-8,7686 \cdot 10^{-10}$
CO_2	$2,2757 \cdot 10^3$	9,9221	$-1,0409 \cdot 10^{-2}$	$6,8667 \cdot 10^{-6}$	$-2,1173 \cdot 10^{-9}$
CO	$3,2625 \cdot 10^3$	1,5119	$-3,8818 \cdot 10^{-4}$	$5,5819 \cdot 10^{-6}$	$-2,4750 \cdot 10^{-9}$
H_2	$3,2981 \cdot 10^3$	0,82494	$-8,1430 \cdot 10^{-4}$	$-9,4754 \cdot 10^{-8}$	$4,1349 \cdot 10^{-10}$
CH_4	$7,7874 \cdot 10^2$	17,477	$-2,7834 \cdot 10^{-2}$	$3,0497 \cdot 10^{-5}$	$-1,2239 \cdot 10^{-8}$

A III.3.2 Char

▪ **Masse volumique apparente du char ρ_η**

La masse volumique du char est liée à la porosité par la relation :

$$\varepsilon_\eta = 1 - \frac{\rho_\eta}{\rho_{\sigma\eta}} \quad (\text{A III.9})$$

où $\rho_{\sigma\eta}$ est la masse volumique de la phase solide. Nous avons retenu la valeur mesurée sur nos chars au chapitre III : $\rho_{\sigma\eta} = 1900 \text{ kg.m}^{-3}$.

▪ **Conductivité effective λ_{η}^***

Pour le calcul de la conductivité effective, on utilise une corrélation empirique fonction de la température proposée par Kantorovich et Bar-Ziv [56] :

$$\lambda_{\eta}^* = -6,6667 \cdot 10^{-7} T_{\eta}^2 + 2,0190 \cdot 10^{-3} T_{\eta} - 0,16679 \quad [\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}] \quad (\text{A III.10})$$

▪ **Capacité calorifique massique de la phase solide $C_{p\sigma\eta}$**

La dépendance à la température de la capacité calorifique massique du solide est tirée des tables de CHEMKIN (corrélation valable entre 1000 et 5000 K) :

$$C_{p\sigma\eta} = -4,6439 \cdot 10^2 + 4,9732 T_{\eta} - 3,9008 \cdot 10^{-3} T_{\eta}^2 + 1,4835 \cdot 10^{-6} T_{\eta}^3 - 2,8868 \cdot 10^{-10} T_{\eta}^4 \quad [\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}] \quad (\text{A III.11})$$

▪ **Tortuosité τ**

$$\tau = 1,5 \quad \text{pour } \varepsilon_{\eta} < 0,9,$$

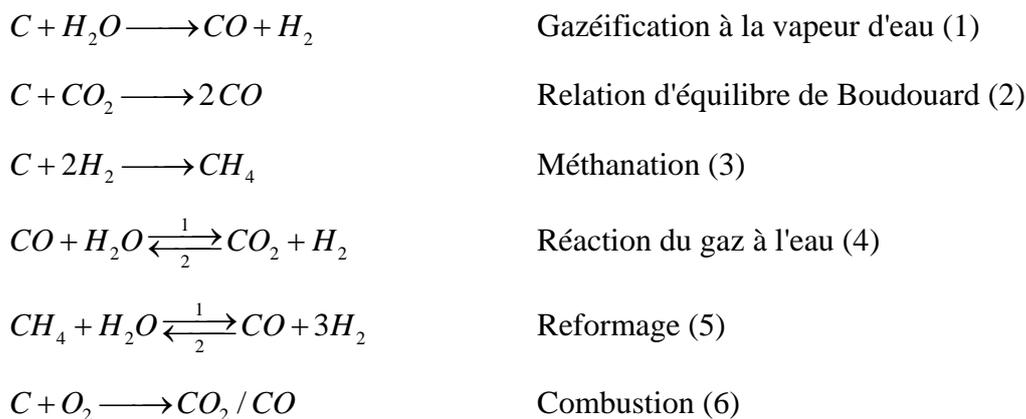
$$\tau = 1 \quad \text{pour } \varepsilon_{\eta} > 0,9.$$

▪ **Emissivité ε**

La valeur de l'émissivité de la particule de char utilisée dans le calcul du rayonnement reçu par la particule est : $\varepsilon = 0,9$.

