

**UNIVERSITE DE PERPIGNAN - VIA DOMITIA
ECOLE DOCTORALE ED 305**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PERPIGNAN

Spécialité :

Environnement, Energétique et Génie des Procédés

par

Jean Philippe TAGUTCHOU

**GAZEIFICATION DU CHARBON DE PLAQUETTES FORESTIERES :
PARTICULE ISOLEE ET LIT FIXE CONTINU**

Soutenue le 08 décembre 2008 à 14 heures devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Gérard ANTONINI, Professeur, UTC, Compiègne – France (**Président**)

M. André ZOULALIAN, Professeur, UHP Nancy 1, Nancy - France

Examineurs :

M. Daniel GAUTHIER, Docteur, UPVD, Perpignan – France

M. Philippe GIRARD, Docteur, 2IE, Ouagadougou – Burkina-Faso

M. Sylvain SALVADOR, Professeur, EMAC, Albi – France (**Directeur de thèse**)

M. Laurent VAN DE STEENE, Docteur, CIRAD, Montpellier – France (**Encadrant**)

M. Frédéric BOURGOIS, Ing., Société XYLOWATT, Charleroi – Belgique, (**Membre Invité**)

Ces travaux ont été effectués à l'Unité de Recherche Biomasse Energie (UPR 42) du CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) TA B-42/16, 73 rue JF Breton, 34398 Montpellier cedex 5 - France

Et au Centre RAPSODEE (Centre de Recherches en génie des Procédés des SOLides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement, UMR CNRS 2392) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux ; Campus Jarlard - 81013 Albi CT Cedex 09 – France

© 2008 **J. P. TAGUTCHOU** : *Gazéification du charbon de plaquettes
forestières : particule isolée et lit fixe continu*

CIRAD – PERSYST

*Unité de Recherche Biomasse Energie (UPR 42)
TA B-42/16, 73 rue JF Breton,
34398 Montpellier cedex 5 – France*

Et

Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

*Centre de Recherches en génie des Procédés des Solides Divisés, de
l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE)
UMR CNRS 2392
Campus Jarlard
81013 Albi CT Cedex 09 – France*

E-mail : jtagutchou@yahoo.com

Dédicaces

A la Grâce du Seigneur Dieu tout Puissant, Jéhovah

«Ne te laisse pas vaincre par le mal, mais continue à vaincre le mal par le bien»
(Rom. 11:21)

«J'ai de la force pour tout grâce à celui qui me donne de la puissance»
(Phil. 3:13)

«Sois sage, mon fils et réjouis mon cœur, pour que je puisse répondre à celui qui me provoque»
(Prov. 27:11)

A ma feu grand-mère, à mes feus parents

A la mémoire de tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à mon existence, à ma croissance et à mon épanouissement, mais qui ne sont plus là...

God Bless !!!!!

Remerciements

—Je remercie du fond du cœur le **Prof Gérard ANTONJN** pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de soutenance ; je le remercie également pour avoir accepté de rapporter cette thèse ;

—Je remercie le **Prof André ZOULAJAN** pour avoir accepté de rapporter ce travail, et surtout pour l'intérêt qu'il a porté à la valeur scientifique de mes travaux de recherche ;

—Je remercie les autres membres du jury pour avoir accepté chacun en ce qui le concerne d'examiner ce travail, avec intérêt et dévouement ; je pense au **Dr Philippe GJRARD** des ZIE de Ouagadougou, au **Dr Daniel Gautier** de l'Université de Perpignan et à **Mr Frédéric Bourgois** de la société Xylowatt ;

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans l'apport de divers moyens et compétences humaines. Je sais que c'est toujours difficile de penser à tout le monde, mais que personne ne se sente oublié et que chacun trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

—Je pense d'abord naturellement à **Sylvain**, mon Directeur de Thèse, et **Laurent** mon encadreur ; dans une synergie sans égale, vous avez su vous relayer à mes côtés pour me transmettre vos précieuses connaissances tout au long de ces années ; mais quelle compétence, bravo !!! j'ai par ailleurs bénéficié sans restrictions aucune de vos chaleureuses qualités humaines. Merci de m'avoir fait confiance, car grâce à votre esprit d'écoute, de discernement, j'ai pu m'épanouir et faire de grands bonds dans le domaine de la recherche. Je crois que je ne trouverai jamais assez de qualificatifs pour vous exprimer le sentiment qui m'anime au moment où j'arrive au terme de cette thèse. Laurent, merci d'avoir su porter et échanger au bon moment les différentes casquettes que je te faisais porter : ami, aîné, parent, maître fouétard, compagnon de soirée etc.... Je retiens le sérieux, la bonne humeur et l'amour avec lesquels tu as su jouer chacun des rôles....

—Je voudrai remercier les différentes institutions qui ont financé toutes ces années de recherche, et notamment **l'Union Européenne (UE)**, **l'Agence Universitaire de la francophonie (AUF)** et le **Centre International de Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)**. Je remercie du fond du cœur le **Dr Philippe GJRARD** pour toute la confiance qu'il a placée en moi, en m'acceptant dans la merveilleuse et agréable équipe de recherche qu'il a mise en place.

—Mes sentiments vont aussi à l'endroit des laboratoires qui m'ont accueilli tout au long de ce travail ; je pense à **l'UPR Biomasse Energie** du CIRAD, au **Centre RAPSODEE, UMR CNRS 2392** de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

—Je tiens à remercier du fond du cœur le **Laboratoire Environnement et Sciences de l'Eau (LESEAU)** de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP) de Yaoundé ainsi que l'ONG **"ERA-Cameroun"**, à travers le **Prof Emile TANAWA** et le **Dr Emmanuel NGNJKAM** qui m'ont orienté dans ce domaine de recherche qu'est la biomasse-Energie, et ont su apporter leur soutien permanent jusque-là. Je tiens à leur renouveler mon attachement sans faille.

—Dans le même ordre d'idées, je profite de cette occasion pour rendre un vibrant hommage au **Dr Henri Bosko DJENDA**, paix à son âme, qui m'a toujours soutenu, mais qui malheureusement nous a tragiquement quitté alors que je n'étais qu'à mis- parcours de ce travail. Qu'il trouve ici l'aboutissement de son soutien sans relâche.

—Je voudrais tirer particulièrement un coup de chapeau à tout le **personnel technique** avec qui j'ai travaillé. L'expérience que j'ai eue me fait croire que sans les techniciens, la recherche appliquée ne pourrait guère avancer ; je tiens à leur marquer ma profonde reconnaissance et particulièrement à ceux que j'ai côtoyés dont l'humour et les qualités humaines m'ont fait avancer dans le travail. Merci à **Bernard Auduc** de l'EMAC, à **Eric Martin** du CIRAD, j'allais dire merci notre «superman». Je pense que sans Eric, j'en serai encore au point "zéro". Je n'oublie pas bien sûr les autres et notamment **Ghislaine, Jeremy, Jean Paul, Denis ...**

—Je voudrais dire à **Floriane Mermoud** combien de fois j'ai apprécié travailler avec elle et comment j'ai apprécié la qualité de transmission du témoin entre elle et moi. Merci pour avoir assisté à ma soutenance et constaté personnellement à quel niveau le témoin a été mené...., j'allais te dire "le film continue"....Ces remerciements vont aussi à l'endroit de **Fabrice Golfier** pour sa collaboration dans le cadre de ce travail.

—Je ne saurais oublier la contribution de nombreux stagiaires qui ont travaillé avec moi et qui m'ont aidé chacun en ce qui le concerne à arriver au bout de ce travail ; je pense à **Jean Baptiste M., Antoine L., Andrea, Daniela Z** etc....

—Je remercie le personnel administratif qui s'est succédé autour de cette équipe et qui a efficacement contribué à la réussite de ce travail. Vous avez su à tout moment garder la même ambiance et le même humour... Merci notamment à **Florence G., Isabelle C., Annie H., Véro N., Nadine F. Sylvie D.** et bien évidemment toutes les autres... Mes pensées vont aussi à l'endroit du personnel administratif de l'Université de Perpignan et de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmeaux.

—Je remercie tous les autres collègues de l'UR Biomasse Energie en particulier ceux qui ont pris de leur temps pour contribuer à la finalisation de ce travail ; j'en ai été agréablement marqué. Je pense à **Abigaïl F., Jean Michel C., François P., François B., Christian S., Sylvie M., Gilles V., Alain L., Marjorie D., Perrine B., Patrick R., Joël B., Alfredo N.** Coup de chapeau à **Abigaïl** qui a su apporter sa contribution lointaine, malgré la distance séparant le Costa-Rica et la France, merci une fois de plus.

—Merci du fond du cœur à **Marjorie** et **Leïla** pour l'organisation de mon pot de soutenance ; clin d'œil à **Alexandre** pour avoir su immortaliser toute la cérémonie...

—Je remercie tous les autres collègues pour ces grands moments agréables que nous avons passés ensemble. Je pense aux autres collègues thésards du CIRAD, notamment, **Huchard, Anthony, Yohan, Alexandre, Naoufel.** Je pense aux autres collègues avec qui nous avons passé d'agréables moments au coin café. Je pense à **Najate M., Sébastien P., Clara L., Nicolas L., Luc M., Christine B., Marie France T., Nadine A.** . Merci à Seb, mon coach de soirées... Je n'oublie pas l'ensemble des stagiaires avec qui j'ai passé d'agréables moments...

—Je remercie naturellement du fond du cœur tous mes amis, en occurrence **Ralph BOUAOUN, Thomas Nganya**, pour tout le soutien sans cesse qu'ils m'ont apporté et surtout pour l'honneur qu'ils m'ont fait en se déplaçant pour ma soutenance. A Ralph, "rassure toi mon ami, on y est et tout ira pour le mieux ...".

Pendant toutes ces années, ma famille a été sevrée et a dû consentir beaucoup d'efforts pour supporter mon absence et bien sûr continuer à me soutenir. Je lui tire un coup de chapeau et en particulier à ceux-là qui ne m'ont jamais lâché pendant les moments les plus difficiles.

—A **papa Jean**, je voudrai dire quelques mots : pour moi, voici enfin le document tant attendu, celui qui te revient de plein droit, toi, en tant qu'unique porte flambeau qui reste de ma famille actuellement ; c'est le signe de ma constance, de ma cohérence et de ma persévérance dans ce travail dont les échos ont commencé à te parvenir dès mes premières classes primaires... tu es mieux placé que quiconque pour le savoir. De plus, même si tu as parfois douté, tu peux enfin répondre fièrement à ceux qui n'ont cessé de t'interpeller, à juste titre, à mon sujet, comme tu l'as souvent révéler avec insistance. J'aimerais que tu transmettes à toutes ces personnes là, tous mes remerciements pour tout ce qu'ils ont pu faire pour moi à un moment donné... Maintenant, à toi d'utiliser ma modeste contribution et ce petit exemple pour donner la bonne direction au navire dont tu restes désormais le seul "commandant à bord"....

—**Maman Elise** et **Lucie**, vous avez su à merveille remplir vos devoirs de mamans. J'en suis reconnaissant, surtout pendant ces moments de grande difficulté. Au moment où je me sentais terrassé par ces sales épisodes de maladies, vous avez su être là pour m'encourager et chasser loin de moi ces petites intentions d'abandon qui commençaient à germer dans mon esprit. Toutes vos prières me sont toujours parvenues au bon moment. Dans ce registre, je n'oublie pas **Jean Robert** pour son soutien permanent, sa constance et sa cohérence depuis que je suis parti du Cameroun ; quel bel exemple d'amour véritable ! Merci au **petit Thierry** pour avoir su supporter mon absence ; tes larmes versées à chaque séparation à l'aéroport m'ont chaque fois fait penser au chagrin et à la peine que je te faisais vivre ; mais, comme un grand garçon, tu as su supporter. A **papa Berlin**, quoi de plus ? Tu y as toujours cru et tu t'es toujours rassuré que je sois sur le bon chemin ; les mots me manquent et tout ce que je peux te dire, c'est que tu peux continuer à compter sur moi....

—Tous les autres membres de ma famille ont su chacun en ce qui le concerne me porter à cœur. J'ai toujours pensé à vous partout où je me trouvais, sachant que vous aussi, vous pensiez à moi... **Pauline, Pierre, Michel, Edouard, Marie, Hélène, Mado, Gustave, Jeanine, Ignace**, Je ne saurai citer tous vos noms ici, mais sachez que je pense à vous tous à travers toutes ces lignes...

—A tous mes **petits-neveux** et **petites-nièces**, je dis merci encore, car vous avez su me toucher avec vos différents messages de soutien ; je pense à vous tous, sans exception... que ce document constitue pour vous un exemple de plus à suivre mais surtout à améliorer...

RESUME

La gazéification de la biomasse se positionne aujourd'hui comme une filière pertinente pour la production d'énergie de type électricité, gaz naturel de synthèse ou encore biocarburants. Les mécanismes mis en jeu dans ce procédé restent aujourd'hui encore mal connus. Dans les procédés à lit étagé, la zone de gazéification du résidu carboné conditionne significativement les rendements énergétiques et la qualité des gaz produits.

Cette thèse vise à améliorer la compréhension de cette zone réactionnelle afin d'optimiser la conception et le fonctionnement de ces réacteurs. La gazéification d'un charbon de plaquettes forestières a été caractérisée à l'échelle de la particule isolée, puis à l'échelle du lit fixe continu.

Nous avons mesuré les vitesses de gazéification de particules de différentes tailles et sous plusieurs atmosphères, au moyen d'un réacteur de type "macro-ATG". Entre 800 et 1000°C, l'épaisseur de la particule est la dimension caractéristique ; la réaction de gazéification est environ trois fois plus rapide en présence de vapeur d'eau qu'elle ne l'est avec du dioxyde de carbone. Les résultats de l'étude paramétrique, confrontés à ceux du modèle numérique, nous ont permis de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques des réactions chimiques.

En parallèle, notre modèle numérique a été affiné afin de prendre en compte l'évolution complexe de la réactivité du carbone avec le taux de conversion. Ainsi, la notion de "fonction de surface", relative aux sites actifs, a été introduite. Un nouveau modèle cinétique a été proposé pour répondre au cas d'une atmosphère mixte.

Par ailleurs, la gazéification d'un lit fixe continu a été étudiée expérimentalement au moyen d'un dispositif pilote original. Une injection de vapeur d'eau surchauffée a été mise en place, et une instrumentation fine a permis d'établir des profils de température, de concentration des espèces gazeuses, de conversion du charbon, de pression et de porosité du lit. Nous avons identifié les zones réactionnelles au sein du lit et déterminé l'importance relative des différentes réactions sur la conversion du carbone et la production du gaz de synthèse.

MOTS-CLES : gazéification, biomasse, charbon de bois, cinétique, transferts, surface réactive, lit fixe

Gasification of charcoal from forestry wood chips : single particle and continuous fixed bed

Jean Philippe TAGUTCHOU

ABSTRACT

Biomass gasification is considered today as a promising route for energy production, such as electricity, natural gas or synthetic biofuels. Mechanisms involved in such processes are very complex and need further understanding. In staged processes, the zone of gasification of carbon residue impacts significantly the energy efficiency and the quality of gas produced.

This thesis improves the understanding of this reaction zone in order to optimize the design and the operation of reactors. The gasification of char from forestry woodchips has been precisely characterised in the case of both a single particle and a continuous fixed bed.

We have measured the gasification kinetic of particles of different sizes and in various atmospheres using a "macro-ATG" type reactor. We noticed that between 800 and 1000 °C, the thickness of the particle is the characteristic dimension ; the reaction of gasification is about three times faster in the presence of steam than it is with carbon dioxide. The results of the parametric study confronted with those of our numerical model, enabled us to identify the intrinsic kinetic constants of chemical reactions.

In parallel, we modified our numerical model to take into account the complex evolution of carbon reactivity. Thus, we added the concept of "structural factor" relative to active sites. This allowed us to propose a new kinetic model in the case of a mixed atmosphere of CO₂ and H₂O.

Furthermore, we studied the gasification of a continuous fixed bed experimentally using an original reactor, the CFiBR (Continuous Fixed Bed Reactor). Superheated steam has been injected, and a more elaborated instrumentation enabled us to determine profiles of temperature, concentration of gaseous species, char conversion, pressure and porosity of the bed. We have identified reactions zones within the bed and determined the relative importance of different reactions on the conversion of carbon, the production of synthesis gas and energy consumption.

KEY WORDS : gasification, biomass, charcoal, kinetic, transfers, reactive area, fixed bed

TABLE DES MATIERES

RESUME	i
ABSTRACT	iii
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE, OBJECTIFS ET ENJEUX	5
I.1 INTRODUCTION : CONTEXTE, ENJEUX ET FILIERES DE VALORISATION.....	5
I.1.1 Contexte	5
I.1.2 Place de la gazéification dans les différentes filières de valorisation de la biomasse.....	5
I.1.3 Les enjeux de la gazéification	8
I.1.3.1 Enjeux environnementaux	8
I.1.3.2 Enjeux socio-économiques, géopolitiques et de développement durable	9
I.2 BIOMASSE : POTENTIEL ET RESSOURCES.....	10
I.2.1 Potentiel biomasse dans le monde.....	10
I.2.1.1 Biomasse forestière dans le monde	10
I.2.1.2 Les résidus agricoles et autres ressources.....	12
I.2.2 Composition physico-chimique de la biomasse	13
I.2.2.1 Constitution chimique élémentaire des matériaux végétaux	13
I.3 GAZEIFICATION	15
I.3.1 Les applications techniques de la gazéification	16
I.3.1.1 Electricité et chaleur (Cogénération).....	16
I.3.1.2 Gaz naturel de Synthèse (GNS).....	17
I.3.1.3 Biocarburant (bio-diesel, méthanol, Ethanol, DME).....	17
I.3.1.4 Production d'hydrogène	17
I.3.2 Description des mécanismes de la gazéification	18
I.3.2.1 Approche globale.....	18
I.3.2.2 Description détaillée.....	18
I.3.2.2.a/- Le séchage.....	18
I.3.2.2.b/- La pyrolyse	18
I.3.2.2.c/- Oxydation homogène des matières volatiles.....	19
I.3.2.2.d/- Craquage homogène des goudrons	19
I.3.2.2.e/- La gazéification ou oxydation hétérogène du char (au H ₂ O, CO ₂ , et O ₂).....	20
I.3.2.2.f/- Réaction homogène de shift (WGS –Water Gas Shift).....	20
I.3.3 Technologies de gazéification	21

I.3.3.1	Lit fixe	21
I.3.3.2	Lit fluidisé	23
I.3.3.3	Réacteurs à lit entraîné	24
I.3.4	Principaux constructeurs	25
I.3.5	Verrous technologiques.....	26
I.3.5.1	Approvisionnement et alimentation	26
I.3.5.2	Epuration des gaz	26
I.3.5.3	Rendement.....	27
I.3.5.4	Changement d'échelle.....	28
I.4	POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DE LA THESE	29
I.4.1	Enjeux industriels.....	29
I.4.2	Enjeux scientifiques	31
I.4.3	Positionnement de nos travaux.....	31

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS33

II.1	GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHAR : PHENOMENES DE TRANSPORT REACTIF EN MILIEU POREUX	33
II.1.1	Réactions chimiques et cinétique intrinsèque	36
II.1.1.1	Généralités.....	36
II.1.1.1.a/-	Quelques définitions	36
II.1.1.1.b/-	Phénomènes d'adsorption et de désorption.....	39
II.1.1.1.c/-	Expression de la constante de vitesse $r(T,p)$	40
II-1.1.1.c.i/-	Réactions d'ordre n	40
II-1.1.1.c.ii/-	Mécanismes de Langmuir-Hinshelwood (LH)	41
II.1.1.2	Gazéification à la vapeur d'eau	44
II.1.1.3	Gazéification au dioxyde de carbone.....	47
II.1.1.4	Oxydation à l'oxygène	48
II.1.1.5	Gazéification par un mélange de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau	50
II.1.2	Transferts thermiques et massiques en milieu poreux.....	52
II.1.2.1	Transferts externes de chaleur et de matière	53
II.1.2.1.a/-	Formulation théorique.....	53
II-1.2.1.a.i/-	Transferts externes de chaleur	53
II-1.2.1.a.ii/-	Transferts externes de matière	53
II.1.2.1.b/-	Calcul des coefficients de transport (chaleur et matière).....	54
II.1.2.2	Transferts internes de chaleur et de matière	55
II.1.2.2.a/-	Transferts internes de chaleur	55
II.1.2.2.b/-	Transferts internes de matière	57
II-1.2.2.b.i/-	Diffusion ordinaire ou visqueuse	59
II-1.2.2.b.ii/-	Mécanismes de diffusion de Knudsen	59
II.1.2.2.c/-	Autres modes de transport de chaleur et de matière	60
II.1.3	Structure morphologique.....	61
II.1.3.1	Description de la structure morphologique des particules de char	61
II.1.3.2	Profil de structure	64
II.2	PARAMETRES INFLUENÇANT LA REACTION DE GAZEIFICATION A L'ECHELLE D'UNE PARTICULE ISOLEE.....	68
II.2.1	Facteurs influençant la cinétique intrinsèque du char	69

II.2.1.1	La nature de la biomasse	69
II.2.1.2	La température.....	70
II.2.1.3	La nature de l'atmosphère réactive et les concentrations des espèces gazeuses.....	71
II.2.1.4	La pression totale.....	72
II.2.2	Facteurs influençant le profil de structure	73
II.2.2.1	Conditions de pyrolyse	73
II.2.2.1.a/-	Effet de la pression de pyrolyse	73
II.2.2.1.b/-	Effet de la vitesse de chauffe	74
II.2.2.1.c/-	Effet de la température finale.....	74
II.2.2.1.d/-	Effet du temps de séjour	75
II.2.2.2	Structure morphologique des particules	75
II.2.3	Facteurs influençant les phénomènes physiques de transport de chaleur et de matière	77
II.2.3.1	Structure morphologique des particules	77
II.2.3.2	Taille et forme des particules	77
II.2.3.2.a/-	Taille des particules	77
II.2.3.2.b/-	Forme de la particule	78
II.2.3.3	Vitesse d'écoulement autour de la particule	79
CONCLUSION.....		80

CHAPITRE III : GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE ISOLEE DE CHARBON DE BOIS.....81

III.1	INTRODUCTION	81
III.2	DESCRIPTION ET CARACTERISATION DU CHARBON DE BOIS.....	83
III.2.1	La matière première : plaquettes forestières de pin maritime	83
III.2.1.1	Le pin maritime	83
III.2.1.2	Caractérisation des plaquettes forestières de pin maritime.....	83
III.2.2	Production du charbon de bois	84
III.2.2.1	Le réacteur de pyrolyse	84
III.2.2.2	Conditions opératoires de production du char	85
III.2.3	Caractérisation des charbons.....	85
III.2.3.1	Analyse granulométrique et distribution de la taille des particules.....	85
III.2.3.1.a/-	Méthodologie d'échantillonnage.....	85
III.2.3.1.b/-	Distribution granulométrique.....	86
III.2.3.2	Caractérisation physico-chimique	87
III.2.3.2.a/-	Analyses immédiates et ultimes.....	87
III.2.3.2.b/-	Analyse des matières minérales	87
III.2.3.3	Caractérisation morphologique et structurale des particules de char	88
III.3	ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHAR.....	89
III.3.1	Dispositif expérimental	89
III.3.1.1	Description du réacteur.....	89
III.3.1.2	Préparation de l'échantillon.....	91
III.3.2	Procédure expérimentale	92
III.3.2.1	Conduite d'une expérience	92
III.3.2.2	Conditions opératoires.....	93
III.3.2.3	Programmation des expériences	94