A III.4 Caractéristiques des réactions

Les réactions considérées par le modèle sont :



Remarque : les réactions (4) et (5) sont des réactions équilibrées, mais on peut décomposer la cinétique en deux parties représentant les cinétiques de réaction dans les sens 1 et 2.

A III.4.1 Enthalpies de réaction Q_l [84]

1	2	3	4	5	6
135.8 kJ.mol ⁻¹	169.8 kJ.mol ⁻¹	-91 kJ.mol ⁻¹	-34 kJ.mol ⁻¹	226.6 kJ.mol ⁻¹	-395 kJ.mol ⁻¹

A III.4.2 Cinétiques de réaction k_{int}^l

Les paramètres cinétiques k_i^l de toutes les réactions suivent une loi d'Arrhenius :

$$k_i^l = A_i^l \exp\left(-\frac{E_i^l}{RT}\right) \quad (\text{A III.12})$$

où A_i^l est le facteur de fréquence et E_i^l l'énergie d'activation.

▪ Gazéification à la vapeur d'eau

Modèle cinétique de Blackwood et McGroary [13] :

$$k_{int}^1 = -\frac{k_1^1 p_{H_2O} + k_4^1 p_{H_2O} p_{H_2} + k_5^1 p_{H_2O}^2}{1 + k_2^1 p_{H_2} + k_3^1 p_{H_2O}} \quad (\text{A III.13})$$

Les paramètres cinétiques k_i^1 ont été déterminés par confrontation avec nos résultats expérimentaux.

	k_1^1	k_2^1	k_3^1	k_4^1	k_5^1
A_i^1	$5,74 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$	$9,69 \cdot 10^2 \text{ atm}^{-1}$	$2,16 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$
E_i^1	158,6 kJ.mol ⁻¹	0	50,3 kJ.mol ⁻¹	95,1 kJ.mol ⁻¹	0

Remarque : pour plus de commodité, les paramètres cinétiques k_i^1 de l'équation (A III.13)

englobent la valeur de la surface réactive initiale S_r^0 (équation (IV.26)), dont la valeur importe peu puisque les paramètres sont calés sur les expériences (seule l'évolution de la surface réactive en fonction du temps a une importance dans le modèle cinétique).

▪ Relation d'équilibre de Boudouard (gazéification au dioxyde de carbone)

Modèle cinétique de Blackwood et Ingeme [12] :

$$k_{int}^2 = \frac{k_1^2 p_{CO_2}}{1 + k_2^2 p_{CO_2} + k_3^2 p_{CO}} \quad (\text{A III.14})$$

Paramètres cinétiques utilisés par Dasappa et al. [24] :

	k_1^2	k_2^2	k_3^2
A_i^2	$2,2 \cdot 10^9 \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$	$0,25 \text{ atm}^{-1}$	15 atm^{-1}
E_i^2	$293,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0	0

▪ **Méthanation (gazéification à l'hydrogène)**

Modèle cinétique de Blackwood [11] :

$$k_{\text{int}}^3 = \frac{k_1^3 p_{H_2}^2}{1 + k_2^3 p_{H_2}} \quad (\text{A III.15})$$

Paramètres cinétiques de Muhlen et al. [77] :

	k_1^3	k_2^3
A_i^3	$5,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}.\text{atm}^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$
E_i^3	$237,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$-209,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

▪ **Réaction du gaz à l'eau ("water-gas shift reaction")**

Modèle cinétique et paramètres de Gururajan et al. [43] :

$$k_{\text{int}}^4 = k_1^4 \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{k_{eq}^4} \right) \quad (\text{A III.16})$$

où k_{eq}^4 est une constante d'équilibre.

	k_1^4	k_{eq}^4
A_i^4	$2,78 \text{ s}^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
E_i^4	$12,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$65,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

▪ **Reformage**

Modèle cinétique de Xu et Froment [115] :

$$k_{\text{int}}^5 = k_1^5 \frac{p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{k_2^5}}{Q_r^2} \quad (\text{A III.17})$$

Paramètres cinétiques de Hoang et al. [48] :

	k_1^5	k_2^5
A_i^5	$1,182 \cdot 10^{15} \text{ mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$5,75 \cdot 10^{12} \text{ atm}^2$
E_i^5	$240,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$95,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

où le coefficient d'adsorption Q_r se calcule par :

$$Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (\text{A III.18})$$

avec K_j des constantes d'adsorption de la forme :

$$K_j = K_{0j} \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right) \quad (\text{A III.19})$$

K_{0j} sont des constantes et ΔH_j des enthalpies d'adsorption.

	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_4}	K_{H_2O}
K_{0j}	$8,23 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$	$6,65 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$	$1,77 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-1}$
ΔH_j	$-70,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$-82,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$-38,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$88,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

▪ Combustion

Modèle et paramètres cinétiques de Commandré [21] :

$$k_{\text{int}}^6 = k_1^6 p_{O_2} \quad (\text{A III.20})$$

Répartition CO/CO₂, modèle et paramètres cinétiques de Arthur [5] :

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = k_2^6 \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} \quad (\text{A III.21})$$

	k_1^6	k_2^6
A_i^6	$9,15 \cdot 10^6 \text{ kg.s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^3$
E_i^6	$179,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$51,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Annexe IV : Chromatographie en phase gazeuse : principe de fonctionnement et étalonnage de l'appareil

A IV.1 Principe de la chromatographie en phase gazeuse

L'objectif de la chromatographie est généralement la séparation, l'identification et la quantification des espèces présentes dans un échantillon. Le principe de la chromatographie [17] repose sur la distribution des espèces ou *solutés* entre deux phases, une *phase fixe* ou *stationnaire* et une *phase mobile*. Tandis que la phase mobile entraîne les espèces à séparer, la phase stationnaire tend à les retarder. Les interactions entre la phase stationnaire et chaque soluté présent dans l'échantillon définissent des vitesses de déplacement différentes en fonction de l'intensité des interactions, induisant la possibilité de séparation de ces solutés.

La phase stationnaire, qui est constituée par un produit solide ou par un liquide lourd retenu par un solide, est en général disposée dans une *colonne capillaire*. Les propriétés de la colonne sont caractérisées par la nature et la géométrie de la phase stationnaire.

Suivant l'état de la phase mobile, on distingue trois types de chromatographie : la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide ou la chromatographie en phase supercritique. Dans la *chromatographie en phase gazeuse* (CPG), la phase mobile est un gaz inerte appelé *gaz vecteur* et l'échantillon est analysé sous forme gazeuse.

Une très petite quantité d'échantillon est injectée à l'entrée de la colonne et les solutés présents dans l'échantillon se déplacent à des vitesses différentes au sein de celle-ci, jusqu'à atteindre un détecteur placé à l'extrémité de la colonne. Le temps mis par chaque soluté pour atteindre le détecteur est appelé *temps de rétention* et permet d'identifier les solutés présents.

Les temps de rétention des solutés au sein d'une même colonne sont régis principalement par la température et la pression de gaz vecteur dans la colonne. Ces paramètres doivent être optimisés afin d'obtenir une bonne séparation des différents solutés à analyser.

Chaque soluté détecté apparaît sous la forme d'un pic de concentration de forme gaussienne (plus le temps de rétention augmente, plus le pic est étalé). L'aire sous la courbe formant le pic est proportionnelle à la quantité de soluté injectée. L'ensemble des pics est représenté sur un *chromatogramme* (Figure A IV-1) résultant de l'analyse de l'échantillon.

Le temps de rétention ne dépend pas de la concentration en soluté. Pour relier l'aire du pic à la concentration en soluté, on effectue un étalonnage à plusieurs concentrations connues du soluté. Les points obtenus, correspondant aux aires des différents pics observés, permettent de tracer une courbe d'étalonnage. Il est à noter qu'une colonne ne retient pas tous les solutés. On choisit comme gaz vecteur un soluté non retenu par la colonne, qui ne donnera naissance à aucun pic lors de l'analyse.