III.3.3	Résultats	95
III.3.3.1	Expression des résultats de la macro-TG	95
III.3.3.2	Expériences préliminaires : allures des courbes et répétabilité des tests	95
III.3.3.3	Recherche d'une dimension caractéristique	96
III.3.3.3.a/-	Effet de la taille de la particule (plus grande dimension)	97
III.3.3.3.b/-	Effet de l'épaisseur de la particule (plus petite dimension)	97
III.3.3.4	Gazéification à la vapeur d'eau	98
III.3.3.4.a/-	Effet de la pression partielle ou de la concentration de vapeur d'eau	98
III.3.3.4.b/-	Effet de la température	99
III.3.3.5	Gazéification au CO ₂	100
III.3.3.5.a/-	Effet de la pression partielle du CO ₂ sur la gazéification du char	100
III.3.3.5.b/-	Effet de la température sur la gazéification au CO ₂	101
III.3.3.6	Oxydation à l'O ₂	101
III.3.3.7	Gazéification dans une atmosphère mixte H ₂ O + CO ₂	102
III.3.3.7.a/-	Comparaison entre la gazéification au CO ₂ et la gazéification au H ₂ O	102
III.3.3.7.b/-	Résultats expérimentaux dans une atmosphère mixte	103
III.3.3.7.c/-	Interprétation et discussions	105
III.3.3.7.d/-	Conclusion sur la compétition entre CO ₂ et H ₂ O sur les sites actifs	109
III.4	MODELISATION DE LA GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS	111
III.4.1	Modélisation de la gazéification d'une particule de char	111
III.4.1.1	Classification des modèles numériques	111
III.4.1.2	Considérations spatiales	112
III.4.2	Description du modèle utilisé	113
III.4.2.1	Hypothèses principales	113
III.4.2.2	Présentation et formulation mathématique	114
III.4.2.2.a/-	Modèle cinétique	115
III-4.2.2.a.i/-	Réactions hétérogènes	115
III-4.2.2.a.ii/-	Réactions homogènes	116
III.4.2.2.b/-	Modèle de l'évolution de la structure morphologique	116
III.4.2.2.c/-	Modèle de transfert de chaleur et de matière	117
III.4.3	Modifications et adaptation du modèle	119
III.4.3.1	Géométrie de la particule et transferts externes	119
III.4.3.2	Transferts internes et coefficients effectifs	120
III.4.3.3	Evolution de la structure morphologique du char : fonction de surface	121
III.4.4	Résolution numérique du problème	122
III.4.4.1	Méthode numérique générale	122
III.4.5	Validation du modèle numérique	125
III.4.5.1	Methodologie de validation	125
III.4.5.1.a/-	Estimation de la fonction de structure	125
III.4.5.1.b/-	Développement d'un modèle cinétique de gazéification dans un mélange H ₂ O + CO ₂	127
III.4.5.1.c/-	Procédure de calage des paramètres cinétiques et des facteurs de forme pour les transferts	129
III.4.5.2	Présentation des résultats	131
III.4.5.2.a/-	Gazéification à la vapeur d'eau	131

III.4.5.2.b/-	Oxydation à l'oxygène.....	133
III.4.5.2.c/-	Gazéification au dioxyde de carbone.....	133
III.4.5.2.d/-	Gazéification en atmosphère mixte (CO ₂ +H ₂ O).....	135
III.4.6	Exploitation du modèle	136
CONCLUSION.....		139

CHAPITRE IV : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION D'UN LIT DE CHARBON DE BOIS141

IV.1	INTRODUCTION	141
IV.2	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	145
IV.2.1	Description générale.....	145
IV.2.2	Atmosphère réactive.....	148
IV.2.2.1	Chambre de combustion.....	148
IV.2.2.2	Générateur de vapeur.....	148
IV.2.3	Le lit fixe continu de charbon	151
IV.2.3.1	Dispositif d'alimentation en char	151
IV.2.3.2	Hauteur du lit.....	152
IV.2.3.3	Dispositif de décendrage	152
IV.2.4	Instrumentation / métrologie	153
IV.2.4.1	Température.....	153
IV.2.4.2	Pression	153
IV.2.4.3	Composition des gaz.....	153
IV.2.4.4	Caractérisation du résidu solide.....	154
IV.2.5	Conditions opératoires (paramètres d'étude).....	155
IV.2.5.1	Nature de la biomasse et conditions de pyrolyse.....	155
IV.2.5.2	Débit de charbon.....	155
IV.2.5.3	Atmosphère réactive.....	155
IV.2.5.4	Temps de séjour du char dans le réacteur.....	157
IV.3	METHODE DE DIAGNOSTIC DE LA GAZEIFICATION	158
IV.3.1	Mesure du taux de conversion.....	158
IV.3.1.1	Méthode directe.....	158
IV.3.1.2	Méthode indirecte.....	158
IV.3.2	Mesure des concentrations des gaz	159
IV.3.2.1	Echantillonnage des gaz	159
IV.3.2.2	Analyse des gaz incondensables.....	160
IV.3.2.3	Analyse des condensats	160
IV.3.2.4	Problème d'échantillonnage lié à l'évaporation de l'isopropanol.....	161
IV.4	DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE	163
IV.4.1	Procédure expérimentale.....	163
IV.4.1.1	Vérifications préliminaires	163
IV.4.1.2	Expérience de gazéification.....	164
IV.4.1.3	Collecte de données et analyse post-expérience.....	165
IV.4.2	Etablissement d'un régime permanent.....	166
IV.4.2.1	Les différentes phases d'une expérience de gazéification	166
IV.4.2.2	Contrôle du niveau du lit	166

IV.5	RESULTATS EXPERIMENTAUX : CAS DE REFERENCE	168
IV.5.1	Evolution des indicateurs de mesure dans le temps	168
IV.5.1.1	Température.....	168
IV.5.1.2	Taux de conversion, débits et densité des résidus de décentrage	168
IV.5.1.3	Composition des gaz.....	169
IV.5.2	Validation de l'expérience : bilans globaux.....	171
IV.5.2.1	Bilan de matière.....	171
IV.5.2.2	Bilan d'énergie.....	172
IV.5.3	Evolution des grandeurs physiques le long du réacteur	175
IV.5.3.1	Profil de température	175
IV.5.3.2	Profil des compositions des gaz	176
IV.5.3.3	Profil du taux de conversion du char.....	178
IV.5.3.4	Profil de pression.....	179
IV.5.4	Estimation du temps de séjour du char dans le réacteur.....	180
IV.5.5	Contribution des différentes réactions mises en jeu.....	182
IV.6	RESULTATS EXPERIMENTAUX : VARIATION DES PARAMETRES	185
IV.6.1	La concentration de vapeur d'eau.....	185
IV.6.2	Ratio vapeur/carbone (H ₂ O/C).....	187
	CONCLUSION.....	188
	CONCLUSION GENERALE.....	191
	NOMENCLATURE	195
	REFEFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	I
	ANNEXES	XVII
	Annexe 1 : Description détaillée de la résolution des différentes équations du modèle particule	XVII
	Annexe 2 : Réseau d'approvisionnement en gaz réactif du réacteur CFiBR	XX
	Annexe 3 : Capacités calorifiques à pression constante des composés gazeux en fonction de la température	XXI

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 : Différentes filières de valorisation énergétique de la biomasse</i>	7
<i>Figure 2 : Superficies forestières dans le monde en 2005</i>	10
<i>Figure 3 : Répartition des différentes essences de la forêt française [5]</i>	11
<i>Figure 4 : Représentation schématique de la cellulose</i>	13
<i>Figure 5 : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes</i>	13
<i>Figure 6 : Structures des molécules d'hémicellulose [8]</i>	13
<i>Figure 7 : Structure et interconnexions des différents polymères de la cellule végétale [8].</i>	14
<i>Figure 8 : Représentation schématique d'une molécule de lignine [8]</i>	14
<i>Figure 9 : Vue globale simplifiée des différents mécanismes mis en jeux dans le procédé de gazéification</i>	15
<i>Figure 10 : Principe d'un gazéifieur à contre-courant</i>	22
<i>Figure 11 : Principe d'un gazéifieur à co-courant</i>	22
<i>Figure 12 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé dense</i>	23
<i>Figure 13 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé circulant (type Forster Wheeler)</i>	23
<i>Figure 14 : Schéma de conception d'une installation de gazéification étagée identifiant notre zone d'étude [37]</i>	30
<i>Figure 15 : Mécanismes mis en jeu dans le processus de gazéification d'une particule de char</i>	34
<i>Figure 16 : Les différents régimes de cinétique hétérogène [40]</i>	35
<i>Figure 17 : Illustration de l'interface gaz-solide et du recouvrement moléculaire d'une surface [77]</i>	41
<i>Figure 18 : Illustration des gradients radiaux de température et de concentration de réactif dans une particule pendant la gazéification</i>	52
<i>Figure 19 : effet de la taille des pores sur le régime de diffusion dans un milieu poreux [153]</i>	58
<i>Figure 20 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon</i>	61
<i>Figure 21 : Modèle de la structure poreuse d'une particule de char : illustration des transferts longitudinal et transversal [146]</i>	62
<i>Figure 22 : Représentation des modèles de "fonction de structure" rencontrés dans la littérature suivant les natures de matière première et de réactifs considérés</i>	67
<i>Figure 23 : Influence de l'essence de biomasse, de l'atmosphère de réaction et de la pression sur la réactivité du char pendant le procédé de gazéification [170]</i>	69
<i>Figure 24 : Illustration de la structure d'un char de charbon minéral (a) et celle d'un char issu de la biomasse (b).</i>	76
<i>Figure 25 : Particule de plaquette de pin maritime avant pyrolyse</i>	83
<i>Figure 26 : Schéma du réacteur à vis de pyrolyse (PYROTAR)</i>	84
<i>Figure 27 : Illustration de l'échantillonnage par la méthode de cantonnement conique</i>	86
<i>Figure 28 : Distribution de taille et d'épaisseur des particules de charbon</i>	86
<i>Figure 29 : Principe du dispositif de "macro-TG" utilisé pour la gazéification de particule de char</i>	89
<i>Figure 30 : Dispositif expérimental "macro-TG"</i>	90
<i>Figure 31 : Mesure de l'épaisseur de la particule de char à l'aide du pied à coulisse</i>	91
<i>Figure 32 : Panier tressé en fil de nickel muni d'un lest en céramique</i>	91
<i>Figure 33 : Courbe de perte de masse enregistrée lors d'un test d'ATG</i>	92

<i>Figure 34 : Résultat de trois séries de tests de répétabilité de trois expériences différentes</i>	96
<i>Figure 35 : Influence de la taille des particules</i>	97
<i>Figure 36 : Dimension caractéristique et influence de l'épaisseur de la particule</i>	97
<i>Figure 37 : Influence de la pression partielle de la vapeur d'eau</i>	99
<i>Figure 38 : Influence de la température sur la gazéification à la vapeur d'eau</i>	99
<i>Figure 39 : Influence de la pression partielle du dioxyde de carbone</i>	100
<i>Figure 40 : Effet de la température sur la gazéification au dioxyde de carbone</i>	101
<i>Figure 41 : Influence de la pression partielle de l'oxygène</i>	102
<i>Figure 42 : Evolution de la conversion du char au H₂O et au CO₂</i>	103
<i>Figure 43 : Atmosphère mixte : effet du CO₂ sur la gazéification au H₂O</i>	104
<i>Figure 44 : Comparaison de la réactivité apparente du char à différents taux de conversion dans 3 atmosphères différentes</i>	105
<i>Figure 45 : Géométrie des molécules d'eau et de dioxyde de carbone</i>	107
<i>Figure 46 : Résultats obtenus par Roberts et Harris en 2007 sur 2 types de char minéraux différents [110].</i>	110
<i>Figure 47 : Représentation schématique de la particule de char</i>	113
<i>Figure 48 : Modèle de maillage 1-D de la particule</i>	114
<i>Figure 49: Représentation de la particule non sphérique</i>	119
<i>Figure 50 : Organigramme de l'algorithme de résolution</i>	124
<i>Figure 51 : Exemple de représentation de la fonction de structure pour le cas des particules de 1,5 mm et 5,5 mm dans une atmosphère réactive de H₂O</i>	126
<i>Figure 52 : Représentation des différentes fonctions de structures obtenue pour différentes atmosphères</i>	126
<i>Figure 53: Influence de la dimension caractéristique</i>	132
<i>Figure 54: Influence de la concentration de vapeur d'eau</i>	132
<i>Figure 55: Influence de la température</i>	132
<i>Figure 56: Influence de la concentration d'Oxygène</i>	133
<i>Figure 57 : Influence de la concentration de CO₂</i>	134
<i>Figure 58 : Influence de la température</i>	134
<i>Figure 59 : Validation du modèle en atmosphère mixte : influence du CO₂ sur la gazéification en présence de 20%H₂O</i>	135
<i>Figure 60 : Champs de température dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au H₂O (20%) et au CO₂ (20%) à 900°C</i>	136
<i>Figure 61 : Pression partielle des réactifs dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au H₂O, puis au CO₂</i>	137
<i>Figure 62 : Champs de température et de pression partielle de H₂O dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au mélange H₂O + CO₂</i>	138
<i>Figure 63 : Gradients longitudinaux de température et de concentration de réactif dans un lit fixe de char pendant la gazéification</i>	141
<i>Figure 64 : Schéma de principe du réacteur CFiBR</i>	146
<i>Figure 65 : Vue d'ensemble du réacteur CFiBR</i>	147
<i>Figure 66 : Disposition des brûleurs dans la chambre de combustion</i>	147
<i>Figure 67 : Générateur de vapeur</i>	150
<i>Figure 68 : Vue de face du convoyeur à bande</i>	151

<i>Figure 69 : Système de décentrage avec la sole en position haute (a) ou basse (b)</i>	152
<i>Figure 70 : Dispositif de collecte des résidus solides</i>	154
<i>Figure 71 : Charbon de bois utilisé</i>	155
<i>Figure 72 : Schéma de principe de la ligne d'échantillonnage des gaz</i>	159
<i>Figure 73 : Vue de face de la ligne d'échantillonnage pendant les analyses.</i>	162
<i>Figure 74 : Différentes phases de déroulement d'une expérience de gazéification (réacteur CFiBR)</i>	166
<i>Figure 75 : Illustration du contrôle du niveau du lit par les variations des profils de température</i>	167
<i>Figure 76 : Comparaison des deux méthodes de mesure du taux de conversion ($[H_2O]=30\%$ et débit de char =28 g/min)</i>	168
<i>Figure 77 : Evolution du taux de conversion, du débit de décentrage et de la densité des cendres au cours du temps ($[H_2O]=30\%$ et débit de char =28 g/min)</i>	169
<i>Figure 78 : Bilan massique du lit de gazéification</i>	171
<i>Figure 79 : Bilan énergétique du lit de gazéification</i>	174
<i>Figure 80 : Profils de température et de perte de charge dans le réacteur</i>	176
<i>Figure 81 : Profil longitudinal de la fraction molaire et de débit molaire (mol/min) des gaz dans le réacteur (en régime stabilisé)</i>	177
<i>Figure 82 : Profil du taux de conversion et de densité dans le lit ($30\%H_2O$; $H_2O/C=1,5$)</i>	178
<i>Figure 83 : Illustration de l'évolution d'une particule de char au sein du lit dans le réacteur</i>	180
<i>Figure 84 : Contribution des différentes réactions mises en jeu dans la consommation des réactifs (A) et la génération des produits gazeux (B)</i>	184
<i>Figure 85 : Influence de la concentration de vapeur d'eau sur les débits molaires des espèces gazeuses</i>	185
<i>Figure 86 : Influence du ratio vapeur d'eau-carbone (H_2O/C) sur la production des gaz à 30% de H_2O</i>	187
<i>Figure 87 : Réseau d'approvisionnement en gaz de l'installation de gazéification (CFiBR)</i>	XX

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Production des produits forestiers dans le monde [5]</i>	10
<i>Tableau 2 : Description de la forêt française [5]</i>	11
<i>Tableau 3 : Composition chimique de quelques essences et résidus agricoles [9].</i>	14
<i>Tableau 4 : Quelques constructeurs d'installations de gazéification dans le monde</i>	25
<i>Tableau 5 : Valeurs limites des polluants dans les gaz en fonction des applications</i>	27
<i>Tableau 6: Schémas réactionnels et paramètres cinétiques proposés par différents auteurs pour la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (adapté, modifié et complété à partir des travaux de Mermoud [2]).</i>	46
<i>Tableau 7 : Paramètres cinétiques utilisés dans le modèle CBK/E [45]</i>	50
<i>Tableau 8 : Quelques modèles de profils de structure rencontrés dans la littérature</i>	65
<i>Tableau 9 : Analyses immédiate et ultime des plaquettes forestières (% massique)</i>	84
<i>Tableau 10 : Résultats de l'analyse immédiate et ultime du charbon de pin maritime (% massique)</i>	87
<i>Tableau 11 : Composition des matières minérales (Analyse ICP)</i>	87
<i>Tableau 12 : Propriétés morphologiques des particules de char</i>	88
<i>Tableau 13 : Répartition des classes de taille et d'épaisseur des particules de char</i>	91
<i>Tableau 14 : Récapitulatif des conditions opératoires des expériences effectuées.</i>	94
<i>Tableau 15 : Fonctions de structure obtenues pour différents réactifs.</i>	126
<i>Tableau 16: Paramètres cinétiques utilisés</i>	131
<i>Tableau 17 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction de combustion</i>	133
<i>Tableau 18 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction de Boudouard</i>	134
<i>Tableau 19 : Paramètres opératoires de la gazéification dans les conditions de référence</i>	156
<i>Tableau 20 : Composition des gaz produits à la sortie du réacteur</i>	170
<i>Tableau 21 : Bilans molaires comparatifs théoriques et expérimentaux</i>	182
<i>Tableau 22: Capacités Calorifiques à pressions constante des gaz en fonction de la température</i>	XXI

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation de la demande énergétique mondiale est inévitable, notamment en raison de la croissance démographique et industrielle des pays en voie de développement. Ainsi, l'office des statistiques énergétiques du gouvernement américain estime que la demande énergétique mondiale devrait croître d'environ 50% entre 2005 et 2030 [1], soit 19% pour les pays de l'OCDE et 81% pour les autres pays. Par ailleurs, les ressources en énergies fossiles ne sont pas inépuisables. Les progrès technologiques ont permis et permettront encore de repousser les limites des réserves. Mais l'horizon d'un plafonnement de la production du pétrole, puis sa raréfaction, doivent cependant être pris en compte. De plus, aucune politique économique et énergétique ne peut aujourd'hui ignorer la question du changement climatique liée en partie aux émissions de gaz à effet de serre. Même si la prise de conscience de ce phénomène peut sembler lente au regard des enjeux pour la planète, elle est néanmoins réelle et s'intègre de plus en plus dans le paysage énergétique mondial.

Face à ces constats, le recours à des sources d'énergie à la fois renouvelables et moins agressives pour l'environnement que les sources fossiles s'avère incontournable pour permettre un développement énergétique durable pour les générations futures. La biomasse est susceptible de répondre à cette problématique d'approvisionnement en énergie, en raison de son fort potentiel lié notamment à la diversité de ses sources de production : la forêt, les industries du bois, l'agriculture, les plantations énergétiques, les résidus agricoles ou d'exploitations forestière. Toutefois, cette alternative de production d'énergie reste aujourd'hui conditionnée par l'émergence de solutions technologiques permettant de transformer cette biomasse en une énergie finale telle que l'électricité, la chaleur ou les carburants.

Les procédés de gazéification sont susceptibles de réaliser cette transformation de manière efficace. En effet, aujourd'hui des installations commerciales de cogénération existent et demain cette technologie devrait permettre de produire à l'échelle industrielle des biocarburants dits de deuxième génération, parce qu'issus de la lignocellulose plutôt que du sucre, de l'amidon ou de l'huile végétale. La gazéification est une transformation thermochimique produisant un gaz combustible composé principalement d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce gaz est ensuite converti en électricité à partir d'un moteur / turbine à combustion ou en biocarburant par l'intermédiaire d'un réacteur de synthèse.

De manière simplifiée, les procédés pourraient se classer en trois grands types en raison de contraintes technologiques et économiques :

- les réacteurs à lit fixe, pour des applications de petites puissances (quelques MWe maximum) ;
- les réacteurs à lit fluidisé, pour les installations de moyennes puissances (quelques dizaines de MWe maximum) ;

- les réacteurs à lit entraîné, développés aujourd'hui pour des applications biocarburants, c'est-à-dire à très grande échelle uniquement.

Depuis plusieurs années, l'unité de recherche Biomasse énergie du CIRAD, l'école des Mines d'Albi-Carmaux et leurs partenaires mènent des activités de recherche sur les procédés de gazéification étagée, une variante de ceux à lit fixe. L'objectif industriel est l'aide à la conception de nouveaux réacteurs, plus efficaces en termes de qualité de gaz et de conversion du solide, et permettant d'atteindre des niveaux de puissance plus élevés. La réalisation de cet objectif reste freinée par des verrous scientifiques et technologiques ; en effet, scientifiquement, les mécanismes de gazéification sont encore mal connus.

Dans ce contexte, cette thèse vise à comprendre spécifiquement l'étape de gazéification du lit fixe continu de charbon issu de la pyrolyse de plaquettes forestières (pin maritime). Dans un premier temps, les travaux ont été menés à l'échelle d'une seule particule afin de valider les modèles cinétiques des réactions chimiques et de déterminer les constantes cinétiques intrinsèques. Dans un deuxième temps, la gazéification des particules de charbon dans un lit fixe continu a été caractérisée et discutée dans le but d'aider à la conception d'un modèle de réacteur.

Dans une thèse précédente [2], soutenue le 02 juin 2006, Floriane Mermoud avait développé une méthodologie d'étude de la gazéification d'une particule sphérique de bois, basée sur des expérimentations et un modèle numérique. Par ailleurs, elle avait conçu et mis au point un réacteur original pour l'étude de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux ainsi entrepris.

A l'échelle de la particule, nous avons appliqué la méthodologie à des particules réelles (non sphériques), de types plaquettes industrielles, et étudié leur gazéification dans plusieurs atmosphères : H_2O , CO_2 , O_2 , H_2O/CO_2 . Le modèle numérique a été affiné par l'introduction des fonctions de surface et la prise en compte de la compétition entre les réactifs au niveau de l'adsorption sur les sites actifs.