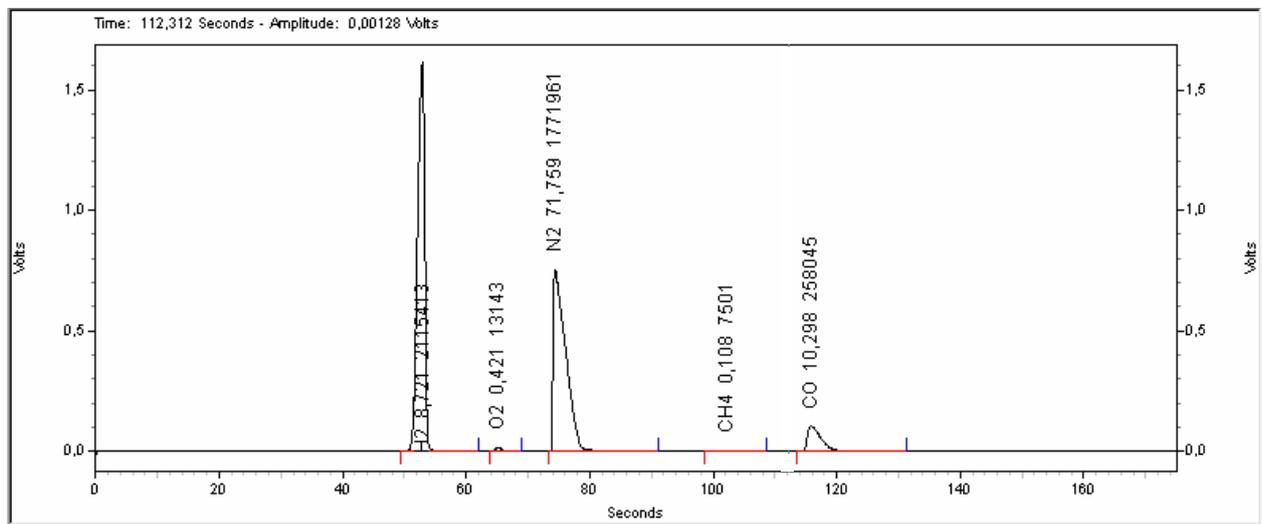


Figure A IV-1 : Exemple de chromatogramme type

A IV.2 Description de notre appareil d'analyse

L'appareil utilisé est un micro-chromatographe en phase gazeuse Varian ("*micro-GC*") de type Chrompack CP-2003. Sa petite taille en fait un instrument d'analyse portable, conçu pour pouvoir être branché en ligne sur une installation. Une analyse de gaz échantillonné à la sortie du cyclone (Figure III-2) est effectuée toutes les 3 minutes (durée minimale de l'analyse pour que tous les solutés aient le temps de traverser les colonnes). Les gaz échantillons traversent au préalable une ligne de prélèvement (Figure A IV-2) :

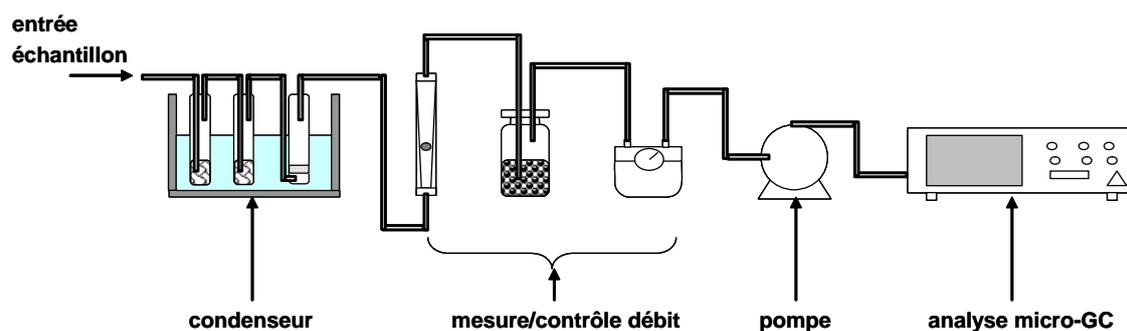


Figure A IV-2 : Schéma de principe de la ligne de prélèvement des gaz

Les gaz prélevés sont d'abord conduits vers un dispositif de condensation permettant de piéger l'eau et les éventuels goudrons avant l'entrée dans l'appareil d'analyse. Le débit de gaz prélevé peut être déterminé par la mesure du volume de gaz (grâce à un compteur à gaz) sur un temps donné. La pompe permet de porter le gaz à une pression suffisante (0,1 bar) pour l'injection dans la micro-GC.

La partie amont du circuit de la micro-GC est en permanence balayée par le gaz échantillonné. Le temps d'injection de l'échantillon est très court (100 ms). L'appareil est pourvu de deux colonnes permettant la séparation de gaz différents. Chaque colonne est reliée à un catharomètre de type TCD ("*Thermal Conductivity Detector*") qui détecte une différence de conductivité thermique lors du passage des gaz. Les caractéristiques des colonnes et les paramètres d'analyse utilisés sont regroupés dans le Tableau A IV-1.

Tableau A IV-1 : Caractéristiques des colonnes de la micro-GC et méthode d'analyse utilisée

	gaz vecteur	température colonne	pression colonne	gaz détectés
colonne A (Molsieve 5A PLOT)	Ar	120°C	100 kPa	N_2 , O_2 , H_2 , CO , CH_4
colonne B (PoraPLOT Q)	He	45°C	75 kPa	CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6

A IV.3 Gammes d'étalonnage de la micro-GC

Les courbes d'étalonnage pour chaque gaz ont été établies grâce à des gaz étalons, dont la composition en termes de fractions molaires des gaz est présentée dans le Tableau A IV-2.

Tableau A IV-2 : Composition des différents gaz étalons utilisés pour l'étalonnage de la micro-GC (en %_{mol})

gaz étalon	1	2	3	4	5
<i>N₂</i>	6	93*	80*	100	15*
<i>O₂</i>		1	20		
<i>CO₂</i>	30	1			30
<i>H₂</i>	10	1			25
<i>CO</i>	30*	1			30
<i>CH₄</i>	10	1			
<i>C₂H₄</i>	7	1			
<i>C₂H₆</i>	7	1			

* fraction molaire déterminée par différence

en italique : non pris en compte dans la courbe d'étalonnage

Bien que les courbes d'étalonnage soient parfaitement linéaires en théorie, il est préférable de disposer de points étalons qui "entourent" la gamme des fractions molaires à mesurer. Ainsi, chaque gaz n'a pas été étalonné sur toute la gamme 0 à 100% mais seulement sur une gamme restreinte (Tableau A IV-3).

Tableau A IV-3 : Gammes d'étalonnage de la micro-GC

gaz	gamme mesurée	gamme d'étalonnage
<i>N₂</i>	60-70%	6-100%
<i>O₂</i>	< 5 %	0-20%
<i>CO₂, CO</i>	< 20%	0-30%
<i>H₂</i>	< 20%	1-25%
<i>CH₄</i>	< 5 %	0-10%

La précision des résultats dépend du nombre de points utilisés pour la construction de la courbe d'étalonnage. Malheureusement, nos gammes de fractions molaires sortent des valeurs "classiques", si bien que peu de gaz étalons sont disponibles sur le marché. Pour l'hydrogène et le monoxyde de carbone en particulier, nous enregistrons des fractions molaires de l'ordre de 10% alors que ces composés se trouvent habituellement à l'état de traces dans les gaz.

Dans le cas de l'azote, la courbe d'étalonnage a été réalisée sur une large gamme. Cependant la fraction molaire d'azote dans les gaz étalons est la plupart du temps déterminée par complément à 100% avec celle des autres gaz. Les points étalons sont donc moins précis, et la courbe d'étalonnage moins fiable.

Annexe V : Principe de la méthode du traceur

La méthode du traceur consiste à comparer les teneurs d'un composé dont la masse n'évolue pas entre l'entrée et la sortie du procédé. Elle peut être utilisée soit dans le cas d'un gaz, soit dans le cas d'un solide. La méthode nous a permis :

- d'une part de calculer le débit volumique de chacun des gaz en sortie (en utilisant l'azote comme traceur dans les gaz),
- d'autre part de calculer le taux de conversion du résidu solide (en utilisant les cendres comme traceur dans les résidus).

A V.1 Calcul du débit volumique de chaque gaz à partir de sa fraction molaire dans l'échantillon analysé par micro-GC

L'analyse chromatographique de l'échantillon permet de déterminer la fraction molaire x des gaz incondensables présents. L'azote étant inerte vis-à-vis des réactions mises en jeu, la quantité d'azote présente se conserve au cours du procédé. Il peut donc être utilisé comme traceur pour le calcul du débit volumique total de gaz. La valeur du débit total de gaz permet ensuite de déterminer le débit volumique de chaque gaz à partir de sa fraction molaire dans l'échantillon analysé.