A l'échelle du lit du réacteur pilote du CIRAD, nous avons atteint un régime de fonctionnement permanent avec un taux de conversion du charbon élevé. La caractérisation complète du lit de charbon pendant sa gazéification a été réalisée par l'établissement des profils de température, de concentration des espèces gazeuses, de conversion du charbon, de porosité du lit. Nous avons ainsi pu identifier les zones réactionnelles au sein du lit, et déterminer l'importance relative des différentes réactions sur la conversion du carbone et la production de gaz.

Les travaux exposés dans ce manuscrit sont subdivisés en quatre parties principales :

↳ **Le Chapitre I** présente le contexte général et les enjeux environnementaux, géopolitique et de développement durable liés aux bioénergies. Ensuite, la disponibilité de biomasse aux échelles planétaire et nationale est évaluée, sa constitution physico-chimique détaillée. Enfin, la technologie de gazéification est décrite. Les phénomènes mis en jeu, les applications, les différents procédés, les verrous technologiques ainsi que les principaux acteurs industriels sont présentés. Ce chapitre se termine par la présentation des objectifs globaux de la recherche dans ce domaine et le positionnement scientifique de nos travaux.

↳ **Le chapitre II** est consacré à une analyse bibliographique des différents phénomènes mis en jeu au cours de la gazéification d'une particule de charbon. Les mécanismes chimiques des réactions hétérogènes sont présentés avec un accent sur les phénomènes d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood. Le concept de sites actifs est présenté. Il permet de mettre en exergue l'importance d'une fonction de surface prenant en compte l'évolution au cours de la conversion de la surface réactive. Les phénomènes de transfert de chaleur et de matière au sein de la matrice poreuse de la particule sont décrits. Pour terminer, une revue bibliographique de l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de gazéification du charbon est présentée.

↳ **Le chapitre III** présente l'étude de la gazéification d'une particule isolée de charbon issu de plaquettes forestières.

Dans une première partie, l'étude expérimentale sur un dispositif de type "*macro-ATG*" est présentée. Nous décrivons tout d'abord une série d'expériences qui ont permis la détermination de la dimension caractéristique des particules. Ensuite, une étude paramétrique complète est proposée. Et finalement, une attention particulière est portée à la gazéification en atmosphère mixte - H₂O et CO₂ - et à la compétition entre les réactifs.

Dans une deuxième partie, le modèle numérique établi dans la thèse de Floriane Mermoud [2] est décrit, et les modifications spécifiques à notre étude sont présentées. Ensuite, la validation de ce modèle - qui s'appuie sur la détermination des fonctions de surface et des paramètres cinétiques intrinsèques - est détaillée. Un nouveau modèle cinétique est proposé dans le cas d'une atmosphère mixte ; il permet la prise en compte de la compétition entre le CO₂ et H₂O pendant la gazéification.

↳ **Le Chapitre IV** est consacré à l'étude expérimentale à l'échelle du lit au sein du réacteur à lit fixe continu situé au CIRAD de Montpellier. Dans un premier temps, l'outil expérimental est décrit ainsi que les améliorations qui ont été apportées dans le cadre de cette thèse. Ensuite son fonctionnement et ses conditions opératoires sont détaillés. L'établissement de bilans thermique et massique est présenté. Et finalement, une étude expérimentale permettant la caractérisation complète d'un lit fixe de char est réalisée et discutée.

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE, OBJECTIFS ET ENJEUX

I.1 INTRODUCTION : CONTEXTE, ENJEUX ET FILIERES DE VALORISATION

I.1.1 Contexte

La biomasse est aujourd'hui considérée comme une source d'énergie alternative au pétrole. Elle a toujours été présentée avec des atouts sur les plans environnementaux et de développement durable. Mais depuis peu de temps, les récentes crises alimentaires mondiales sont venues remettre en question tous ces avantages. Au delà de la difficulté liée à la disponibilité des ressources pouvant subvenir aux besoins énergétiques croissants, un réel problème de compétitivité de l'exploitation des ressources en biomasse et celles dédiées au grenier alimentaire mondial se pose avec acuité. Dans cette grande problématique, il convient de noter que ce sont les filières de valorisation dites de première génération qui sont les plus incriminées. En effet, ces filières sont plus menaçantes vis-à-vis de la sécurité alimentaire puisqu'elles utilisent les terres et les produits agricoles au détriment de l'alimentation (cane à sucre, céréales, colza, tournesol, palmier à huile, manioc, betterave, etc.). En revanche, les filières à l'origine de la production des biocarburants dits de seconde génération utilisent entièrement la matière lignocellulosique (non alimentaire) et les résidus agricoles.

Dans cette problématique, une interrogation subsiste : *quelle sera la place de la biomasse énergie ?* Nous nous proposons d'apporter quelques éléments de réponse dans les paragraphes suivants.

I.1.2 Place de la gazéification dans les différentes filières de valorisation de la biomasse

La valorisation énergétique de la biomasse peut se faire à partir de deux voies principales - biochimiques et thermochimiques - comme le montre la *Figure 1*. L'énergie finale est obtenue selon la voie choisie sous forme d'électricité (PAC –piles à combustible-, MAG –moteur à gaz-, TAG –turbine à gaz-, MCI –moteur à combustion interne-), de gaz naturel (méthane) ou de carburants pour le transport (éthanol, méthanol, EMHV –Ester méthylique d'huile végétale-).

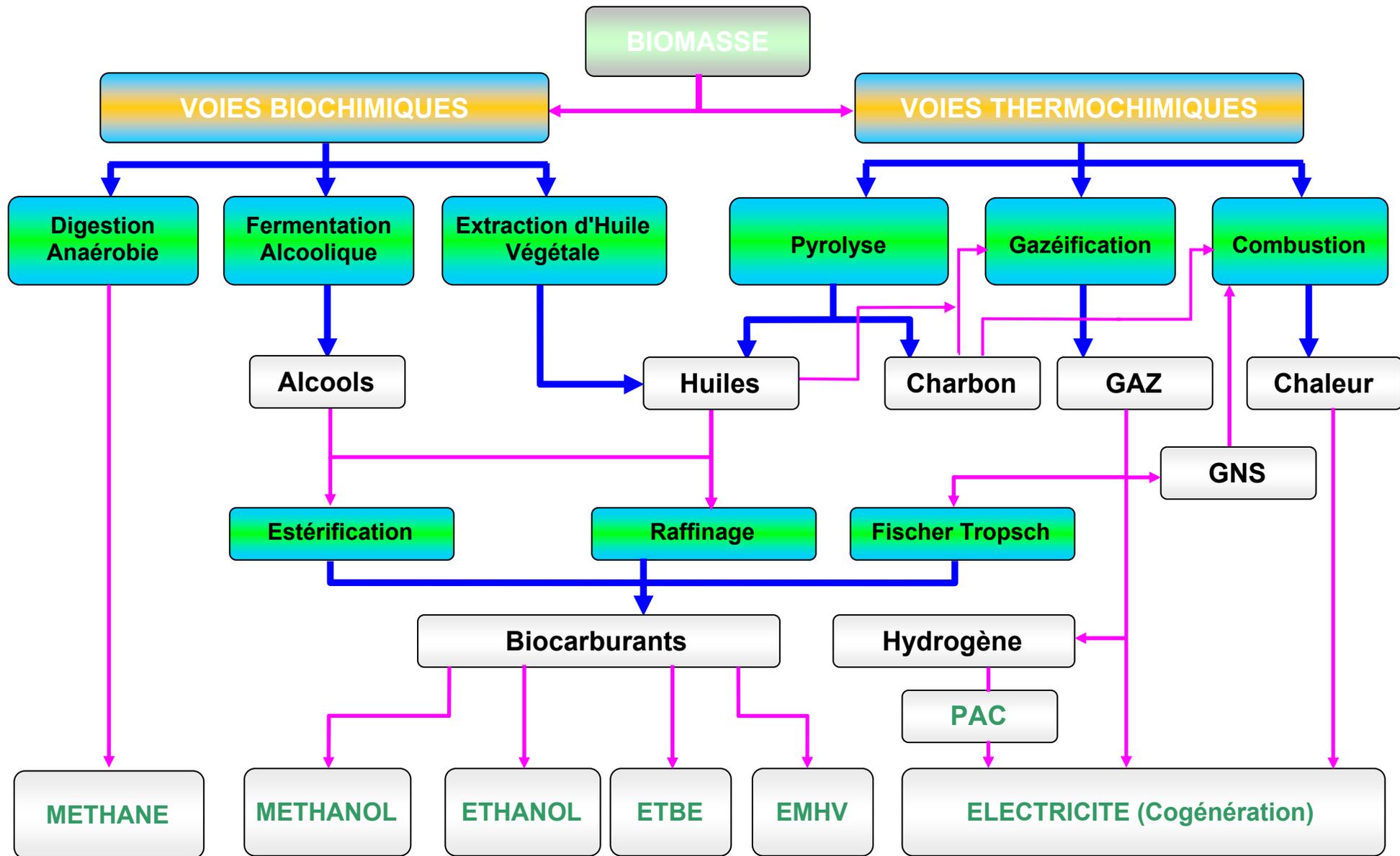
Les voies biochimiques utilisent généralement les produits de cultures oléagineuses (palmier à huile, coprah, colza, tournesol, arachide, soja, coton), céréalières (maïs, sorgho, blé) ou sucrières (cane à sucre, betterave) et produisent actuellement les biocarburants dits de première génération. Cependant, une filière de cette voie émerge aujourd'hui avec beaucoup d'espoir (éthanol cellulosique) pour la production de carburants de seconde

génération. Pour plus de détails sur les procédés biochimiques, le lecteur pourra se référer aux publications de Bridgewater ou de Saxena et al [3, 4].

Rappelons que *les biocarburants de première génération* sont ceux issus des filières qui utilisent seulement une partie de la plante (huiles, grains, tubercules, extraits) par ailleurs sollicitée pour l'alimentation ; en revanche, *les biocarburants de seconde génération* sont ceux issus des filières qui utilisent la plante toute entière (de la racine aux feuilles), ce qui les rend moins concurrentiels vis-à-vis des produits alimentaires.

Nous nous intéressons ici à la voie thermochimique et plus particulièrement au procédé de gazéification. Sans aucune ambiguïté, les biocarburants générés par ces filières thermochimiques sont ceux de seconde génération.

La gazéification permet la production d'un gaz de synthèse à partir d'un matériau carboné. Le gaz produit dit "*gaz de synthèse*" ($\text{CO}+\text{H}_2$) dispose de plusieurs voies d'application, comprenant entre autres la production de la chaleur, d'électricité, la synthèse de carburants liquides pour le transport ou de produits chimiques.



EMHV : Ether Méthylique d'Huile Végétale
 ETBE : Ethyl Tertio Butyl Ether
 GNS : Gaz Naturel de Synthèse
 PAC : Pile à Combustible

Figure 1 : Différentes filières de valorisation énergétique de la biomasse

I.1.3 Les enjeux de la gazéification

La gazéification est un procédé de plus de deux siècles d'âge, qui utilisait à l'origine du charbon minéral comme matière première. Mais aujourd'hui, et à la faveur des différentes crises pétrolières et des contraintes environnementales, il y a un regain d'intérêt pour l'utilisation de la biomasse dans les réacteurs de gazéification. Les enjeux de ce procédé sont liés à ceux de la biomasse-énergie.

I.1.3.1 Enjeux environnementaux

Sur le plan environnemental, les enjeux de la gazéification sont liés aux engagements de la communauté internationale vis-à-vis du changement climatique. En effet, depuis le début des années 70, la communauté internationale a commencé à prendre conscience des pressions diverses exercées sur l'environnement et des risques liés au changement climatique. C'est ainsi qu'on a assisté tour à tour à la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement (CNUEN) à Stockholm en 1972, le sommet de la Terre de Rio de Janeiro en 1992. Avec la prise de conscience de l'augmentation des gaz à effet de serre (GES), les Etats se sont notamment entendus sur la Convention Cadre sur les Changements Climatiques dans laquelle la plupart des pays les plus riches ont pris l'engagement de contrôler leurs émissions de gaz à effet de serre. C'est ainsi qu'en 1997, le protocole de Kyoto est venu traduire cette volonté en engagements quantitatifs, les pays signataires ayant accepté de réduire leurs émissions de GES de 5,2% par rapport à leur niveau de 1990 à l'horizon 2008-2012. Après plusieurs années de tractation sur la ratification de ce protocole, les Etats-Unis ont décidé de se retirer de cet accord en 2001. Après la ratification de la Russie, ce protocole est finalement rentré en vigueur le 16 février 2005.

La biomasse apparaît comme une opportunité pour les Etats de pouvoir réduire leurs émissions des gaz à effet de serre. Ceci constitue un grand enjeu dans la mesure où les mécanismes de flexibilité et les mesures incitatives du protocole de Kyoto favorisent l'émergence de nouvelles technologies de production d'énergie par les sources renouvelables, et donc la gazéification de la biomasse.

Ainsi, au niveau mondial, il existe des mécanismes de flexibilité pouvant favoriser le développement des technologies de gazéification, parmi lesquels :

- la mise sur le marché boursier des "*quotas d'émissions*", permettant de vendre ou d'acheter des droits à émettre entre pays industrialisés.
- Les « *permis d'émissions négociables* » (PEN) qui autorisent les pays qui ont ratifié le protocole de Kyoto à convertir la partie non utilisée de leurs droits d'émissions en permis d'émissions négociables et à la vendre à des pays ayant dépassé leurs niveaux d'émissions.
- Les *mécanismes de développement propre* (MDP) qui favorisent dans les pays du Sud le financement par le secteur privé ou public du Nord (recevant en retour des

crédits d'émissions) des projets de développement pouvant contribuer à la réduction des émissions des GES (gaz à effet de serre).

- La « *mise en œuvre conjointe* » (MOC), qui permet aux pays développés d'investir dans d'autres pays développés, notamment des pays à économie en transition de l'Europe Centrale et de l'Europe de l'Est, et d'obtenir en retour des quotas d'émissions de carbone qu'ils peuvent utiliser pour respecter leurs engagements en matière de réduction des émissions.

Au niveau de l'UE, une autre mesure incitative adoptée concerne la mise à disposition des autorités décentralisées d'un document de référence des *Meilleures Technologies Disponibles (BREFs)*. C'est un document rassemblant toutes les technologies de production d'énergie sélectionnées suivant leur caractère innovant et respectueux de l'environnement. C'est sur la base de ce document que les autorités décentralisées doivent délivrer les autorisations d'installation et de permis d'émissions des polluants dans l'environnement.

Au regard de tout cet arsenal de mesures, on peut dire que la technique de gazéification de la biomasse dispose d'atouts considérables sur le plan environnemental.

1.1.3.2 Enjeux socio-économiques, géopolitiques et de développement durable

Le concept de développement durable consiste à concilier le développement économique et social, la protection de l'environnement et la conservation des ressources naturelles. Celui-ci se consolide par l'accès à une énergie propre et sobre. Dans ce cadre, la valorisation de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante par rapport aux combustibles fossiles, tant pour produire de l'énergie que des carburants.

Des arguments existent pour encourager l'utilisation des biocarburants de première génération comme facteur de développement pour les zones rurales dans les pays du sud. Toutefois, ils sont présentés par plusieurs experts comme étant à l'origine de l'actuelle crise alimentaire mondiale.

En revanche, les procédés thermochimiques comme la gazéification qui peuvent utiliser la matière végétale issue de la plante toute entière, sont moins menaçants pour la sécurité alimentaire. Au-delà de cet avantage, la technologie de gazéification permet de générer des biocarburants avec un rendement de production plus élevé.

Par ailleurs, les technologies de valorisation énergétique de la biomasse en général et la gazéification sont susceptibles d'apporter une réponse à la crise de l'emploi. En effet plusieurs experts estiment que les taux de création d'emploi pour ces nouvelles technologies sont importants.

I.2 BIOMASSE : POTENTIEL ET RESSOURCES

I.2.1 Potentiel biomasse dans le monde

I.2.1.1 Biomasse forestière dans le monde

La *Figure 2* présente un aperçu de la répartition mondiale des superficies forestières dans le monde en 2005. Selon la FAO, l'ensemble des forêts mondiales couvre une superficie de 3943 millions d'hectares dont 21% en Amérique du Sud, 20% en Asie et l'Océanie, 20% en ex-URSS, 18% en Amérique du Nord et Central, 16% en Afrique et 5% en Europe [5].

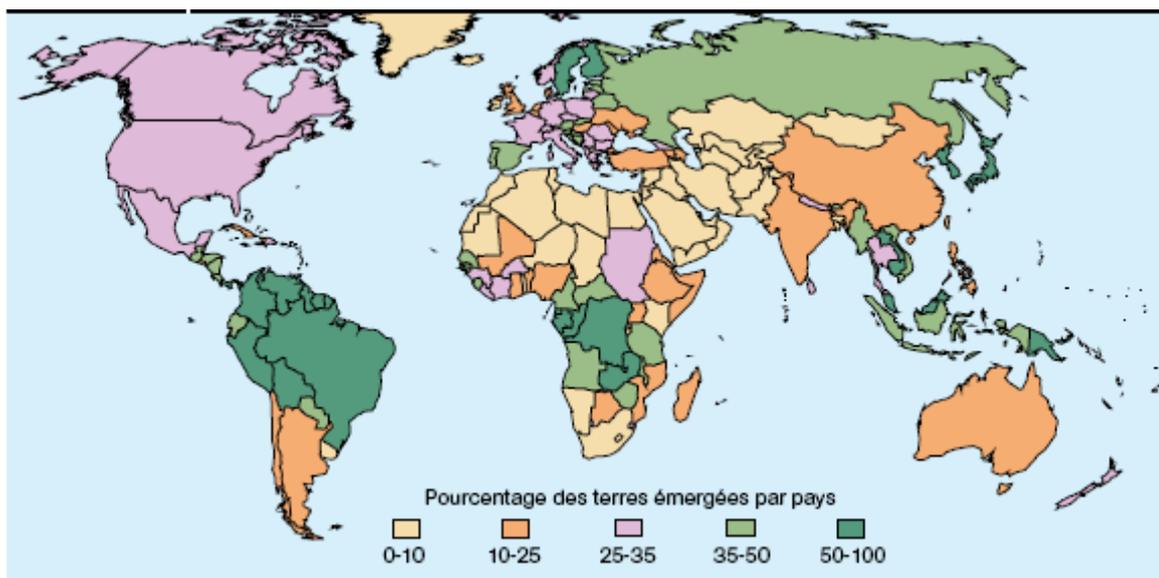


Figure 2 : Superficies forestières dans le monde en 2005

La production globale de produits forestiers est indiquée dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 : Production des produits forestiers dans le monde [5]

	Bois de feu Charbon de bois Mm ³ ss écorce**	Prod. bois ronds Mm ³ ss écorce**	Production sciages Mm ³ ss écorce
Afrique	546	70	9
Amérique du Nord et Centrale	124	627	159
Amérique du Sud	192	163	35
Asie - Océanie	784	278	81
Europe	68	372	117
ex-URSS	48	131	21
TOTAL	1 762	1 641	422

La forêt européenne (Europe des 27) occupe une superficie totale de 155,5 \overline{Mha} (millions d'hectares) soit plus de 37% de la surface totale des sols du continent.

La France quant à elle dispose du quatrième potentiel forestier d'Europe avec 9,9% du potentiel total (en surface) derrière la Suède (17,7%), la Finlande (14,5%) et l'Espagne

(11,5%). La forêt française est essentiellement constituée de feuillus (63,1%) et de résineux ou conifères (36,6%). La répartition des différentes essences produites par la forêt française est présentée par la **Figure 3** où les surfaces momentanément déboisées (~170 000 ha) ne sont pas comptabilisées. Le détail des chiffres est donné par le **Tableau 2**.

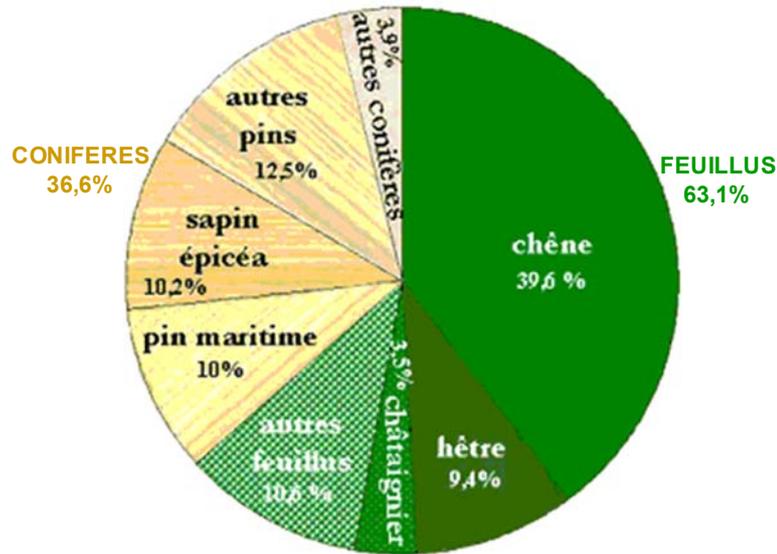


Figure 3 : Répartition des différentes essences de la forêt française [5]

Tableau 2 : Description de la forêt française [5]

	Surfaces		Volumes m ³ /ha*	Productions m ³ /ha/an*
	x 1000 ha	%		
Chêne	3 470	23,7	164	4,9
Hêtre	1 340	9,2	193	6,0
Chataignier	770	5,3	144	7,8
Autres feuillus	4 690	32,1	115	5,3
TOTAL FEUILLUS	10 270	70,2	145	5,6
Sapin/Epicéa	1 220	8,3	302	14,8
Pin maritime	1 070	7,3	165	11,2
Autres pins	1 510	10,3	146	6,0
Douglas	420	2,9	219	16,7
Autres résineux	140	1,0	193	7,1
TOTAL RÉSINEUX	4 360	29,8	200	10,8

* Le volume à l'hectare et la production courante sont relatifs à toutes les essences présentes sur les surfaces considérées (m³ bois fort tige sur écorce).

I.2.1.2 Les résidus agricoles et autres ressources

En dehors du potentiel forestier, il existe une source importante de biomasse valorisable énergétiquement constituée des résidus agricoles. Mais, il n'est pas toujours aisé d'évaluer le potentiel réel. En effet, les études mentionnent des ressources importantes, mais la disponibilité réelle semble limitée. Les raisons de ce constat proviennent des autres usages des résidus agricoles (engrais, élevage) les mettant en compétition avec une éventuelle valorisation énergétique. Plusieurs études de faisabilité technique ont été conduites dans le monde en vue de déterminer ce potentiel et les conditions de son exploitation.

Une étude récente réalisée au CIRAD a montré que la disponibilité globale des résidus agricoles dans le monde est évaluée à 4,2 milliards de tonnes de résidus par an, soit $50,7 \cdot 10^9$ GJ/an ($\sim 1,21$ Gtep/an). Selon cette étude, le potentiel disponible pour la valorisation énergétique peut-être estimé à $10,4 \cdot 10^9$ GJ/an dont 65,3% est aujourd'hui non utilisé [6]. On note également que les plus grands producteurs de résidus agricoles énergétiquement exploitables dans le monde sont la Chine et l'Inde, suivies des USA et du Brésil.