Le débit d'azote est contrôlé par le débit d'air imposé par le débitmètre massique au niveau des brûleurs. Il est possible de déterminer le débit total de gaz $\dot{V}_{\text{gaz, synthèse}}$ en sortie du procédé (ou à l'endroit où est placée la micro-GC) par la corrélation suivante :

$$\dot{V}_{\text{air}} x_{N_2}^{\text{air}} = \dot{V}_{\text{gaz, synthèse}} x_{N_2}^{\text{gaz, synthèse}} \quad (\text{A V.1})$$

où \dot{V}_{air} et $\dot{V}_{\text{gaz, synthèse}}$ sont exprimées en NL.min⁻¹. Des valeurs comprises entre 78 et 79% sont généralement rapportées pour la fraction molaire d'azote dans l'air, $x_{N_2}^{\text{air}}$: nous avons retenu la valeur mesurée par nos soins à l'aide de la micro-GC, à savoir 78,6%. La fraction molaire d'azote dans le gaz de synthèse $x_{N_2}^{\text{gaz, synthèse}}$ est donnée par l'analyse chromatographique.

Remarque : la fraction molaire de vapeur d'eau dans les gaz ne peut être déterminée par l'analyse chromatographique car la vapeur d'eau est condensée avant l'entrée dans la micro-GC.

A V.2 Calcul du taux de conversion du résidu solide à partir de son taux de cendres résiduel

Les résidus solides récupérés dans le conteneur grâce au système de décentrage sont constitués de cendres et de carbone non converti.

Il est possible d'estimer simplement le taux de conversion du char en faisant la différence entre le débit massique de char en entrée du réacteur et le débit massique de résidu en sortie. Cependant, la collecte de la totalité du résidu solide est difficile car ce dernier comprend une part importante de particules fines.

Pour s'affranchir de cette difficulté, il est possible d'utiliser les cendres, qui par définition ne réagissent pas, comme traceur pour le calcul du taux de conversion du char.

La conservation de la masse de cendres $m_{cendres}$ s'exprime par l'équation (A V.2) :

$$m_{cendres} = C_{cendres}^{char} m_{char} = C_{cendres}^{résidus} m_{résidus} \quad (\text{A V.2})$$

où m_{char} est la masse initiale de char et $m_{résidus}$ la masse de résidu solide récupérée. $C_{cendres}^{char}$ et $C_{cendres}^{résidus}$ sont les fractions massiques de cendres dans le char initial et dans le résidu solide.

Le taux de conversion X du char s'écrit :

$$X = \frac{m_{char} - m_{résidus}}{m_{char} - m_{cendres}} \quad (\text{A V.3})$$

Les équations (A V.2) et (A V.3) aboutissent à :

$$X = \frac{1 - \frac{C_{cendres}^{char}}{C_{cendres}^{résidus}}}{1 - C_{cendres}^{char}} \quad (\text{A V.4})$$

Les taux de cendres dans le char initial $C_{cendres}^{char}$ et dans le résidu solide $C_{cendres}^{résidus}$ seront déterminés suivant la norme NF B 55-101 par la méthode décrite en annexe A I.1.

Annexe VI : Hypothèses de calcul pour l'élaboration des bilans

A VI.1 Estimation de l'importance des différentes réactions dans la conversion du char

La part de char convertie par gazéification à la vapeur d'eau a été estimée à partir du débit volumique d'hydrogène produit, en considérant que tout l'hydrogène formé était issu de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (les réactions en phase gaz ont été négligées).

La part de gazéification au dioxyde de carbone a été calculée à partir du débit de monoxyde de carbone produit (en retranchant le monoxyde de carbone produit par gazéification à la vapeur d'eau).

Le char brûlé par combustion a été à partir du taux d'oxygène résiduel dans les fumées de combustion.

La vapeur d'eau et les matières volatiles dégagées ont été quantifiées à partir des taux d'humidité et de matières volatiles résiduelles de notre char.

A VI.2 Incertitudes sur les valeurs mesurées

Les résultats donnés par les bilans doivent être nuancés par les incertitudes qui règnent sur les valeurs mesurées. L'incertitude sur chaque grandeur mesurée a été estimée :

- d'après nos tests préliminaires, le débit de char en entrée varie d'au maximum $\pm 3\%$ autour de la valeur moyenne ;
- une déviation de $\pm 0,5 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ autour de la valeur moyenne du débit de résidus solides en sortie est observée sur une durée d'une demi-heure ;
- la teneur en carbone dans le char et dans les résidus est déterminée par analyse élémentaire. L'incertitude maximale sur la valeur mesurée a été estimée à 5% ;