Par ailleurs de nombreuses ressources en biomasse demeurent encore utilisables et peu exploitées. Parmi celles-ci on peut citer les déchets d'exploitations forestières et les déchets d'industries du bois (sciures, rebuts) et du papier (papiers usagers, liqueur noire). Certaines de ces industries ont déjà l'habitude de valoriser leurs déchets. En revanche, les déchets d'exploitation forestière (branches, rameaux, feuilles, troncs abîmés) sont le plus souvent laissés en forêt en pure perte. Certains experts estiment que pour une tonne de bois exploitée et valorisable hors forêt, une tonne de déchet est abandonnée sur place en forêt. Cette situation est plus accentuée dans les pays du sud où l'exploitation forestière se fait le plus souvent de manière anarchique et incontrôlée. Ainsi, au Cameroun par exemple une étude a permis de constater que les potentialités énergétiques en biomasse forestières dans les zones rurales sous forêt étaient énormes ; en effet, la seule exploitation forestière génère environ au Cameroun 36 millions de m³ (18 millions de tonnes) de déchets de bois abandonné en pure perte en forêt [7]. D'après cette étude, ces déchets peuvent produire environ 10 000 GWh ($\sim 0,860$ Mtep) d'électricité par an et permettre à ces zones qui comptent parmi les plus pauvres du pays d'amorcer leur développement.

Enfin, il existe aussi des cultures dédiées à la production d'énergie qui sont généralement des plantes annuelles à fort rendement de production et à très courte rotation. On peut citer à cet effet les cultures comme le *jatropha* ("*curcas curcas*") qui font aujourd'hui l'objet de toutes les spéculations ; il existe aussi d'autres cultures pérennes à rotation rapide comme le roseau ("*miscanthus*"), le peuplier ("*populus nigra*"), l'eucalyptus ("*globulus*", "*radiata*", "*camaldulensis*", "*citriodora*", "*regnans*", etc.), le saule ("*salix babylonica*"). Toutes ces cultures peuvent être envisagées sous réserve des disponibilités des terres culturales et de la faisabilité agronomique pour accroître le potentiel en biomasse énergie déjà existant.

I.2.2 Composition physico-chimique de la biomasse

I.2.2.1 Constitution chimique élémentaire des matériaux végétaux

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines.

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques [8].

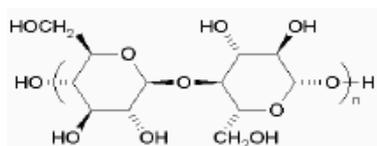


Figure 4 : Représentation schématique de la cellulose

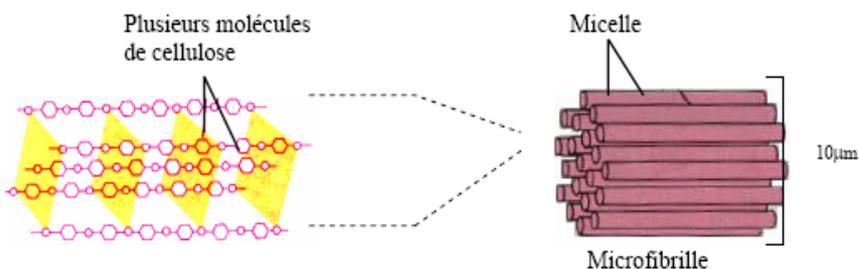


Figure 5 : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes

La conformation de la structure globale de la cellulose est sous une forme linéaire (**Figure 4**). Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets, formant des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre (**Figure 5**).

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires aux microfibrilles formés par plusieurs molécules de cellulose et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. Sa structure est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acides aromatiques (**Figure 6**).

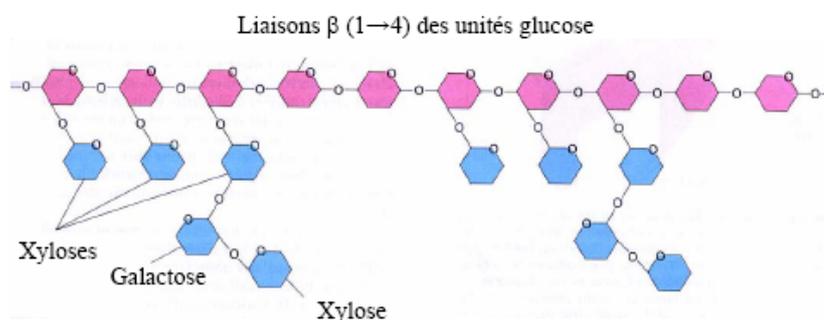


Figure 6 : Structures des molécules d'hémicellulose [8]

L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales (**Figure 7**).

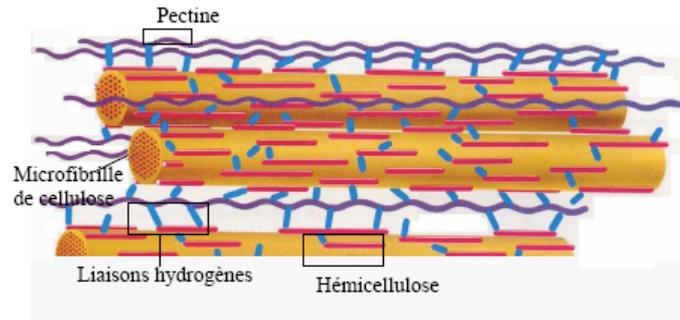


Figure 7 : Structure et interconnexions des différents polymères de la cellule végétale [8].

La lignine est un matériel de soutien abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires. C'est un polymère tridimensionnel, non fermentescible, insoluble dans l'eau et hydrophobe ; ce polymère est formé de radicaux phénoliques (phénylpropanes) tel qu'illustré par la **Figure 8**.

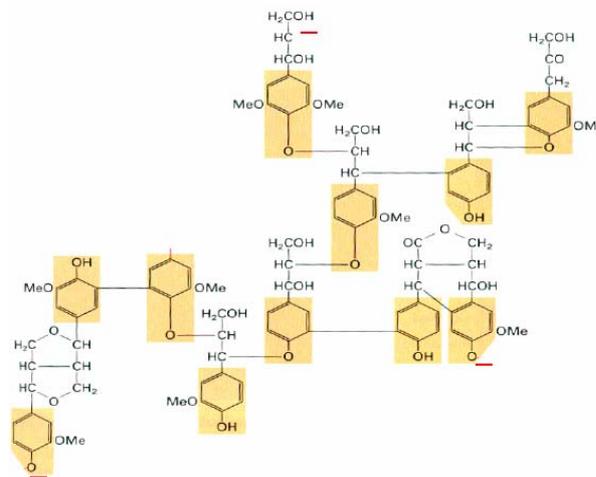


Figure 8 : Représentation schématisée d'une molécule de lignine [8]

Chacun des constituants se trouve dans les végétaux dans des proportions spécifiques (**Tableau 3**) [9].

Tableau 3 : Composition chimique de quelques essences et résidus agricoles [9].

biomass	extractives %	hemicellulose %	cellulose %	lignin %	ash %
beechwood	3	30	45	22	0.5
nutshells	8	25	37	33	0.9
olive husks	8.7	18.5	31	28	2.5
grape residues	15.6	17	35	30.4	5.1
straw pellets	7.4	27	46	16.4	5.5

La cellulose est le constituant principal de la biomasse (environ 40% massique).

La lignine est caractérisée par un taux de carbone fixe élevé tandis que les holocelluloses (cellulose + hémicellulose) sont essentiellement caractérisés par des indices de matières volatiles élevés.

I.3 GAZEIFICATION

Rappelons que la gazéification est une réaction qui permet de transformer un combustible solide (biomasse) en un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, et dans une moindre mesure des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6). Elle met en jeu un ensemble de transformations thermo-chimiques (séchage, dévolatilisation, craquage, reformage des gaz) parmi lesquelles la réaction de gazéification du char n'en constitue qu'une étape (*Figure 9*).

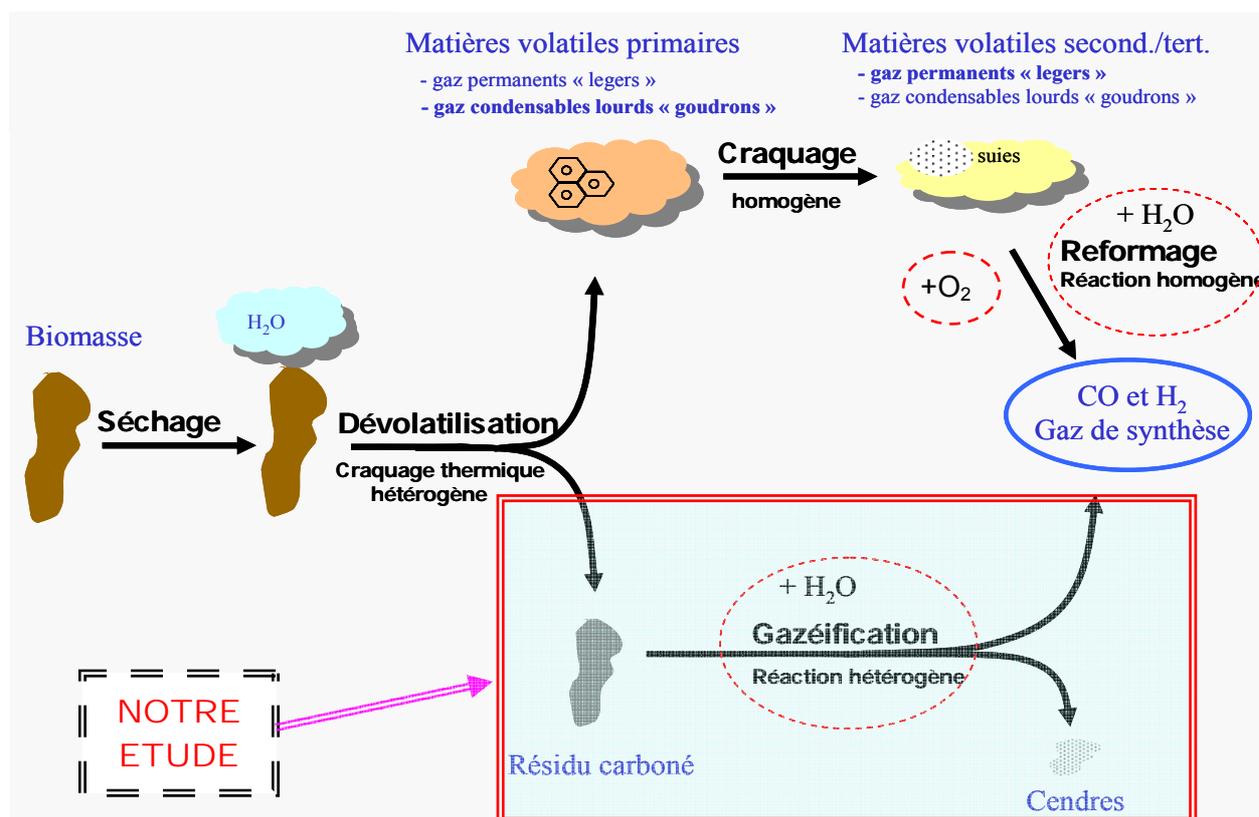


Figure 9 : Vue globale simplifiée des différents mécanismes mis en jeu dans le procédé de gazéification

La biomasse humide est d'abord séchée, puis subit l'étape de dévolatilisation (ou pyrolyse) produisant un ensemble de produits gazeux (matières volatiles) d'une part et un résidu solide (le char) essentiellement constitué de carbone d'autre part. Chacun de ces deux produits suit une voie de transformation spécifique pour aboutir à la production du combustible gazeux appelé gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) :

- La phase gazeuse est constituée de matières volatiles dites primaires composées de gaz incondensables légers (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) et de condensables lourds (goudrons) ou légers (H_2O). A des niveaux de température suffisamment élevés les hydrocarbures légers et les goudrons se scindent pour donner des molécules un peu plus légères appelées matières volatiles secondaires ou tertiaires : on parle alors de *craquage*

thermique homogène ou secondaire. Ces gaz s'oxydent pour certains s'il y a apport d'oxygène (on parle d'*oxydation homogène*) ou réagissent avec la vapeur d'eau (on parle de *reforming à la vapeur d'eau*).

- Le résidu solide (char) est oxydé par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène pour produire à son tour le gaz de synthèse. Ces transformations que l'on englobe sous le nom de *gazéification du char* mettent en jeu des réactions chimiques hétérogènes et des mécanismes de transfert de chaleur et de masse dont l'étude constitue le noyau de cette thèse.

I.3.1 Les applications techniques de la gazéification

I.3.1.1 Electricité et chaleur (Cogénération)

L'application fondamentale et la plus courante du gaz de gazéification est le couplage avec un moteur pour la cogénération d'électricité et de chaleur. En fonction des niveaux de puissances et de la richesse énergétique du gaz, plusieurs types de moteurs sont utilisés :

👉 moteur à combustion interne (MCI) ou moteur à gaz (MAG) qui sont des moteurs à allumage par injection (moteur diesel) ou par étincelle (moteur à essence –bougie d'allumage) plus ou moins modifiés. Ces moteurs peuvent fonctionner à 100% de gaz de gazéification (moteur à étincelle ou à essence) ou avec 10 à 25% de diesel (moteur diesel). Pour cette dernière catégorie, on parle alors de moteur "*dual fuel*", cette alternative de mélange permettant d'améliorer les rendements. Compte tenu de leurs faibles puissances, ces applications (MCI ou MAG) sont adaptées pour l'électrification rurale décentralisée [7].

👉 Turbine à gaz (TAG) : Une turbine à gaz est constituée d'un compresseur (10 à 25 bars) destiné à amener l'air comprimé dans une chambre de combustion où il doit réagir avec le gaz de gazéification sous haute pression. Les fumées de combustion sous haute pression et haute température (environ 1200°C) se détendent dans les pales d'une turbine qui entraîne ainsi un arbre lié à un générateur d'électricité. Ces applications sont destinées aux grandes puissances et sont très exigeantes en terme de pureté de gaz.

👉 Turbine à vapeur (TAV) permettent par combustion du gaz de gazéification et à travers un échangeur de produire de la vapeur d'eau pour alimenter la turbine.

Un intérêt de la gazéification est la possibilité de coupler les turbines à vapeur (TAV) avec les turbines à gaz (TAG) et d'ajouter ainsi les rendements. Ceci est possible en récupérant la chaleur produite par la combustion du gaz dans les TAG pour produire de la vapeur d'eau utilisée par la suite dans les TAV.

I.3.1.2 Gaz naturel de Synthèse (GNS)

Le gaz de synthèse produit par gazéification peut être transformé en un gaz essentiellement constitué de méthane avec des caractéristiques proches de celles du gaz naturel ; on l'appelle alors Gaz Naturel de Synthèse (GNS). Le GNS peut-être valorisé dans les moteurs et turbines à gaz (MAG et TAG) sans aucune modification des équipements, ou alors injecté dans les réseaux urbains de gaz domestique.

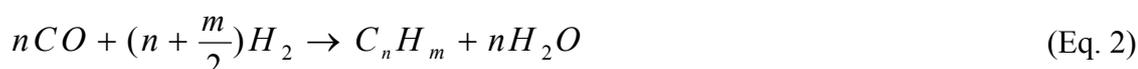
I.3.1.3 Biocarburant (bio-diesel, méthanol, Ethanol, DME)

Aujourd'hui les procédés de gazéification sont orientés vers la production des "biocarburants" dits de seconde génération.

👉 La synthèse du méthanol est la plus répandue (notamment à partir du gaz naturel et de charbon minéral). Sa toxicité limite son utilisation comme carburant et le restreint à des applications de chimie industrielle.

👉 Le diméthyléther et l'éthanol sont plus compatibles avec le marché actuel, mais leur synthèse à partir de biomasse manque encore de maturité.

La synthèse Fischer-Tropsch permet la production d'un biodiesel très pur (comparé au gazole d'origine fossile, puisque ne comportant pas de soufre) et compatible avec les moteurs existant. Elle repose sur la réduction catalytique des oxydes de carbone par l'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée selon les réactions suivantes :



Le principe général de la réaction de Fischer-Tropsch s'est beaucoup enrichi depuis l'origine, et a donné naissance à des procédés et appellations plus génériques, telles que CTL (Coal to Liquids), GTL (Gas to Liquids), BTL (Biomass to Liquids), parfois décrits génériquement par "XTL".

I.3.1.4 Production d'hydrogène

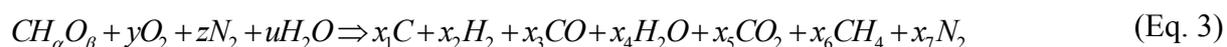
Un intérêt important de la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse est son utilisation potentielle pour l'alimentation de piles à combustible. En effet, le gaz de synthèse de gazéification, riche en hydrogène, peut constituer une bonne source d'hydrogène étant donné que l'essor des filières de PAC se heurte aujourd'hui à la disponibilité de l'hydrogène.

Une pile à combustible permet la production d'électricité sur la base du principe inverse d'électrolyse de l'eau à l'intérieur de modules formés de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte. Les piles à combustible ont plusieurs atouts (compacité, non rejets de CO₂ dans les villes, moins bruyant, bon rendement énergétique) par rapport à l'utilisation des gaz dans les moteurs, d'où l'enjeu que constitue aujourd'hui le développement de ces filières.

I.3.2 Description des mécanismes de la gazéification

I.3.2.1 Approche globale

La transformation d'un combustible solide en hydrogène et monoxyde de carbone peut dans une approche globale s'exprimer à partir de l'équation (Eq. 3) [10]. La biomasse a pour formule chimique brute $CH_\alpha O_\beta$ où les coefficients α et β proviennent de l'analyse élémentaire de la biomasse. Wang et al proposent par exemple les valeurs ($\alpha = 1,4$ et $\beta = 0,59$) pour le bois [11]. Certains auteurs utilisent couramment les valeurs $\alpha = 1,5$ et $\beta = 0,7$ [12, 13] pour la biomasse tandis qu'on retrouve régulièrement les valeurs $\alpha = 0,82$ et $\beta = 0,12$ pour ce qui est du charbon minéral [14].



L'équation (Eq. 3) englobe toutes les réactions décrites précédemment, à savoir le séchage, la pyrolyse, la combustion, le craquage homogène et la gazéification. Les coefficients y , z et u sont définis par les conditions opératoires. Cependant, les coefficients x_i ne peuvent pas être calculés simplement. Ces coefficients doivent être déterminés par des mesures expérimentales des quantités de chaque gaz produit. Cette approche est notamment utilisée pour la validation des modèles numériques de gazéification [14-16].

I.3.2.2 Description détaillée

L'ensemble des mécanismes mis en jeu et décrits en **Figure 9** (cf §I.3 page 15) se produisent simultanément ou successivement en fonction de la technologie et des conditions opératoires.

I.3.2.2.a/- *Le séchage*

Le séchage est le premier phénomène qui a lieu lorsque l'on soumet la biomasse à un traitement thermique. Durant cette étape endothermique, l'humidité présente dans la biomasse est évacuée par évaporation.

L'eau contenue dans le bois à l'état vert est constituée d'eau libre occupant les vides naturels (fibres, vaisseaux) et d'eau liée adsorbée par la matière cellulosique (hémicellulose). La phase d'évacuation de l'eau libre (liée énergiquement par de faibles forces de capillarité) se passe en premier lieu, sans déformation du matériau. La deuxième étape d'évacuation de l'eau liée se traduit par la reconstitution des liaisons correspondant à l'état de cellulose anhydre accompagné éventuellement d'un rétrécissement du matériau [17-19].

I.3.2.2.b/- *La pyrolyse*

Cette phase est encore appelée carbonisation, lorsque l'objectif est la production du charbon de bois, ou dévolatilisation lorsqu'elle est considérée comme première étape de la combustion. Sous l'effet du chauffage, les matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule par rupture des liaisons des macro-polymères constitutifs de la biomasse que sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, puis sont évacuées. Si on exclut l'énergie nécessaire au chauffage, cette phase de formation de matières volatiles peut être considérée comme

globalement athermique. On aboutit ainsi à un ensemble de produits constitués de gaz incondensables (CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆), de gaz condensables composés essentiellement de vapeur d'eau, de composés organiques encore appelés « goudrons » et enfin d'une matrice fortement carbonée et poreuse : le char (ou charbon de bois). Les proportions massiques de ces produits varient en fonction des conditions opératoires et des propriétés de la biomasse initiale. Pour la pyrolyse lente en lit fixe par exemple, les fractions massiques sont environ : char, 20%; vapeur d'eau, 25%; goudrons, 20%; CO, 18%; le reste étant réparti entre le CO₂ (11%), l'H₂ (1%) et enfin les hydrocarbures légers (5%) [20, 21].

Cette phase de pyrolyse se déroule suivant trois étapes principales :

- dégradation des hémicelluloses du bois entre 300°C et 400°C ;
- dégradation des celluloses entre 400 et 450°C ;
- la dégradation de la lignine pour des températures supérieures à 450°C ;

Ces plages de température sont susceptibles de varier en fonction des conditions opératoires et du type de bois (bois dur, bois tendre). Plusieurs études sont aujourd'hui menées sur la pyrolyse pour la production du charbon ou des bio-huiles, comme première étape de conditionnement de la biomasse avant gazéification. Pour plus de détails sur les procédés de pyrolyse ainsi que les mécanismes mis en jeu, le lecteur pourra se référer à plusieurs travaux de la littérature [10, 22-34].

I.3.2.2.c/- *Oxydation homogène des matières volatiles*

Durant ces étapes du procédé, les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'oxygène, d'air et/ou de vapeur d'eau. On parle alors de combustion des matières volatiles si l'agent oxydant est l'oxygène ou de reformage des goudrons si l'agent oxydant est de la vapeur d'eau.

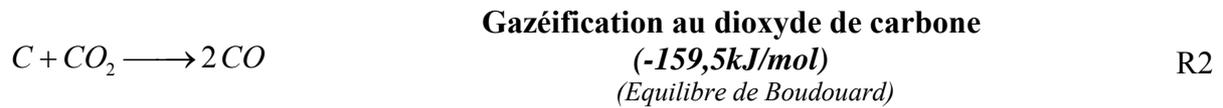
I.3.2.2.d/- *Craquage homogène des goudrons*

Sous l'effet uniquement de la température et dans certains cas de la pression, on peut aussi assister au fractionnement des grosses molécules, on parle alors de craquage homogène des goudrons. Les goudrons sont des composés organiques condensables à des températures d'environ 300°C, présents dans les gaz de pyrolyse et gazéification. Ces composés sont des polluants très néfastes pour l'utilisation en aval des gaz. On distingue trois grands types de goudrons [16] :

- les goudrons primaires qui sont les dérivés de la décomposition de la cellulose, des lignines et des hémicelluloses ;
- les goudrons secondaires (phénol, pyridine) ;
- les goudrons tertiaires constitués d'aromatiques alkylés, d'hydrocarbures aromatique polycycliques (HAP), de naphtalène, de fluoranthène, de chrysène.

I.3.2.2.e/- **La gazéification ou oxydation hétérogène du char (au H₂O, CO₂, et O₂)**

Dans cette étape, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone principalement attaquent le carbone du char à des niveaux de température supérieurs à 800°C. C'est dans cette étape de réduction qu'ont lieu les réactions chimiques de gazéification du char (R1 et R2) :

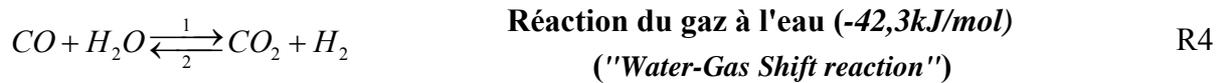


La réaction d'oxydation du char est importante et doit être prise en compte (Réaction R3) :



I.3.2.2.f/- **Réaction homogène de shift (WGS –Water Gas Shift)**

En dehors des réactions hétérogènes, il existe plusieurs autres réactions en phase homogènes. La plus importante de ces réactions est la réaction endothermique de shift (Réaction R4).



Cette réaction est aussi appelée réaction de conversion déplacée à la vapeur d'eau.

I.3.3 Technologies de gazéification

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 la maturité des technologies.

I.3.3.1 Lit fixe

Les réacteurs à lit fixe sont généralement adaptés à des installations de taille relativement petite (<1MW). Ils sont simples de construction, mais leur principal inconvénient est la difficulté de changement d'échelle.

Il existe plusieurs types de réacteurs à lit fixe, dépendant de la direction d'écoulement des gaz. On distingue ainsi des réacteurs à lit fixe à tirage descendant ou co-courant (downdraft), à tirage ascendant ou contre-courant (updraft) et à tirage croisé ou transversal.

Réacteur à tirage ascendant (updraft) ou à contre-courant (Figure 10) :

Le combustible est introduit par le haut du réacteur tandis que le gaz réactif est introduit par le bas du réacteur à travers une grille. Le gaz réactif ainsi que les produits gazeux s'écoulent de bas en haut tandis que le combustible évolue graduellement dans la direction descendante. Le combustible qui rentre dans le réacteur est ainsi séché par les produits gazeux sortant, contribuant à abaisser la température de ceux-ci jusqu'à environ 200-300°C. Dans la zone de pyrolyse, les composés volatiles ainsi que les goudrons sont produits. Les gaz sortant du réacteur contiennent une fraction importante de goudrons. Un haut rendement thermique est atteint puisque les gaz quittant le réacteur sont déjà refroidis, leur énergie ayant servi à sécher la biomasse. Ce type de réacteur est donc moins contraignant en terme d'humidité du combustible, et peut accepter des produits avec des teneurs en eau allant jusqu'à 50% sans séchage préalable [35, 36]. La concentration importante des goudrons dans le gaz produit rend les procédés à contre-courant inadaptés pour la production d'électricité à moins de recourir à des équipements de traitement et d'épuration des gaz très onéreux.

Réacteur à tirage descendant (downdraft) ou à co-courant (Figure 11) :

Le combustible et les gaz s'écoulent dans la même direction : de haut en bas. Avant la zone d'injection du gaz réactif, le combustible est d'abord séché puis pyrolysé. A l'entrée de cette zone d'injection ou zone d'oxydation homogène, les goudrons sont craqués thermiquement sous l'effet des hautes températures (~1000°C). Dans la zone de réduction, le char produit par pyrolyse est gazéifié et les gaz produits quittent le réacteur par le bas. Les hautes températures des gaz quittant le réacteur sont à l'origine des faibles rendements thermiques observés. Il est donc important que cette énergie soit valorisée par la suite. Les réacteurs de gazéification à tirage descendant sont plus exigeant en terme de taux d'humidité (<20%) et de taille des particules qui doit être plus faible. Mais l'avantage de cette technologie reste la production des gaz à faible teneur en goudrons. C'est pourquoi les réacteurs à co-courant sont plus intéressants pour des applications nécessitant une bonne qualité des gaz comme la production d'électricité par exemple.

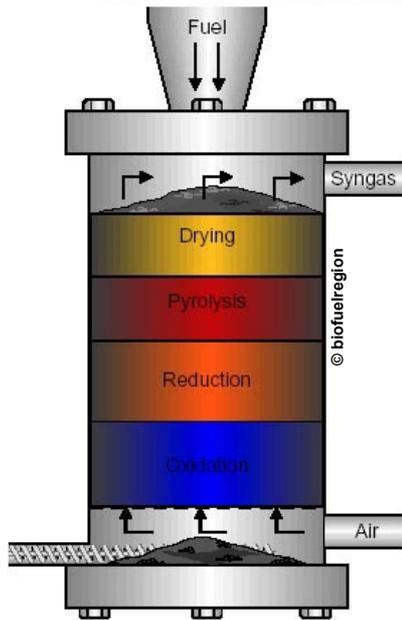


Figure 10 : Principe d'un gazéifieur à contre-courant

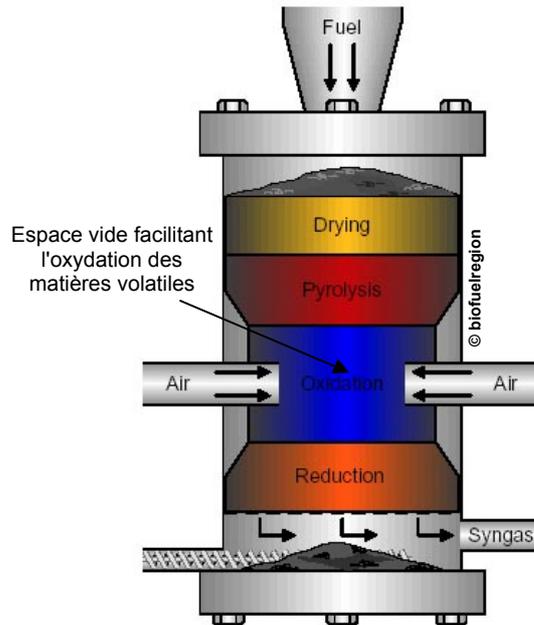


Figure 11 : Principe d'un gazéifieur à co-courant

👉 Réacteur à tirage transversal ou à courant croisé :

Dans certains réacteurs, les orifices d'injection du réactif de gazéification d'une part et d'extraction des gaz produits d'autre part sont situés au même niveau du lit (même horizontale) tandis que le solide rentre par le haut du réacteur. Le combustible est donc séché et pyrolysé au dessus ou devant cette zone de haute température. Les gaz produits sont très chargés de goudrons et quittent le réacteur à très haute température, ce qui est à l'origine de faibles rendements thermiques [35].

👉 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 dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolysée à une température maîtrisée ; le char et les matières volatiles produites alimentent un second réacteur. Dans ce second réacteur, les matières volatiles et les autres gaz de pyrolyse sont entraînés vers une zone d'oxydation où un apport d'air permet leur combustion. Les gaz chauds obtenus (H_2O et CO_2) réagissent avec le lit de char produit lors de la pyrolyse pour produire l' H_2 et le CO . Ce type de réacteur a l'avantage de permettre une conduite indépendante des étapes de pyrolyse et de gazéification.

L'étagement des deux étapes principales permet alors de réduire le taux de goudrons dans les gaz produits à la fin du procédé. En effet, les goudrons sont produits pendant la phase de dévolatilisation (1^{er} étage) et sont thermiquement craqués dans le second étage ; il est ainsi plus facile de contrôler successivement leur phase de production et leur phase d'élimination. C'est ce type de procédé qui est étudié dans cette thèse. Nous reviendrons en détail sur ce procédé de gazéification.

I.3.3.2 Lit fluidisé

Les lits fluidisés sont constitués essentiellement de particules d'un matériau inerte (sable, dolomite, alumine, etc.) en suspension et de combustible solide. La fluidisation du lit permet un bon mélange, assurant ainsi de bons transferts de chaleur. 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 petites tailles (2 à 5 mm) ; d'où la nécessité de recourir au broyage préalable. D'autre part, le gaz produit est fortement chargé en particules, nécessitant des équipements de traitement et d'épuration du gaz onéreux avant sa valorisation.

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

Il existe plusieurs grands types de lits fluidisés, répertoriés en fonction de la vitesse de fluidisation :

i) Les procédés à lit fluidisé dense ou "Bubbling Fluidised Bed" (Figure 12)

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 bien calibrée.

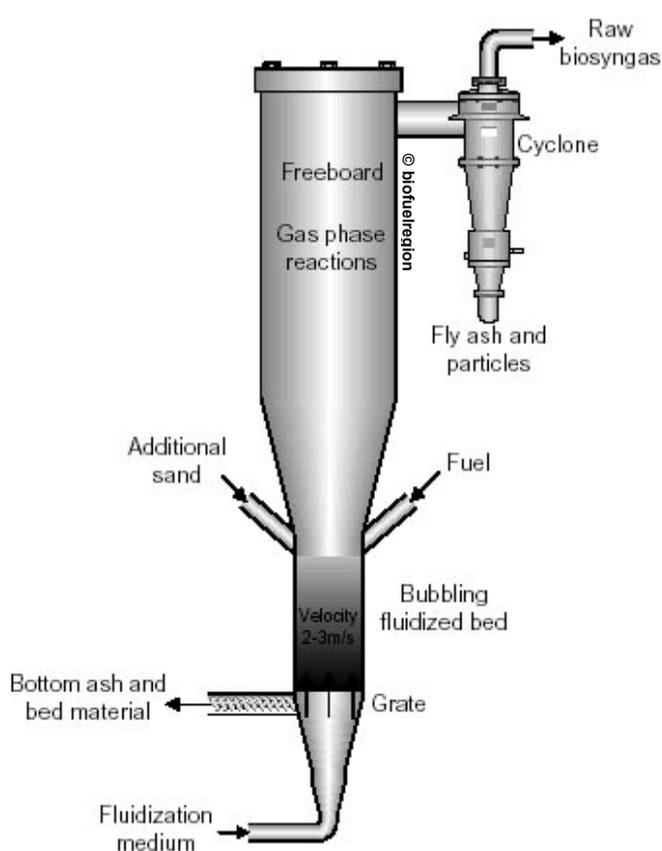


Figure 12 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé dense

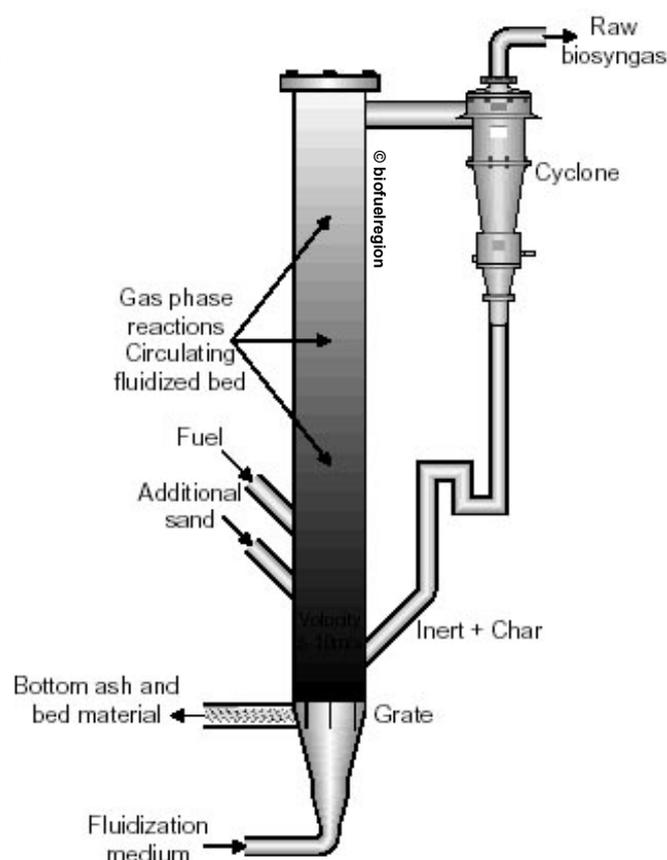


Figure 13 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé circulant (type Forster Wheeler)

ii) Les procédés à lit fluidisé circulant ou "Circulating Fluidised Bed" (Figure 13)

La vitesse de fluidisation est plus élevée (4-6 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 re-circuler 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 de la taille du combustible. La plupart des procédés développés actuellement à l'état de démonstration sont basés sur le principe du lit fluidisé circulant.

iii) Procédés à lit fluidisé sous pression

Dans les installations de grosse puissance (> 5 MWe) où la valorisation du gaz est envisagée 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. Ces hautes pressions permettent d'atteindre des puissances très élevées pour des applications électriques.

I.3.3.3 Réacteurs à lit 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°C), si bien que le gaz produit est très propre (en termes de teneurs en goudrons). Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas sa conversion totale.

D'autre part, l'exigence relative à 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.

I.3.4 Principaux constructeurs

Les principaux constructeurs sont présentés dans le *Tableau 4* suivant pour chaque type de technologie décrit précédemment. La liste n'est bien sûr, pas exhaustive mais nous sommes attachés à ne sélectionner que les constructeurs les plus actifs ou ceux pour lesquels la technologie est la plus mature.

Tableau 4 : Quelques constructeurs d'installations de gazéification dans le monde

Technologies	Constructeurs	Localisation	Applications	Taille
Contre courant	Foster Wheeler Energia Oy	Finlande/Suède	Chaleur	4-6 MW _{PCI}
Contre courant	Babcok & Wilcox Volund	Harboore, Danemark	Cogénération	5,2 MW _{PCI}
Contre courant	PRME	Etat Unis	Chaleur	1-30 MW _{PCI}
Co-courant	Biomass Engineering	Royaume Uni	Cogénération	250 kW _e
Co-courant (étagé)	Xylowatt	Belgique	Cogénération	300 kW _e
Etagé	Danish Technical University	Danemark	Cogénération	70 kW _{PCI}
Lit fluidisé	Foster Wheeler	Lahti, Finlande	Cogénération (cycle vapeur)	75 MW _{PCI}
Lit fluidisé	Eqtec	Enamora, Espagne	Electricité	3 MW _{PCI}
Lit fluidisé	Carbona, GTI	Skive, Danemark	Cogénération	20 MW _{PCI}
Lit fluidisé sous pression	Foster Wheeler Energia Oy	Varnamo, Suède	Cogénération (Cycle combiné)	18 MW _{PCI}
Double lit fluidisé	Repotec	Gussing, Autriche	Cogénération/GNS	8 MW _{PCI}
Lit entraîné	Choren	Freiberg, Allemagne.	Diesel FischerTropsch	45 MW _{PCI}
Lit entraîné	Siemens	Frieberg, Allemagne	Diesel FischerTropsch	200 MW _{PCI}

I.3.5 Verrous technologiques

I.3.5.1 Approvisionnement et alimentation

Un verrou important au développement de la gazéification est lié à l'approvisionnement de la biomasse. Les agronomes, géographes ou encore les technico-économistes se penchent depuis plusieurs années sur cette problématique de l'approvisionnement pour des technologies ou applications qui nécessitent des quantités importantes. Ces travaux font intervenir plusieurs disciplines puisque la question peut être abordée sous différents angles : technologique, économique, agronomique, social, politique, etc. D'un point de vue technologique, les difficultés sont principalement liées à l'hétérogénéité et la composition intrinsèque de la biomasse. Ainsi le conditionnement de la biomasse est souvent une étape indispensable. Par exemple, l'humidité de la biomasse est généralement trop élevée pour une valorisation directe dans les réacteurs de gazéification ; un séchage est par conséquent nécessaire, engendrant un coût énergétique significatif. Par ailleurs, des exigences granulométriques des particules en fonction des types de procédés considérés imposent souvent une étape de broyage. Pour des applications biocarburants, le conditionnement est encore plus contraignant dans la mesure où les exigences en termes de granulométrie sont de l'ordre du millimètre. C'est dans ces cas là que sont envisagées les étapes telles que la torréfaction et la pyrolyse flash, qui permettent le conditionnement de la biomasse en bois torréfié et en bio-huiles respectivement. A noter que la torréfaction confère à la biomasse des propriétés de friabilité qui facilitent son broyage. Ces étapes de pré-conditionnement permettent une densification énergétique (volumique) in-situ de la biomasse afin de faciliter son transport et d'en réduire les coûts afférents. En effet, les coûts de transport souvent élevés de la matière première du site de production au site de transformation risquent de remettre en question la faisabilité d'un procédé, qui pourtant reste techniquement maîtrisé.

D'un point de vue exclusivement technique, le système d'alimentation des réacteurs est un point clé des procédés ; il est souvent responsable des problèmes techniques sur les installations. L'enjeu de tout système d'alimentation est de permettre une alimentation continue et régulière, tout en assurant une bonne étanchéité de l'installation.

I.3.5.2 Epuration des gaz

En aval du procédé de gazéification un système de "*nettoyage*" est nécessaire pour éliminer les produits indésirables, et en particulier les goudrons, les particules, les métaux lourds, les alcalins et les composés azotés et soufrés. Les contraintes dans les teneurs de ces différents composés dépendent de l'utilisation du gaz en aval. Par exemple la synthèse Fischer Tropsch pour des applications biocarburants est plus contraignante qu'une utilisation en moteur à gaz pour des applications électriques. Le **Tableau 5** suivant présente les concentrations limites en fonction des applications.

Tableau 5 : Valeurs limites des polluants dans les gaz en fonction des applications

Applications	Goudrons Mg/Nm ³	Particules Mg/Nm ³	Alcalins Mg/Nm ³	Ammoniaque (Mg/Nm ³)	Chlorures Mg/Nm ³	Sulphures Mg/Nm ³
Moteur gaz	< 50	<50	<1	<50	<10	<100
Turbine gaz	< 5	< 30	~ ppmv			
Synthèse Fisher Tropsch / Méthanol	< 1	< 0.02	~ ppmv			
PAC	< 1	~ ppmv				

Les différents aspects de l'épuration des gaz de gazéification concernent :

- Les particules, dont l'élimination déjà bien maîtrisée ne pose pas de problème majeur ; les systèmes de filtration classique (cyclones, filtre à manches, filtres céramique, électro-filtres) sont efficaces. Cependant, la présence des autres impuretés et notamment les goudrons (température de condensation élevée) entravent le bon fonctionnement de ces équipements.
- Les goudrons, dont l'élimination se fait le plus souvent par lavage humide. Le craquage thermique ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) ou catalytique est également possible au sein du réacteur (pour les lits fluidisés) ou en sortie du réacteur. A noter que dans ce dernier cas, les réacteurs de craquage catalytique sont encore aujourd'hui au stade de développement. Le principal verrou ici est le coût énergétique et la désactivation rapide des catalyseurs liée à l'encrassement et la présence de nombreuses substances nocives constituant des "poisons" pour les catalyseurs.
- Les alcalins et autres impuretés inorganiques (métaux lourds, composés azotés et soufrés) sont généralement bien éliminés par lavage humide. Dans certains cas (application biocarburants notamment) il existe des voies sèches consistant en un piégeage par adsorption permettant d'éliminer les alcalins résiduels.

Toutefois au regard des coûts des équipements de traitement et d'épuration des gaz, il est plus avantageux de veiller à minimiser la formation de ces impuretés. Ceci constitue donc un problème technique à résoudre dans la phase de conception technique. C'est pourquoi, les installations étagées qui permettent de réduire considérablement les teneurs de goudrons dans les gaz produits constituent une première approche de solution efficace pour la production de gaz "propres".

I.3.5.3 Rendement

L'efficacité des gazéificateurs est encore un point d'amélioration potentiel de ces technologies. Par exemple, le rendement électrique des installations en fonctionnement aujourd'hui ne dépasse pas les 30 %. Ces derniers restent supérieurs à ceux obtenus en combustion et cycle vapeur dans les gammes de puissance considérées (<10 MWe). Toutefois, des progrès sont nécessaires pour rentabiliser les projets commerciaux. Les

équipements annexes (vis, transport, isolation et traçage thermique, ...) influencent aussi le rendement global et nécessitent donc une attention particulière. Un des défis techniques est de contribuer aux solutions d'optimisation des différents paramètres du procédé afin d'en augmenter les rendements de production.

I.3.5.4 Changement d'échelle

Certains procédés atteignent aujourd'hui une maturité suffisante pour passer à la phase d'industrialisation. Mais la rentabilité des projets commerciaux est encore très critique. L'effet d'échelle permettrait de réduire les coûts de construction et de fonctionnement par unité de puissance fournie. Cependant le changement d'échelle nécessite encore aujourd'hui des progrès techniques pour permettre le passage à des installations de taille plus importante.

I.4 POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DE LA THESE

Ces travaux constituent la suite des travaux de thèse de *Mlle Floriane Mermoud (02 juin 2006)* [2]. Nous proposons ici de présenter les enjeux industriels et scientifiques de la présente étude avant de positionner notre contribution aussi bien dans le contexte général de la gazéification que par rapport aux précédents travaux.

I.4.1 Enjeux industriels

L'enjeu industriel global de la gazéification est la maîtrise du procédé complet, tout en optimisant les différentes étapes du processus en fonction de l'utilisation en aval du gaz produit.

Dans l'objectif de contribution au développement durable des pays émergents (mission du CIRAD), notre étude est axée vers la production décentralisée d'électricité. Les réacteurs de moyenne puissance (comprise entre 1 et 5 MW_{th}) sont plus adaptés aux besoins ciblés. Etant donné que les réacteurs à lit fluidisé ne sont pas rentables en dessous de 5 MW_{th}, les réacteurs à lit fixe pourraient être les mieux adaptés à nos besoins. Mais, ceux-ci éprouvent encore des difficultés techniques de mise en œuvre pour des puissances supérieures à 1MW_{th}. Compte tenu des besoins et de la demande croissante, **le changement d'échelle des réacteurs à lit fixe** constitue un enjeu industriel considérable. En effet, il est à l'origine des problèmes techniques pour la bonne conduite du procédé : pertes de charge élevées et formation des passages préférentiels. Il résulte le plus souvent de ces problèmes une production de gaz de moins bonne qualité et avec plus d'impuretés.

Les contraintes liées à l'épuration des gaz produits (contenant généralement de fortes teneurs de goudrons) peuvent aussi compromettre la rentabilité économique des procédés. La mise en œuvre des procédés qui permettent de **produire des gaz "propres"** (moins exigeants en système d'épuration) est également un enjeu industriel.

Les réacteurs étagés (*Figure 14*) se positionnent aujourd'hui avec beaucoup d'espoir comme capables d'apporter des solutions aux problèmes de *changement d'échelle et de qualité des gaz*. La particularité de ces réacteurs est que les étapes de pyrolyse et de gazéification sont physiquement découplées. Ceci offre l'avantage de mieux contrôler l'étape de gazéification du char et d'en augmenter le rendement. De plus, les goudrons sont en majorité produits dans l'étape de pyrolyse : ils subissent un craquage thermique et un reformage en traversant le réacteur de gazéification, ce qui limite les quantités finales à la sortie du réacteur. Des études sur plus de 2000 heures de fonctionnement de l'installation "*Viking*", considérée comme une référence, ont montré que la teneur de goudrons pouvait facilement décroître jusqu'à moins de 0,025 g/Nm³ à la sortie du réacteur [37].