- les débits de propane et d'air en entrée sont contrôlés par des débitmètres massiques ; leur précision est de $\pm 0,7\%$ de la valeur lue et $\pm 0,2\%$ de la pleine échelle (respectivement 20 et 600 NL.min⁻¹) ;
- la fraction molaire d'azote dans l'air a été mesurée par micro-GC à 78,6%. Les valeurs couramment rapportées, s'étalant entre 78 et 79%, représentent notre plage d'incertitude ;
- la fraction molaire d'azote dans les gaz produits est une grandeur importante car elle sert au calcul du débit volumique de gaz par la méthode de gaz traceur. Cependant, la courbe d'étalonnage de l'azote est la moins précise à cause de la mauvaise fiabilité des points étalons (annexe IV). L'incertitude sur la valeur mesurée a été estimée comme étant inférieure à 3% de la valeur mesurée ;
- la mesure de la fraction molaire des autres gaz dans le gaz produit bénéficie d'une plus grande précision. L'incertitude relative sur la concentration des gaz étalons ayant servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage est de 2%. L'incertitude liée à l'appareil n'est pas connue, mais la déviation autour de la valeur moyenne des valeurs mesurées au cours du temps est probablement supérieure à l'incertitude de la mesure.

Résumé

Face à la croissance de la demande énergétique mondiale et la récente prise de conscience des problèmes d'augmentation de l'effet de serre et d'épuisement des ressources fossiles, les énergies renouvelables suscitent aujourd'hui un intérêt sans égal. Dans ce contexte, la biomasse présente un potentiel important, et des technologies de valorisation efficaces, comme la gazéification, émergent et encouragent le développement de cette filière.

Une étude expérimentale de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule de charbon de bois isolée a été réalisée sur un réacteur de type "macro-TG". L'évolution de la masse de la particule a été enregistrée durant sa gazéification dans des conditions opératoires maîtrisées. Ainsi, à une température de 930°C et sous une pression partielle de vapeur d'eau de 0,2 atm, une particule de charbon de bois de 7 mm de diamètre se gazéifie en 32 min. L'étude paramétrique menée a permis d'identifier la température et la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse comme des paramètres particulièrement influents sur la vitesse de gazéification. La recherche d'un critère de surface réactive du char a également été entreprise.

Un modèle numérique de gazéification d'une particule de charbon de bois a été développé. La confrontation avec les résultats expérimentaux issus de l'étude paramétrique a permis de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau. Les résultats obtenus ont montré que dans des conditions opératoires industrielles, le processus de gazéification d'une particule de char ne suivait ni un modèle de cœur rétrécissant, ni un modèle homogène. Le modèle a permis d'appréhender les couplages entre cinétique chimique et transferts de chaleur et de matière au sein même de la particule.

Un réacteur expérimental de gazéification en lit fixe continu a été spécialement conçu et réalisé ; il reproduit finement les conditions opératoires d'un réacteur industriel. Les premiers tests en régime continu ont permis de réaliser des bilans massiques très satisfaisants.

MOTS-CLES : gazéification, biomasse, charbon de bois, cinétique, transferts, surface réactive, modélisation, lit fixe

Abstract

From the last decades, the continuous increase of the world energy demand and the problem of the increase in the greenhouse effect made the renewable energies more attractive. In this context, the biomass presents an interesting potential, and the emergence of efficient technologies, such as gasification, encourages the development of this route.

An experimental study on the steam gasification of an isolated wood char particle was performed on a "macro-TG" apparatus. The evolution of the particle mass during gasification under precisely controlled operating conditions was recorded. Typically, at a temperature of 930°C and under a steam partial pressure of 0,2 atm, the time for complete gasification of a 7 mm diameter wood char particle was 32 min. The parametric study enabled to identify the temperature and the heating rate during pyrolysis as strongly influent parameters on the gasification rate. Moreover, the investigation of a good indicator for the char reactive surface was carried out.

A numerical model of the gasification of a wood char particle was developed. The confrontation with the experimental results from the parametric study enabled to determine the kinetics constants of the steam gasification reaction. The results showed that in industrial conditions, the gasification process of a charcoal particle follows neither a shrinking core, nor a homogeneous model. The model enabled to better understand the coupling between reaction kinetics and heat/mass transfers inside the particle.

Finally, an experimental reactor for the gasification of a fixed bed of char particles was especially designed and built; it precisely replicates the operating conditions of an industrial reactor. The first tests in steady state exhibited very satisfactory mass balance closures.

KEYWORDS : gasification, biomass, wood char, kinetics, transfers, reactive surface, modelling, fixed bed