La zone de réduction est identifiée comme limitante pour le procédé global de gazéification. C'est donc cette zone encore mal connue qui focalise notre attention dans la problématique générale de cette étude.

1.4.2 Enjeux scientifiques

La gazéification de charbon de bois, d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction hétérogène, c'est-à-dire une réaction de surface entre un solide contenant le carbone (C) et un gaz réactif qui peut être de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂). Ces deux réactions se produisent au niveau de la surface réactive de la particule. Ce sont des processus très complexes résultant du couplage de plusieurs phénomènes : réactions chimiques, transferts de chaleur et transferts de matière. La compréhension de ce milieu complexe constitue le *principal enjeu scientifique* de nos recherches.

Plusieurs outils expérimentaux et numériques sont utilisés. Sur le **plan expérimental**, des équipements pilotes de recherche sont développés en vue de la collecte fiable des données expérimentales. Sur le **plan numérique**, un modèle numérique prenant en compte les différents mécanismes physiques et chimiques est développé.

Nous avons choisi par ailleurs, une étude à deux échelles :

↳ **Echelle de la particule isolée** qui permet de caractériser les différents phénomènes à l'échelle microscopique. Ici il est question de comprendre le déroulement des mécanismes à l'échelle de la particule sous différentes atmosphères : vapeur d'eau, oxygène, dioxyde de carbone et mélange vapeur d'eau + dioxyde de carbone.

↳ **Echelle du lit fixe** qui permet de comprendre le comportement du lit pendant la conversion, sur la base des observations macroscopiques des phénomènes mis en jeu. Il s'agit de caractériser le lit fixe dans des conditions opératoires industrielles en terme de comportement :

- thermique (champs de température),
- chimique (champs de production / consommation d'espèces au sein du lit),
- mécanique (tassement, "channeling" ou passages préférentiels, perte de charge).

1.4.3 Positionnement de nos travaux

Dans le cadre de cette étude, une collaboration scientifique forte a été nouée entre le CIRAD de Montpellier et l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC). L'EMAC abrite une installation d'étude à l'échelle de la particule isolée tandis que le CIRAD dispose d'une installation pilote d'étude à l'échelle du lit fixe. L'ensemble de l'étude a été planifié dans le cadre d'un post-doc (*Fabrice GOLFIER*) pour le développement du modèle numérique de particule isolée [38] et de deux thèses (*Floriane MERMOUD* et *Jean Philippe TAGUTCHOU*) pour les études expérimentales et la validation du modèle numérique.

Ce travail est donc la continuité des travaux amorcés par *Mlle Floriane Mermoud* [2], dans l'objectif d'aller plus loin dans la caractérisation et la connaissance du lit, ainsi que la compréhension des mécanismes thermochimiques mis en jeu au niveau du lit fixe. La

particularité de ce travail est qu'il est réalisé sur les particules non sphériques (plaquettes forestières) alors que les études précédentes étaient basées sur des particules sphériques. De plus, à l'échelle de la particule, les recherches ont été poussées à l'étude du comportement du char dans d'autres atmosphères que H_2O , c'est-à-dire O_2 et CO_2 . Un intérêt est aussi porté sur l'atmosphère mixte CO_2+H_2O . Un modèle cinétique est proposé, prenant en compte la compétition entre les réactifs. Le modèle proposé a été validé par les résultats expérimentaux, ce qui constitue un point fort de ce travail.

A l'échelle du lit fixe, nous avons poursuivi la mise au point du réacteur et étudié la gazéification dans les conditions d'atmosphère de mélange qui sont les conditions industrielles réelles. A cet effet, l'atmosphère réactive a été enrichie par le couplage d'un générateur de vapeur conçu et développé dans le cadre de ce travail. Dans de nouvelles conditions de fonctionnement, une caractérisation plus poussée du lit a été réalisée. Des bilans de masse et d'énergie précis ont permis d'estimer la contribution de chacune des réactions mises en jeu ainsi que la source de production et de consommation des différentes espèces chimiques mises en jeu. La contribution des différentes réactions endothermiques à la consommation d'énergie a été estimée, tout comme la contribution de la combustion partielle du char et du générateur de vapeur à l'apport d'énergie au lit de gazéification du charbon. Enfin, une étude paramétrique basée sur la concentration de H_2O , le débit de char et le ratio H_2O/C a permis de déterminer les conditions de production du gaz de synthèse et de mettre en évidence l'importance du paramètre H_2O/C dans la conduite et l'optimisation du procédé de gazéification.

CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS

L'essor complet du procédé de gazéification reste freiné par des verrous scientifiques et techniques liés à la compréhension des mécanismes thermochimiques mis en jeu. La plupart des recherches scientifiques en vue de la maîtrise de ce procédé ont porté sur le charbon minéral et il existe très peu de données concernant la biomasse. Au regard des possibilités offertes actuellement par la biomasse, la gazéification de la biomasse bénéficie d'un regain d'intérêt croissant.

Cette partie de travail fait le point sur l'état-de-l'art de la situation scientifique de la gazéification du char issu de la biomasse. Nous décrivons particulièrement les mécanismes chimiques et physiques mis en jeu ainsi que les paramètres influençant cette transformation physico-chimique. A cause du manque de données bibliographiques concernant la biomasse, nous présenterons le plus souvent les résultats obtenus dans le cas du charbon minéral afin d'étayer notre analyse.

II.1 GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHAR : PHENOMENES DE TRANSPORT REACTIF EN MILIEU POREUX

La gazéification est une réaction chimique endothermique, hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactif qui peut être du H₂O ou du CO₂.

Au sein de la particule, les atomes de carbone de la matrice carbonée constituent des sites précis appelés "sites actifs" et considérés comme les lieux sièges des réactions chimiques. La structure poreuse du char permet le transport des réactifs de l'environnement vers ces sites et des produits en sens inverse. Les réactions chimiques hétérogènes sont d'autant plus rapides que les sites actifs sont disponibles et accessibles, que l'atmosphère est plus réactive et que la température est élevée. Ainsi des paramètres comme la composition et la vitesse d'écoulement de l'atmosphère de réaction, la structure morphologique (porosité, tortuosité, distribution de la taille des pores) et géométrique (taille, forme) de la particule vont jouer un rôle plus ou moins important. L'ensemble des mécanismes (voir *Figure 15*) est ainsi contrôlé par sept étapes successives [39] :

1. diffusion du réactif dans la couche de gaz entourant la particule (diffusion externe) ;
2. diffusion du gaz dans la matrice poreuse de la particule (diffusion interne) ;
3. adsorption du gaz à la surface des pores ;
4. réactions chimiques entre le carbone et le gaz oxydant (réactions de surface) ;
5. désorption des gaz produits de la surface vers les pores ;

6. diffusion interne des gaz produits à travers la particule ;
7. diffusion externe des gaz produits à la surface de la particule vers le milieu ambiant.

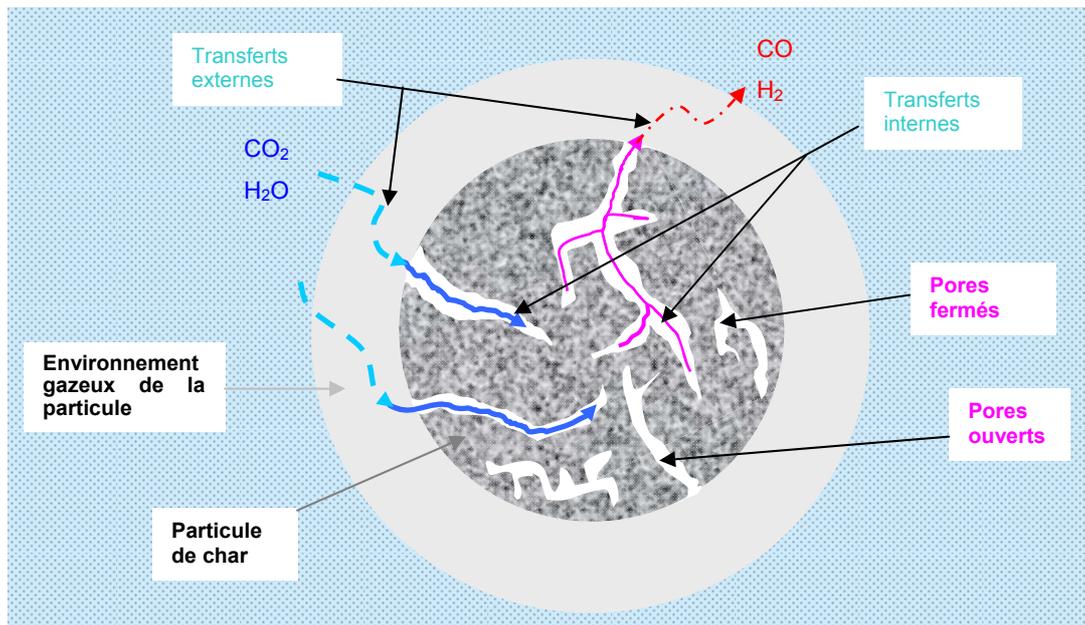


Figure 15 : Mécanismes mis en jeu dans le processus de gazéification d'une particule de char

L'ensemble de ces sept étapes détermine la cinétique globale de gazéification. Elle peut être scindée d'une part en cinétique chimique (étapes 3, 4, et 5) et d'autre part en cinétique physique (étapes 1, 2, 6 et 7). Ce processus est donc la résultante d'un couplage fort entre phénomènes chimiques (adsorption/désorption + réactions chimiques) et phénomènes physiques (transferts de chaleur et de matière).

Ce couplage rend difficile la compréhension et la modélisation du processus.

En effet, la modélisation de la dynamique de transport de chaleur et de matière à partir des équations de bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie qui en découlent est compliquée du fait de l'existence de deux termes sources : la cinétique de réaction chimique intrinsèque (r_j) dans le bilan de masse, et la chaleur de réaction (ΔH) dans le bilan d'énergie.

La détermination de la cinétique globale de gazéification du char passe par la résolution de l'ensemble de ces équations. Si elles sont tous linéaires suivant la température et les concentrations d'espèces réactives à la surface de la particule, alors il y a possibilité d'avoir des solutions analytiques. Si en revanche certaines sont non linéaires, une résolution numérique est indispensable.

La cinétique de réaction globale incluant l'ensemble des phénomènes de transfert et de réaction peut être considérée comme une vision simplifiée de la gazéification. Etant donné que la réaction de gazéification est contrôlée de façon parallèle ou séquentielle par les réactions chimiques et les phénomènes de transport des espèces, il n'est pas toujours aisé de définir le niveau de contribution de chacun de ces phénomènes. Plusieurs investigations ont

été menées en vue de comprendre leur déroulement et leurs influences respectives. Finalement, la plupart des auteurs qui se sont penchés sur la question ont postulé l'existence de trois zones ou régimes de températures dans lesquels un ou plusieurs de ces phénomènes contrôlent la cinétique de conversion. Cette théorie classique dite «théorie des trois zones» a été largement acceptée par les chercheurs et est aujourd'hui reprise dans plusieurs études pour interpréter les données expérimentales [40-45]. Les différentes zones sont illustrées sur la **Figure 16**.

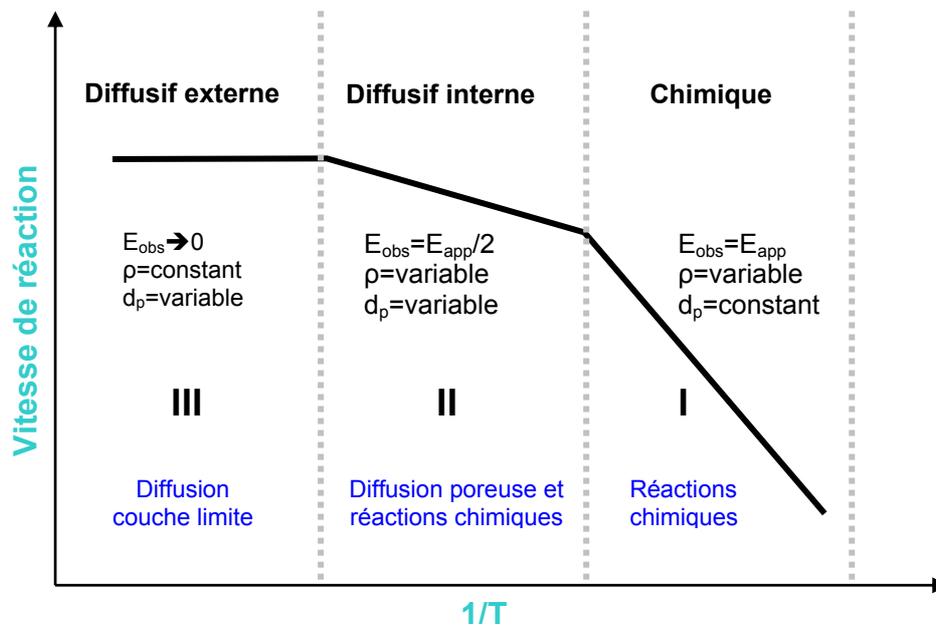


Figure 16 : Les différents régimes de cinétique hétérogène [40]

Ces zones peuvent être définies ainsi :

- Dans la **zone I**, les réactions chimiques sont lentes comparées aux phénomènes de diffusion (externe et interne) ; c'est donc le cas pour des températures faibles ($1/T$ élevé) et les particules de faible taille. La cinétique chimique contrôle la vitesse globale et on parle alors de *Régime I* ou de *régime chimique*.
- Dans la **zone II**, la cinétique est contrôlée à la fois par la diffusion (conduction, diffusion) dans les pores et par les réactions chimiques ; on parle de *Régime II* ou de *régime diffusif interne*.
- Dans la **zone III**, la température est élevée et/ou la taille de la particule importante au point que les réactions chimiques soient très rapides comparées au transport des réactifs vers la surface des particules. Une augmentation de la température n'augmente plus la cinétique, de façon que seuls les phénomènes de transport (convection, rayonnement) contrôlent la réaction. On parle alors de *Régime III* ou de *régime diffusif externe*.

Il faut néanmoins noter que la théorie des trois zones telle qu'illustrée sur la **Figure 16** est une idéalisation de la réalité permettant de simplifier les calculs de la vitesse de réaction

avec la température. En effet, dans la pratique, la gazéification du char est toujours influencée simultanément par les trois types de phénomènes.

La compréhension des mécanismes de gazéification du char reste donc tributaire de la maîtrise non seulement des réactions chimiques de surface (qui ont lieu au niveau des sites actifs de carbone), mais aussi des phénomènes de transport de chaleur et de matière. Ces derniers se déroulent aussi bien à l'extérieur de la particule qu'à l'intérieur via la structure poreuse.

L'objectif final de nos travaux est de modéliser la cinétique globale de gazéification de toute la particule à partir des conditions existantes à la surface de celle-ci (température, pression et concentration des réactifs). Dans ce paragraphe, nous nous proposons donc de synthétiser la littérature traitant des différents aspects liés à la cinétique chimique intrinsèque et les phénomènes de transport de chaleur et de matière dans la couche limite fluide entourant la particule et à l'intérieur de la structure poreuse de la particule.

II.1.1 Réactions chimiques et cinétique intrinsèque

II.1.1.1 Généralités

II.1.1.1.a/- Quelques définitions

Dans la littérature, les définitions de vitesse de réaction, vitesse de conversion et de réactivité du char sont ambiguës. Dès lors, il nous est apparu approprié de donner des définitions de la vitesse de réaction et de la réactivité du char qui sont des notions toutes liées à la conversion X du char pendant la réaction.

i)- *Le taux de conversion (X) [-]*

La méthode usuelle d'étude de la cinétique ou vitesse de gazéification consiste généralement à mesurer durant la réaction la perte de masse du char. Le taux de conversion du char $X(t)$ ou taux d'avancement de la réaction à un instant 't', est donc le rapport de la masse de char (sec sans cendres) consommée à l'instant 't', à la masse de char m_0 (sec sans cendres) initiale. Elle est définie par la relation (Eq. 4) suivante :

$$X(t) = 1 - \frac{m(t)}{m_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

ii)- *La vitesse de réaction du char (r^*) [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]*

La vitesse de gazéification est la vitesse à laquelle se produit la perte de masse du char au cours de la gazéification :

$$r^* = - \frac{dm(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 5})$$

Toutefois, *la vitesse vraie* d'une transformation chimique désigne généralement un débit de la transformation chimique ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) rapportée à une grandeur extensive (kg , m^2 , m^3 , ...).

iii)- *La vitesse de conversion du char (R^*) [s^{-1}]*

La vitesse de conversion désigne l'évolution de la perte de masse du char ramenée à une unité de la *masse initiale* m_0 (en début de conversion) :

$$R^* = -\frac{1}{m_0} \frac{dm(t)}{dt} = \frac{dX(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 6})$$

iv)- *La réactivité du char (R) [kg.kg⁻¹.s⁻¹]*

La réactivité d'un char désigne l'évolution de sa perte de masse à un instant 't' ramenée à sa *masse à cet instant*. Elle est donnée par la relation (Eq. 7) qui la définit en fonction de la masse instantanée $m(t)$ et qui se dérive ensuite en fonction de la conversion X.

$$R = -\frac{1}{m(t)} \frac{dm(t)}{dt} = \frac{1}{1-X(t)} \frac{dX(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 7})$$

Dans la littérature, plusieurs auteurs [46-50] utilisent cette définition pour définir la réactivité, mais ils ne se démarquent toutefois pas clairement par rapport à la vitesse de conversion (Eq. 6). En revanche, Van Heek et Mühlen [51] ainsi que des auteurs comme Struis et al., Nandi et al., Kovacik et al., ou Rensfelt et al. [52-58], font une distinction claire entre les deux notions. La réactivité est une propriété du char, mais varie suivant la nature de la matière première, les conditions opératoires de gazéification (agent gazéifiant, température, concentration des réactifs, pression totale) ainsi que le taux de conversion [58].

Par ailleurs, lorsque les effets de résistance diffusionnelle liés aux phénomènes physiques de transport de matière et de chaleur sont pris en compte, on parle de "*réactivité apparente*" ou "*globale*" (R_{app}). En revanche, lorsque la variation de masse est directement considérée sur le site de réaction, c'est-à-dire sans influence des phénomènes physiques de transport, on parle de "*réactivité intrinsèque*" (R_{int}) ; les réactifs sont considérés comme étant localement présents et seuls les effets chimiques sont pris en compte dans ce cas.

v)- *La réactivité intrinsèque du char (R_{int}) [kg.s⁻¹.m⁻²]*

De manière générale, la vitesse de la réaction (r^*) est proportionnelle à la surface réactive et dépendante de la température et de la pression partielle du gaz réactif considéré. Ainsi elle s'exprime (Eq. 8) :

$$r^* = -\frac{dm(t)}{dt} = R_{int}[T, p].S_r.m(t) \quad (\text{Eq. 8})$$

R_{int} [kg.m⁻².s⁻¹] est la réactivité intrinsèque qui dépend de la température et des pressions partielles des gaz réactifs ;

S_r [m².kg⁻¹] est la surface réactive (celle qui participe effectivement à la réaction).

Dans la pratique, on utilise couramment la réactivité du char R [kg.kg⁻¹.s⁻¹] donnée par l'équation (Eq. 7) et qui est le produit de la réactivité intrinsèque R_{int} et de la surface réactive S_r (Eq. 9) [46-50]. Bien entendu, les phénomènes physiques de transport ne sont pas pris en compte, mais seulement les variations locales de la concentration des sites actifs dues aux phénomènes de surface (adsorption/désorption, blocage des sites) et à la conversion :

$$R = R_{int}[T, p].S_r = -\frac{1}{m(t)} \frac{dm(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 9})$$

La surface réactive étant fonction du taux de conversion (X), la réactivité R peut s'exprimer en fonction des conditions opératoires (T, p) et du taux de conversion (X) :

$$R(X) = f(T, p, X) \quad (\text{Eq. 10})$$

D'autre part, la définition de l'équation (Eq. 9) suppose une relation de proportionnalité linéaire entre la réactivité R_{int} et la surface réactive. La principale difficulté consiste à déterminer cette surface réactive. La surface totale est souvent utilisée, mais c'est une approche "critiquable" car il est connu que toute la surface ne participe pas à la réaction. Cette difficulté est accrue par le fait que la surface réactive évolue avec le taux de conversion. Pour contourner cette difficulté, il est possible d'englober ces variations liées à l'évolution de la structure morphologique locale par une fonction $f(X)$ dans le calcul de la réactivité (R).

Par ailleurs, le couple de variables (T, p) et X peuvent être supposées indépendantes dans le sens mathématique du terme. Ces hypothèses ont d'ailleurs été adoptées et proposées dans la littérature par plusieurs auteurs tels que Sorensen [59] ou encore Scacchi [39]. Notons que ces considérations restent critiquables dans la mesure où la structure du char (X) dépend de la montée en température (donc de T et/ou P). Cependant dans certaines conditions opératoires et notamment certaines plages de température et de pression l'évolution de la structure de char peut être considérée comme étant invariante par rapport à la température et la pression [59]. Dans tous les cas, cette propriété permet de décomposer la relation (Eq. 10) en un produit de deux fonctions, l'une dépendant uniquement des conditions opératoires (T, p) et l'autre uniquement du taux de conversion X par :

$$R(X) = g(T, p).f(X) \quad (\text{Eq. 11})$$

- La fonction $g(T, p)$ est une fonction proportionnelle à la *constante de vitesse de la réaction* - $r(T, p)$ - et à la concentration initiale des sites actifs de réaction ($C_f^{(i)}$). La constante de vitesse de la réaction $r(T, p)$, est une combinaison des pressions partielles p_i (ou concentration C_i) des réactifs gazeux et des constantes cinétiques $k_i(T)$ associées aux réactions chimiques élémentaires mises en jeu. Elle est donnée en [s^{-1}] et s'écrit :

$$r(T, p) = R_{int}.S_r \quad (\text{Eq. 12})$$

La fonction $g(T, p)$ [$kg.kg^{-1}.s^{-1}$] peut être donnée sous la forme :

$$g(T, p) = C_f^{(i)}.r(T, p).S_r \quad (\text{Eq. 13})$$

- $f(X)$ est une fonction dépendant uniquement du taux de conversion. Elle traduit l'évolution de la structure morphologique du char et ses impacts sur la réaction chimique et par voie de conséquence sur les mécanismes de transfert. Cette fonction est supposée exprimer les différents changements qui ont lieu au niveau des sites de surface au cours de la

réaction chimique, d'où le nom de "*fonction de surface*". Elle est introduite ici et sera désormais appelée « *fonction de structure* » ou « *profil de structure* ».

Plusieurs auteurs dans la littérature ont implicitement ou explicitement utilisé cette approche [46, 47, 52, 53, 57, 59-67]. Nous reviendrons amplement sur l'analyse de cette fonction au § II.1.3.2 (page 64).

En résumé, la description complète de la cinétique de gazéification globale consistera donc en la définition de la fonction $r(T, p)$ (cinétique chimique intrinsèque dépendant uniquement de la température et des concentrations des réactifs), de la concentration initiale des sites actifs de surface $[C_f^{(i)}]$ et de la fonction $f(X)$.

II.1.1.1.b/- **Phénomènes d'adsorption et de désorption**

La réaction chimique de gazéification fait intervenir des mécanismes de surface dits de sorption (adsorption et désorption). L'adsorption est le phénomène qui consiste pour une surface solide à fixer des molécules, des ions en phase gazeuse ou liquide à travers des forces d'attractions intermoléculaires, de nature et d'intensité variées. La désorption est le phénomène inverse. Suivant l'intensité des forces mises en jeu, les phénomènes de sorption se classent en deux catégories : la physisorption (ou adsorption physique) et la chimisorption (ou adsorption chimique).

Dans les phénomènes de physisorption ou adsorption physique, les molécules gazeuses et solides étant électriquement neutres (pas de forces électrostatiques), certains atomes de carbone (sites actifs) et ceux du gaz réactif (O_2 , CO_2 , H_2O) se lient entre eux uniquement par des forces d'interaction faibles dites de *Van Der Waals*. Du fait de la faiblesse des forces de liaison mises en jeu, ce mécanisme est réversible. Après réaction chimique sur ces sites actifs, les gaz produits eux aussi liés par de faibles énergies, vont quitter la surface et migrer vers l'extérieur du solide : c'est le phénomène de désorption physique. Au cours des phénomènes de physisorption, les différentes espèces adsorbées ou désorbées conservent leur intégrité, il n'y a donc pas de rupture de la structure d'orbitales électroniques.

En revanche si la liaison chimique entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide donne lieu à une véritable réaction chimique entraînant la modification de la structure électronique des atomes, on parle alors de chimisorption ou d'adsorption chimique. Les forces de liaison mises en jeu sont d'origine chimique (interactions fortes, liaisons covalentes) et de plus grande importance. Au contraire des phénomènes d'adsorption physiques, les phénomènes de chimisorption sont très peu ou pas du tout réversibles.

Ces phénomènes d'adsorption et de désorption (chimiques et/ou physiques) jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de réactions de surface [39, 68-71].

En définitive, on peut dire qu'une réaction chimique de surface comprend les trois étapes suivantes :

- Adsorption du réactif sur les sites actifs disponibles (physisorption et chimisorption) ;
- Réaction chimique entre l'espèce adsorbée et le carbone présent sur le site ;
- Désorption du produit formé (physisorption).

Le facteur qui contrôle ces phénomènes est soit la disponibilité des sites actifs C_f (site contenant du carbone), soit la transformation chimique. La surface de ces sites actifs est un paramètre important dans le processus de gazéification du char [51]. Selon le cas, la vitesse de réaction chimique sera contrôlée par les phénomènes d'adsorption (si les réactifs sont en excès) ou par la réaction entre le site actif et le réactif adsorbé (si le réactif gazeux fait défaut). Les phénomènes d'adsorption et désorption vont naturellement influencer la réactivité $R(X)$ à travers la fonction $g(T, p)$ par ailleurs proportionnelle à la constante de vitesse $r(T, p)$ (Eq. 11). Cette dernière est également dépendante de la concentration en gaz réactif.

Plusieurs types de formulations permettent aujourd'hui de définir $r(T, p)$ et sont présentées par la suite.

II.1.1.1.c/- **Expression de la constante de vitesse $r(T, p)$**

II-1.1.1.c.i/- Réactions d'ordre n

Pour exprimer la vitesse de réaction chimique, l'option la plus simple consiste à définir des cinétiques dites d'ordre n par rapport à la pression partielle (ou concentration) du gaz réactif. La dépendance par rapport à la température est alors explicitement définie dans une constante cinétique $k(T)$ s'exprimant en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius par :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

où A est appelé constante pré-exponentielle d'Arrhenius, R la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314472 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et E_a l'énergie d'activation (J.mol^{-1}).

Pour des cas où un seul réactif gazeux intervient, la constante de vitesse de réaction s'exprime donc suivant l'équation (Eq. 15) [39] :

$$r(T, p) = k(T) \cdot p_g^n \quad (\text{Eq. 15})$$

où n est l'ordre de réaction et p_g la pression partielle du gaz réactif.

Au cours de leurs investigations sur la gazéification et/ou l'oxydation du char, plusieurs auteurs ont utilisé cette formulation pour définir les cinétiques des réactions simples [41, 43, 47-49, 55, 59, 62, 72-76].

Lorsque deux ou plusieurs gaz réactifs sont mis en jeu, une variante de l'équation (Eq. 15) est proposée par de quelques auteurs [74, 75] :

$$r(T, p) = k(T) \cdot p_{g_1}^n \cdot p_{g_2}^m \quad (\text{Eq. 16})$$

D'autres auteurs dans le cas de mélange de CO_2 et d' H_2O ont proposé une formulation différente [74] :

$$r(T, p) = k(T) \cdot (p_{H_2O} + p_{CO_2})^{0.7} \quad (\text{Eq. 17})$$

Toutefois, ces deux modèles - (Eq. 16) et (Eq. 17) - ne permettent pas de prendre en compte la compétition entre les différents gaz réactifs au niveau de l'accessibilité aux sites actifs. Cette approche est globale et ne s'appuie pas sur des phénomènes physiques d'adsorption/désorption existants en réalité.

II-1.1.1.c.ii/- *Mécanismes de Langmuir-Hinshelwood (LH)*

La majorité des modèles de cinétique est aujourd'hui basée sur les mécanismes dits de *Langmuir-Hinshelwood (LH)*. Ceux-ci découlent de la théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur les solides proposée en 1918 par Langmuir (1881-1957), chimiste américain, prix Nobel de chimie 1932. Cette théorie repose sur trois hypothèses principales, dites hypothèses de Langmuir telles que reprises dans [39] :

- L'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir (adsorption localisée et monocouche ; équivalence de tous les sites actifs et uniformité des surfaces ; pas d'interaction entre molécules adsorbées) [77].
- La transformation chimique constitue l'étape déterminante de la vitesse de réaction (les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides devant les réactions chimiques).
- La transformation chimique n'implique que les sites libres et les espèces adsorbées.



Figure 17 : Illustration de l'interface gaz-solide et du recouvrement moléculaire d'une surface [77]

Ces hypothèses sont définies de façon qu'il existe un quasi-équilibre entre l'adsorption et la désorption, déterminant les fractions ou taux de recouvrement des espèces présentes. En d'autres termes, un équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface et celles qui la quittent permet d'évaluer le phénomène d'adsorption. Le taux de recouvrement θ_x est la fraction de sites actifs disponibles, effectivement occupés par les atomes de l'espèce X s'adsorbant sur la surface S (Eq. 18). Donc, si C_i représente la concentration des sites actifs disponibles pour le réactif X , alors le produit $C_i \cdot \theta_x$ représente la concentration en espèce X effectivement adsorbée (voir **Figure 17**).

$$\theta_x = \frac{C_x}{C_i} = \frac{\text{Concentration de sites actifs occupés}}{\text{Concentration de sites actifs disponibles}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose que chaque site actif ne peut adsorber qu'une seule molécule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée

comme constante et la même pour tous les sites. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la variation temporelle ($\frac{d\theta_X}{dt}$) du taux de recouvrement (vitesse d'adsorption) est proportionnelle à la pression partielle (p_X) de l'adsorbé et à la concentration de sites vacants, $C_t(1-\theta_X)$ [39] ; elle est alors exprimée par (Eq. 19) :

$$\frac{d\theta_X}{dt} = k_a \cdot p_X \cdot C_t \cdot (1 - \theta_X) \quad (\text{Eq. 19})$$

où k_a [$atm^{-1} \cdot s^{-1}$] représente la constante d'adsorption.

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $C_t \cdot \theta_X$ de façon que sa variation s'exprime par l'équation (Eq. 20) :

$$\frac{d\theta_X}{dt} = k_d \cdot C_t \cdot \theta_X \quad (\text{Eq. 20})$$

où k_d [s^{-1}] représente la constante de désorption.

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et désorbées sont égales et la combinaison des équations (Eq. 19) et (Eq. 20) conduit à l'isotherme de Langmuir qui peut être obtenue par l'équation (Eq. 21) [39, 77, 78] :

$$\theta_X = \frac{k \cdot p_X}{1 + k \cdot p_X} \quad (\text{Eq. 21})$$

où $k = \frac{k_a}{k_d}$ [atm^{-1}] représente la constante de Langmuir.

Cette équation proposée par Langmuir en 1918 est à la base de l'établissement des cinétiques de réactions hétérogènes. En supposant en effet que la vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement, elle peut s'exprimer par la relation suivante :

$$r = \frac{K_x \cdot k \cdot p_X}{1 + k \cdot p_X} \quad (\text{Eq. 22})$$

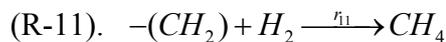
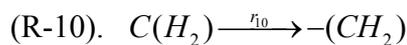
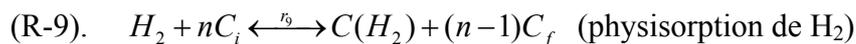
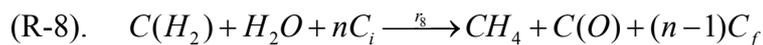
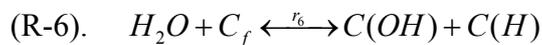
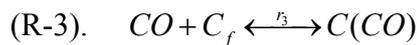
où K_x représente une constante dépendant de la surface totale, c'est-à-dire de la concentration totale des sites actifs.

Plusieurs réactions complexes seront définies suivant ce mécanisme d'étapes simples de Langmuir en utilisant des réactions élémentaires ; ceci est fait notamment en ce qui concerne les mécanismes d'adsorption où plusieurs espèces (réactifs et produits de réactions) sont susceptibles d'être adsorbés sur la même surface. Les plus connus et les plus usuels de ces mécanismes sont les mécanismes dits de Langmuir-Hinshelwood (LH).

Même lorsqu'un seul réactif est utilisé pour la gazéification du char, on assiste toujours à la complexification des phénomènes due aux interactions de certains produits de la réaction. Par exemple, pour la gazéification à la vapeur d'eau, l'enrichissement des produits gazeux en H_2 , CO et CO_2 peut d'une part entraîner l'inhibition de la réaction de vapo-gazéification et

d'autre part contribuer à la conversion du char via la réaction de Boudouard (réactions présentées au chapitre 1). Plusieurs formulations simples d'équations de type Langmuir-Hinshelwood ont ainsi été dérivées depuis la publication des travaux de Langmuir en 1918 [79-88].

Les étapes de réactions élémentaires utilisées dans ces formulations sont :



où C_f représente un site actif, C_i le carbone pur et $C(X)$ un complexe carbone-composé X (X adsorbé sur le site actif).

Les trois premières étapes ((R-1), (R-2) et (R-3)) ont été proposées tour à tour par Gadsby et Ergun au cours de leurs investigations sur la gazéification du charbon minéral au CO_2 [83, 84]. A partir de 1958, Blackwood et al, [81, 82] en explorant les étapes de réaction proposées par Gadsby notamment en ce qui concerne la réaction au dioxyde de carbone à haute pression (jusqu'à 50 bars), ont rajouté 2 étapes supplémentaires portant ainsi le nombre d'étapes élémentaires à 5 ((R-1) à (R-5)). En ce qui concerne la réaction à la vapeur d'eau et à l'hydrogène, ils ont rajouté une étape supplémentaire (réactions (R-8)) aux deux étapes (réactions (R-6), (R-7)), proposées plus tôt par Long et Sykes en 1948 [85]. Après quelques simplifications, ils ont proposé pour chacun des deux réactifs (H_2O et CO_2) pris individuellement une cinétique ayant des termes quadratiques (mixtes) et carrés au numérateur. Ils se sont ensuite rendus compte que cette cinétique permettait de décrire la réactivité du char (charbon bitumineux) en présence de tous les produits gazeux, mais ne prenait pas en compte la production du méthane. En supposant que le méthane pouvait se former à partir de deux étapes - d'une part hydrogénation de la surface par un groupe méthylène et réaction du groupe méthylène par la vapeur d'eau d'autre part -, les étapes de réactions ont été étendues à 11 avec les étapes (R-9) et (R-11). Une nouvelle cinétique a alors

été dérivée faisant apparaître des termes quadratiques et carrés en H_2 au numérateur pour ce qui est de la cinétique à la vapeur d'eau. Durant cette période, certaines formulations théoriques plus complexes ont été proposées par Von Fredersdorff à partir de 1957 [86, 87]. Plus tard en 1977, Shaw a combiné ces 11 étapes de réactions élémentaires et est parvenu à dériver une formulation théorique très complexe comprenant des termes quadratiques et carrés au numérateur et au dénominateur [51, 88]. Finalement, en négligeant les termes mixtes et carrés au dénominateur, la formulation théorique générale suivante a été adoptée (Eq. 23) [64] :

$$r = \frac{k_1 P_{CO_2} + k_6 P_{H_2O} + k_8 P_{CO_2}^2 + k_{13} P_{H_2O} P_{CO_2} + k_9 P_{H_2O}^2 + k_{11} P_{CO_2} P_{H_2} + k_4 P_{H_2}^2 + k_{12} P_{H_2O} P_{H_2}}{1 + k_2 P_{CO_2} + k_7 P_{H_2O} + k_3 P_{CO} + k_5 P_{H_2}} \quad (\text{Eq. 23})$$

Il faut noter que depuis lors, l'équation (Eq. 23) n'a pas encore été rigoureusement vérifiée expérimentalement. Théoriquement, elle reste valable lorsque l'on opère en haute pression totale et dans des atmosphères de mélange d'espèces. Cette expression prend en compte la production du méthane, l'effet inhibiteur du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sur la gazéification à la vapeur d'eau et/ou au dioxyde de carbone ainsi que les interactions entre le CO_2 et l' H_2O . A pression atmosphérique et en atmosphère mono-espèce, des formulations plus simples peuvent être déduites.

II.1.1.2 Gazéification à la vapeur d'eau

De nombreux auteurs ont étudié la cinétique de gazéification à la vapeur d'eau. Cependant la plupart des modèles proposés sont issus des études menées sur le charbon minéral [82, 89-91]. Certains auteurs ont développé des modèles spécifiques pour la gazéification de la biomasse à la vapeur d'eau et qui sont amplement repris dans la littérature [11, 38, 49, 72, 73, 92-95]. Mermoud notamment en 2006 présente différentes cinétiques de gazéification à la vapeur d'eau proposées dans la littérature dont la majorité découle de la formulation proposée en équation (Eq. 23) [2].

Dans la littérature, des modèles simples d'ordre n (Eq. 24) sont souvent proposés [49, 55, 73] pour décrire la réaction d'attaque du carbone par la vapeur d'eau.

$$r = k_1 P_{H_2O}^n \quad (\text{Eq. 24})$$

Les modèles cinétiques décrivant le mieux la réalité sont des modèles basés sur les mécanismes réactionnels de type Langmuir-Hinshelwood. Les travaux de Gadsby, Hinshelwood et Sykes en 1946 ainsi que ceux de Long et Sykes en 1948 ont donné une idée claire de ces mécanismes réactionnels à pression atmosphérique [84, 85]. Se basant sur des étapes de réaction essentiellement constituées de la décomposition de la vapeur d'eau, de l'adsorption de l'hydrogène et de la désorption du CO , ils ont proposé une cinétique à pression atmosphérique qui prend en compte l'inhibition par l'hydrogène (Eq. 25) [96]. Ce modèle est largement utilisé dans la littérature [65, 66].

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 25})$$

En négligeant l'effet inhibiteur de l'hydrogène, certains auteurs [78] proposent aujourd'hui l'expression :

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + k_3 P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 26})$$

En 1958, en s'inspirant des travaux de Gadsby (1946) [84], de Long et Sykes (1948) [85], puis ceux de Goring (1953) [97], Blackwood et McGrory qui s'intéressaient à la gazéification sous haute pression, ont proposé une nouvelle cinétique (Eq. 27) [80-82]. Cette cinétique qui prend en compte l'effet des pressions élevées et l'effet inhibiteur de l'hydrogène a été repris par beaucoup de chercheurs [38, 64, 73, 98-102].

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 27})$$

On retrouve dans la littérature des valeurs très différentes pour les coefficients cinétiques de ces différents modèles (**Tableau 6**) [2].

Tableau 6: Schémas réactionnels et paramètres cinétiques proposés par différents auteurs pour la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (adapté, modifié et complété à partir des travaux de Mermoud [2]).

Auteurs	Essence	Schémas réactionnels	modèle cinétique		A_i	E_i [kJ.mol ⁻¹]	
Nandi [55]	érable	$H_2O + C_f \xrightarrow{k_1} CO + H_2$	ordre 1	$r = k_1 P_{H_2O}$	$A_1 = 5,55 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$E_1 = 177$	
	pin				$A_1 = 1,72 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$E_1 = 170$	
Wang [11]	non précisé	$H_2O + C_f \xrightarrow{k_1} CO + H_2$	ordre 1	$r = k_1 P_{H_2O}$	$A_1 = 1,52 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$E_1 = 122$	
Hemati [49]	chêne	$H_2O + C_f \xrightarrow{k_1} CO + H_2$	ordre n ($n=0,75$)	$r = k_1 P_{H_2O}^n$	$A_1 = 1,23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1 = 198$	
Barrio [73]	hêtre	$H_2O + C_f \xrightarrow{k_1} CO + H_2$	ordre n	$r = k_1 P_{H_2O}^n$	$n=0,51$	$A_1 = 1,71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1 = 211$
	bouleau				$n=0,57$	$A_1 = 2,62 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1 = 237$
Barrio [73]	hêtre	$\begin{cases} H_2O + C_f \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} C(O) + H_2 \\ C(O) + C(H) \xrightarrow{k_2} C(O) + C_f \end{cases}$	Langmuir-Hinshelwood	$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + \frac{k_{-1}}{k_2} P_{H_2}}$	$A_1 = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1 = 199$	
	Bouleau				$A_1 = 1,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_{-1} = 146$	
Mühlen [64]	non précisé	$\begin{cases} H_2O + C_f \xrightarrow{r_1} C(OH) + C(H) \\ C(OH) + C(H) \xrightarrow{r_2} C(O) + C(H_2) \\ H_2 + C_f \xrightarrow{r_3} C(H_2) \end{cases}$	Blackwood et McGrory	$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}}$	$A_1 = 4,93 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1 = 154$	
					$A_2 = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$	$E_2 = -209$	
Dasappa [98]	figus	$\begin{cases} C(H_2) + H_2O \xrightarrow{r_4} CH_4 + C(O) \\ C(H_2) + H_2 \xrightarrow{r_5} CH_4 \end{cases}$	Blackwood et McGrory	$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}}$	$A_3 = 1,11 \cdot 10^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$E_3 = 30$	
					$A_4 = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_4 = 8,4$	
					$A_5 = 7,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_5 = 80,3$	
					$A_1 = 8,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1 = 249$	
					$A_2 = 35 \text{ atm}^{-1}$	$E_2 = 0$	
					$A_3 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$	$E_3 = 84$	
					$A_4 = 2,16 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_4 = 125$	
					$A_5 = 5,88 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_5 = 0$	

II.1.1.3 Gazéification au dioxyde de carbone

Dans la littérature, la gazéification du charbon minéral au CO₂, (ou réaction de Boudouard) a fait l'objet de nombreuses études [43, 54, 103-108]. Depuis quelques années l'attention de certains auteurs s'est focalisée sur la biomasse en général et le charbon de bois en particulier [72, 74, 75, 109-115]. Il ressort de ces travaux que le déroulement de cette réaction semble encore mal connu en ce qui concerne le charbon de bois.

A cet effet, des cinétiques simples d'ordre n ont été proposées par plusieurs auteurs pour décrire cette réaction. Ces auteurs qui utilisent un mécanisme réactionnel à une seule étape font pour la plupart des hypothèses dont la principale est de négliger les effets du CO (connu comme agent inhibiteur). Ils présentent donc un modèle définissant la vitesse de réaction r^* sous la forme de l'équation (Eq. 28) [47, 48, 72, 74-76] :

$$r^* = -\frac{dm}{dt} = kC_t p_{CO_2}^n \quad (\text{Eq. 28})$$

C_t : Concentration des sites actifs (proportionnelle à la fonction de surface) ;

Ainsi, nous pouvons déduire le modèle définissant la constante de vitesse intrinsèque, c'est-à-dire indépendante de la concentration des sites actifs :

$$r(T, p) = kp_{CO_2}^n \quad (\text{Eq. 29})$$

Le paramètre cinétique k dépend uniquement de la température et est défini suivant la loi d'Arrhenius (Eq. 14). Standish et Tanjung [75] proposent la valeur de 210 kJ/mol comme énergie d'activation pour la gazéification de particules d'hévéa au CO₂ tandis qu'avec le même modèle, Shufen et Ruizheng obtiennent la valeur de 149,1 kJ/mol pour le charbon minéral [76].

Cependant, les modèles décrivant le mieux les différents phénomènes observés expérimentalement restent les modèles basés sur les mécanismes d'étapes réactionnelles. L'adsorption du CO₂ à la surface du char (transfert de O₂) suivi de la désorption du CO (enlèvement du carbone) constituent les principales étapes déterminant la cinétique chimique de cette réaction [44, 50, 54, 83, 113, 114] ; ces étapes sont représentées par les réactions (R-1) et (R-2) (voir page 43). Par ailleurs, l'inhibition par le CO joue un rôle non négligeable. En effet, le CO réduit la concentration à l'état stable du complexe C(O) due à la réaction inverse (R-1) et retarde l'évolution de la réaction dans le sens direct. En d'autres termes, le CO occupe des sites actifs qui auraient dus être occupés par (O) et ralentit donc la réaction.

En supposant la condition d'état quasi-stable du complexe C(O) (hypothèse de Langmuir), on peut déduire la vitesse de réaction (r^*), dite de cinétique de Langmuir-Hinshelwood suivant l'expression suivante [50, 64, 78, 81, 83, 84] :

$$r^* = -\frac{dm}{dt} = \frac{k_1 C_t p_{CO_2}}{1 + (k_2 / k_3) p_{CO_2} + (k_1 / k_3) p_{CO}} \quad (\text{Eq. 30})$$

où C_1 est la concentration des sites actifs (par unité de masse de char). La constante de vitesse s'exprime par [96] :

$$r(T, p) = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + (k_2 / k_3) p_{CO_2} + (k_1 / k_3) p_{CO}} \quad (\text{Eq. 31})$$

Dans des conditions de faible pression totale (pression atmosphérique par exemple), les effets du CO peuvent être négligés et l'équation prend alors la forme usuelle suivante (Eq. 32) [78] :

$$r(T, p) = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + (k_1 / k_3) p_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 32})$$

Dasappa et co-auteurs rapportent une expression de Semechkova et Frank-Kamenetskii qui ont dérivé une expression volumétrique à partir d'un supposé schéma de réaction multi-étapes non clairement défini (Eq. 33) [109] :

$$r(T, p) = \frac{k_1 P_{CO_2} - k_2 P_{CO}^2}{1 + k_3 P_{CO} + k_4 P_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 33})$$

Dassapa et al. ont mené des expériences à différentes températures sur des chars de coco et ont montré que ce modèle était satisfaisant à pression atmosphérique. Mais ils ont ensuite conclu qu'il nécessitait quelques aménagements à des pressions élevées pour tenir notamment compte de la formation du méthane. Cependant, certains auteurs [78] estiment que le terme non linéaire ($k_2 P_{CO}^2$) ne serait d'aucune importance; ce qui ramènerait cette expression aux formulations précédentes [(Eq. 31) et (Eq. 32)].

D'autres modèles similaires sont rapportés par certains auteurs comme Hobbs et al. [102]:

$$r(T, p) = \frac{k_1 P_{CO_2} + k_2 P_{CO_2}^2}{1 + k_3 P_{CO} + k_4 P_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 34})$$

En absence de vapeur d'eau et d'hydrogène, ce modèle découle tout simplement de la formulation générale définie dans l'équation (Eq. 23).

II.1.1.4 Oxydation à l'oxygène

L'oxydation du carbone en CO et/ou CO₂ est une réaction importante dans la plupart des procédés de gazéification. En effet, la présence de l'oxygène, même en faible quantité, a un impact non négligeable dans la dégradation du carbone. D'après plusieurs auteurs, la réaction d'oxydation est de loin plus rapide (de l'ordre de 50 fois) que celle de gazéification à la vapeur d'eau [2, 116].

De façon globale, l'oxydation du carbone peut être représentée par l'équation (Eq. 35) suivante [117, 118] :



Mais il est admis que, cette réaction a lieu suivant deux mécanismes principaux [Equations (Eq. 36) et (Eq. 37)] aboutissant indifféremment à la production du CO et du CO₂ dans des proportions variables en fonction des conditions opératoires.



Dans la littérature, plusieurs propositions sont faites à propos de ces proportions de gaz produits au cours de la combustion. Prins et Swaaij en 1990 [119] ont mesuré le ratio CO/CO₂ entre 0,17 et 0,5 mais n'ont pas pu déterminer une corrélation liant ce ratio aux autres paramètres du procédé. Biggs et Agarwal [117] utilisent dans leurs travaux les corrélations suivantes issues d'un schéma de réaction proposé par Sotirchos et Amundson en 1984 et repris par [118] :

$$\frac{CO}{CO_2} = 70 \exp\left(\frac{-3070}{T}\right) \quad [\text{mol/mol}] \quad (\text{Eq. 38})$$

Dans le même ordre d'idées, Van de Steene [41] reprend une formulation de Arthur J.R. (1951) donnée par la relation (Eq. 39) :

$$\frac{CO}{CO_2} = 2500 \exp\left(\frac{-6235}{T}\right) \quad [\text{kg/kg}] \quad (\text{Eq. 39})$$

Outre les phénomènes de transferts, la vitesse d'oxydation du carbone dépend également de la cinétique des réactions chimiques présentées ci-dessus. En général, la cinétique adoptée dans la littérature par beaucoup d'auteurs est une cinétique de 1^{er} ordre [120] ou des cinétiques d'ordre n [41, 43, 59] avec n variant généralement entre 0,5 et 1 (Eq. 40).

$$r = k_1 P_{O_2}^n \quad (\text{Eq. 40})$$

Certains auteurs utilisent des mécanismes réactionnels à trois étapes pour proposer des modèles plus précis, mais plus complexes. Hurt et Calo en 2001 [121] ont développé un modèle dont les trois étapes élémentaires utilisées sont matérialisées par les expressions suivantes :



Le modèle qui en découle est donné par l'expression suivante [45, 67, 121] :

$$r = \frac{k_1 k_2 p_{O_2}^2 + k_1 k_3 p_{O_2}}{k_1 p_{O_2} + \frac{k_3}{2}} \quad (\text{Eq. 44})$$

Ce modèle, appelé « Char Burnout Kinetic Extended model » (CBK/E) est obtenu sur la base des mécanismes réactionnels de Langmuir-Hinshelwood. Zeng [45] propose les paramètres cinétiques du **Tableau 7** :

Tableau 7 : Paramètres cinétiques utilisés dans le modèle CBK/E [45]

Paramètres	E ₁ (kJ/mol)	E ₂ (kJ/mol)	E ₃ (kJ/mol)	A ₁ /A ₃ (atm ⁻¹)	A ₂ /A ₃ (atm ⁻¹)
Valeurs	25	117	133,8	1,0x10 ⁶	5,0x10 ⁶

A_i et E_i sont les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation.

II.1.1.5 Gazéification par un mélange de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau

Peu d'études sont consacrées à l'effet simultané de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur la conversion.

Les résultats expérimentaux décrits dans la littérature montrent que pour une température donnée, la réactivité du char au H₂O est plus importante que celle au CO₂ [2, 78, 122]. L'effet de chacun de ces deux gaz sur l'évolution de la structure morphologique du char (porosité, distribution poreuse, surface spécifique, volume des pores) n'est pas le même [72, 123-125]. De plus, la surface spécifique totale adsorbant la vapeur d'eau est de loin inférieure à celle adsorbant le CO₂ [45, 77, 126-132]. Les pores développés dans ces deux cas sont de types différents (macropores dans le cas de H₂O et micropores dans le cas de CO₂) avec pour conséquence une différence d'accessibilité des molécules gazeuses aux sites actifs [77, 126-128, 130-132].

Par ailleurs, lorsque deux réactifs ou plus sont en présence lors de réactions de surface, ils se mettent en compétition pour les mêmes sites actifs [39]. Ainsi, la cinétique de conversion n'est pas la somme des cinétiques de conversion liées à chacun des gaz réactifs. Selon Robert et Harris, la cinétique de conversion du carbone issu du charbon minéral due à son oxydation par un mélange H₂O + CO₂ est plus lente que celle due à la vapeur d'eau seule dans la mesure où l'adsorption du CO₂ se fait au détriment du H₂O [110] et où la cinétique de gazéification au CO₂ est plus lente que celle à la vapeur d'eau [2, 122].

Cependant il convient de préciser le manque de consensus qu'il existe quant aux cinétiques à adopter pour ce type de réaction mettant en jeu plusieurs réactifs.

Dans la logique des mécanismes réactionnels à une seule étape, certains auteurs ont proposé une cinétique d'ordre global n basée sur les pressions partielles des deux gaz. C'est le cas de Groeneveld et al, [74] qui ont notamment montré que leurs données expérimentales vérifiaient la cinétique suivante :

$$r(T, p) = k(T) \cdot (p_{H_2O} + p_{CO_2})^{0.7} \quad (\text{Eq. 45})$$

En se référant à Mühlen et Van Heek [64], Liliedahl et al. [58] ont utilisé la cinétique suivante pour la gazéification en atmosphère de mélange de CO₂ et H₂O :

$$r(T, p) = \frac{k_{CO_2} P_{CO_2} + k_{H_2O} P_{H_2O}}{1 + k_{CO} P_{CO}} \quad (\text{Eq. 46})$$

Les investigations de Mühlen et Van Heek dans [51] sur la compréhension des interactions entre la réaction de vapo-gazéification et la réaction de Boudouard se sont

limitées à la proposition théorique d'une cinétique découlant de la formulation générale que nous avons présentée à l'équation (Eq. 23) (p.44). Compte tenu des effets inhibiteurs du CO et du H₂ qu'ils ont observés expérimentalement à haute pression totale (40 bars), ils ont proposé de négliger les termes quadratiques et couplés au numérateur de cette équation, exception faite de ceux relatifs à H₂O et H₂. Ensuite, pour tenir compte de la dégradation de la réactivité du char (charbon minéral) au cours de la conversion (observée expérimentalement pendant la gazéification au H₂O d'une part et au CO₂ d'autre part), ils ont proposé l'ajout d'une fonction $f(X)$ dépendant de la conversion X . Ils ont ainsi abouti à une équation purement théorique (Eq. 47) valable aussi à haute pression totale (jusqu'à 40bars) [51, 64].

$$r = \exp\left(\frac{-\beta X^2}{RT}\right) \frac{k_1 P_{CO_2} + k_9 P_{H_2O} + k_8 P_{CO_2}^2 + k_{11} P_{H_2O}^2 + k_4 P_{H_2}^2 + k_{12} P_{H_2O} P_{H_2}}{1 + k_2 P_{CO_2} + k_{10} P_{H_2O} + k_3 P_{CO} + k_5 P_{H_2}} \quad (\text{Eq. 47})$$

Si l'on néglige les effets d'inhibition du CO et H₂ (effets généralement observés à haute pression totale), l'expression de la cinétique devient :

$$r = \exp\left(\frac{-\beta X^2}{RT}\right) \frac{k_1 P_{CO_2} + k_9 P_{H_2O} + k_8 P_{CO_2}^2 + k_{11} P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{CO_2} + k_{10} P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 48})$$

Il convient de noter que ni l'équation (Eq. 48) et encore moins l'équation (Eq. 47) n'ont pu être validées par des résultats expérimentaux obtenus dans une atmosphère mixte. Cette situation montre que les mécanismes chimiques mis en jeu lors de l'attaque du carbone par un mélange de CO₂ et H₂O restent encore mal connus.

Sorensen et Laurendau ont proposé une cinétique sur la base des mécanismes d'adsorption pour décrire la gazéification du char dans un mélange de CO₂ et H₂O selon la relation suivante reprise par Barrio [133] :

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_2 P_{CO_2}}{1 + \frac{k_1}{k_3} P_{H_2O} + \frac{k_2}{k_3} P_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 49})$$

L'inconvénient de ce modèle est qu'il n'intègre pas l'interaction entre les deux réactifs et la compétition pour l'accessibilité aux sites actifs. C'est d'ailleurs cet aspect qui expliquerait les difficultés observées par certains auteurs pour la validation de ce modèle [133].

D'autres auteurs comme Robert et Harris, en partant de l'hypothèse de blocage des sites actifs par le CO₂ ont dérivé des cinétiques sur la base des considérations des mécanismes multi-étapes de Langmuir et ont tenu compte de la compétition des réactifs pour les mêmes sites actifs [110]. Ils ont finalement proposé comme modèle l'expression de l'équation suivante :

$$r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix} = r_{[CO_2]}^0 + r_{[H_2O]}^0 \left(1 - \frac{(k_1 / k_3) p_{CO_2}}{1 + (k_1 / k_3) p_{CO_2}} \right) \quad (\text{Eq. 50})$$

où $k_i = A_i \cdot \exp(-E_{a_i} / RT)$, sont des constantes cinétiques obéissant à la loi d'Arrhenius.

On remarque que cette formulation peut se ramener sous la forme (Eq. 51) où θ_{CO_2} représente le taux de recouvrement des sites actifs par le CO_2 tel que défini au §II.1.1.1.c/- :

$$r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix} = r_{[CO_2]}^0 + r_{[H_2O]}^0 (1 - \theta_{CO_2}) \quad (\text{Eq. 51})$$

Dans ce cas, la vitesse de gazéification est une combinaison linéaire des vitesses relatives au CO_2 et H_2O , avec des coefficients respectifs 1 et $(1 - \theta_{CO_2})$. Ces auteurs ont fait l'hypothèse que la cinétique de la réaction C- CO_2 était négligeable devant celle de la réaction C- H_2O . Nous verrons dans la partie expérimentale de cette étude que cette hypothèse est discutable dans certains cas. D'autre part, ils ont hâtivement conclu sur l'effet inhibiteur du CO_2 sur la réaction de gazéification alors qu'ils se sont basés sur des données obtenues jusqu'à 10% de conversion. Comme nous allons le voir par la suite, plusieurs autres phénomènes sont observables au-delà de ce taux de conversion.

II.1.2 Transferts thermiques et massiques en milieu poreux

Lorsqu'une particule est plongée dans un milieu réactif (atmosphère de H_2O par exemple) maintenu à une température élevée, la température et la concentration en H_2O ont tendance à décroître en diffusant au cœur de celle-ci (*Figure 18*).

Il existe une différence entre les conditions de température et de concentration des réactifs autour de la particule et celles à la surface externe de la particule. Ces différences de température d'une part et de concentration d'autre part sont à l'origine des transports externes de chaleur et de matière. Ces types de transport se font généralement par convection et rayonnement et sont définis par des coefficients respectifs de transfert convectif de chaleur et de matière.

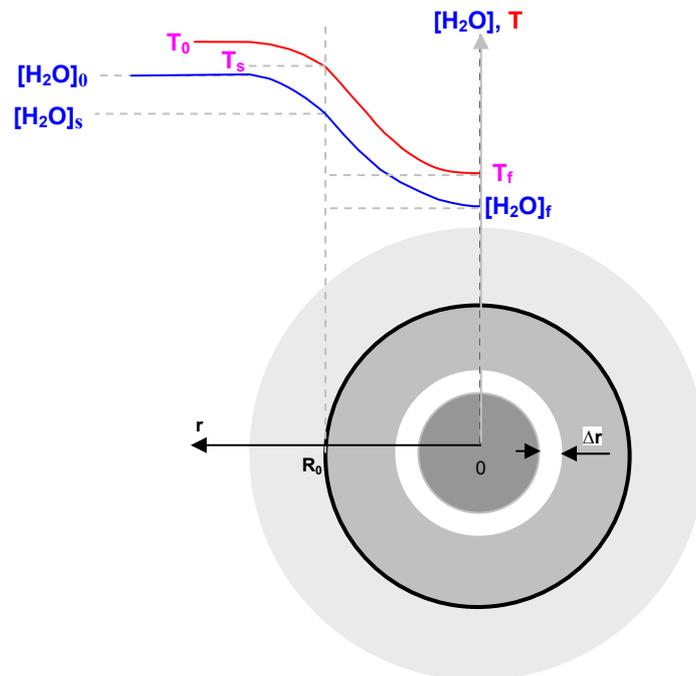


Figure 18 : Illustration des gradients radiaux de température et de concentration de réactif dans une particule pendant la gazéification

Par ailleurs, la réaction qui a lieu dans la particule consomme les réactifs et absorbe l'énergie de gazéification (réaction endothermique) ; ceci induit des gradients internes de concentration et de température. Ces gradients sont à l'origine des transports internes de matière et de chaleur. Les transferts internes de chaleur se font par conduction (loi de Fourier) et par advection (transport de chaleur dans un écoulement de matière) tandis que les transferts internes de matière se font par diffusion (loi de Fick) des espèces à travers les pores de la particule.

Dans les deux cas, le transport de chaleur et de matière par advection (*transport de matière et/ou de chaleur dans un écoulement fluide*) est non négligeable.

II.1.2.1 Transferts externes de chaleur et de matière

II.1.2.1.a/- *Formulation théorique*

II-1.2.1.a.i/- Transferts externes de chaleur

Les transferts thermiques externes se font essentiellement par convection et par rayonnement entre le gaz environnant à la température T_∞ et la surface de la particule à la température T_{surf} . Le flux thermique surfacique \dot{Q}_H^{surf} [$W \cdot m^{-2}$] échangé au cours de ces phénomènes s'exprime par :

$$\dot{Q}_H^{surf} = h(T_{surf} - T_\infty) + \varepsilon_m \sigma (T_{surf}^4 - T_\infty^4) \quad (\text{Eq. 52})$$

où h [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$] représente le coefficient d'échange convectif, ε_m l'émissivité du char et σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$).

D'après la littérature, l'émissivité du carbone est d'environ 0,80 et varie légèrement avec la température. Le char issu de la biomasse peut avoir une émissivité légèrement plus faible résultant de la présence à sa surface d'une petite couche de cendre d'émissivité plus faible ($\varepsilon_m \sim 0,4$ à $1000^\circ C$). Certains auteurs proposent à cet effet l'usage de la valeur 0,75 comme émissivité du char [19, 21].

II-1.2.1.a.ii/- Transferts externes de matière

En ce qui concerne les transferts externes de matière, ceux-ci se font par convection uniquement. Si C_{j_∞} et C_{j_s} représentent respectivement la concentration de l'espèce j dans l'environnement ambiant de la particule et à la surface directe de celle-ci, le flux surfacique de matière échangée à la surface de la particule \dot{Q}_{mj}^{surf} [$mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$] s'écrit :

$$\dot{Q}_{mj}^{surf} = \alpha_j (C_{j_s} - C_{j_\infty}) \quad (\text{Eq. 53})$$

où α_j [$m \cdot s^{-1}$] est le coefficient d'échange convectif de matière (pour l'espèce j).

La méthode de détermination des coefficients d'échange thermique h et massique α_j n'est pas aisée. Elle est généralement basée sur des corrélations qui sont présentées par la suite.

II.1.2.1.b/- *Calcul des coefficients de transport (chaleur et matière)*

Des corrélations empiriques permettent de définir les coefficients de transfert de chaleur et de matière au travers des nombres de Nusselt et de Sherwood respectivement.

Le nombre de Nusselt est obtenu en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl et le nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt. Par ailleurs, d'après l'analogie de Chilton-Colburn entre les transferts de chaleur et les transferts de matière [134-137], ces corrélations sont définies suivant des fonctions identiques par les nombres de Nusselt et de Sherwood, le nombre de Schmidt se substituant au nombre de Prandtl dans la définition du nombre de Sherwood (Eq. 54) :

$$\begin{cases} Nu = f(Re, Pr) \\ Sh = f(Re, Sc) \end{cases} \quad (\text{la fonction } f \text{ est identique dans les deux cas}) \quad (\text{Eq. 54})$$

Les termes, Nu , Re , Pr et Sc représentent les nombres de Nusselt, de Reynolds, de Prandtl et de Schmidt caractéristiques de l'écoulement et respectivement définis par :

$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_\omega}$, $Re = \frac{\rho_\omega U d_p}{\mu_\omega}$, $Pr = \frac{\mu_\omega C_{p_\omega}}{\lambda_\omega}$ et $Sc = \frac{\mu_\omega}{\rho_\omega D_\omega}$ où U est la vitesse de l'écoulement, ρ , μ , λ , et C_p respectivement la masse volumique, la viscosité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique, l'indice ω se rapportant au milieu gazeux ambiant.

A partir de ces corrélations définissant les nombres de Sherwood et de Nusselt, les coefficients de transfert de matière et de chaleur sont définis ci-dessous :

- Pour le coefficient de transfert de matière :

$$\alpha_j = \frac{D}{d_p} Sh \quad (\text{Eq. 55})$$

- Pour le coefficient de transfert de chaleur :

$$h = \frac{\lambda}{d_p} Nu \quad (\text{Eq. 56})$$

Dans la littérature, une grande variété de corrélations permettant de déterminer Nu et Sh est proposée, même pour des géométries similaires. Par exemple, pour un écoulement autour d'une particule sphérique plusieurs auteurs proposent l'expression suivante (Eq. 57) [138] :

$$\begin{cases} Nu = 2 + (0,4Re^{0,5} + 0,06Re^{2/3})Pr^{0,4} \\ Sh = 2 + (0,4Re^{0,5} + 0,06Re^{2/3})Sc^{0,4} \end{cases} \quad (\text{Eq. 57})$$

Lu Hong et co-auteurs dans leurs récents travaux sur l'effet de la géométrie de particule sur la réactivité de la biomasse proposent plutôt l'expression suivante pour les particules sphériques :

$$\begin{cases} Nu = 1,05 + 0,6Re^{0,65}Pr^{0,33} \\ Sh = 1,05 + 0,6Re^{0,65}Sc^{0,33} \end{cases} \quad (\text{Eq. 58})$$

En ce qui concerne les particules ***non sphériques*** sous forme de plaque, cette même étude propose l'expression (Eq. 59) [19]. La même expression est retrouvée notamment dans de nombreuses publications scientifiques [139-141].

$$\begin{cases} Nu = 0,644Re^{0,5}Pr^{0,348} \\ Sh = 0,644Re^{0,5}Sc^{0,348} \end{cases} \quad (\text{Eq. 59})$$

Ces corrélations sont utilisées dans la littérature aussi bien pour des solides à surfaces lisses que pour les surfaces rugueuses (milieu poreux). Les transferts externes dépendent de la porosité du milieu ; des auteurs ont proposé une variété de corrélations dépendant de la porosité [134, 137, 138, 142-144]. Ainsi, en les inventoriant, Dwivedi et al. ont montré que le facteur de transfert était proportionnel au nombre de Reynolds et inversement proportionnel à la porosité du milieu. Les conclusions de ces travaux proposent les corrélations suivantes (Eq. 60) qui ont été validées par les données expérimentales de divers auteurs [137, 144] :

$$\begin{cases} Nu = \frac{0,4548}{\varepsilon} Pr.Re^{0,5931} \\ Sh = \frac{0,4548}{\varepsilon} Sc.Re^{0,5931} \end{cases} \quad \varepsilon \text{ est la porosité du milieu} \quad (\text{Eq. 60})$$

II.1.2.2 Transferts internes de chaleur et de matière

Nous allons dans ce paragraphe montrer comment se calculent les résistances internes, nécessaires à l'évaluation de la cinétique globale en fonction des concentrations et températures à la surface.

II.1.2.2.a/- ***Transferts internes de chaleur***

L'existence d'un gradient interne de température est à l'origine des transferts de chaleur par conduction à l'intérieur de la particule. Ils sont alors décrits par la loi de Fourier (Eq. 61) :

$$\dot{Q}_{cond} = -\lambda^* \nabla T \quad (\text{Eq. 61})$$

où \dot{Q}_{cond} désigne la densité de flux de chaleur échangé, et λ^* la conductivité thermique effective du milieu poreux.

La problématique de transfert interne de chaleur reste basée sur le degré de précision que l'on aura pour définir la conductivité thermique effective du milieu poreux. Ceci n'est pas facile compte tenu du caractère diphasique du milieu, de son anisotropie et du fait que cette conductivité thermique dépend de plusieurs paramètres comme la température, la porosité ou encore l'humidité.

La conduction se fait d'une part dans la phase gazeuse et d'autre part dans la phase solide. Le char est généralement considéré comme une juxtaposition de solide et de gaz de conductivités thermiques respectives λ_{sol} et λ_{gaz} de façon que la conductivité finale soit une

combinaison des deux. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont proposé des corrélations obtenues à partir de données expérimentales. Par exemple, la corrélation de Woodside propose une dépendance suivant une loi en puissance d'ordre ε et $1-\varepsilon$ (Eq. 62) [145] :

$$\lambda_e = \lambda_{sol}^{1-\varepsilon} \cdot \lambda_{gaz}^{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 62})$$

D'autres auteurs proposent une combinaison linéaire des deux conductivités thermiques, affectée des coefficients de proportionnalité ε et $1-\varepsilon$ [109] :

$$\lambda_e = \varepsilon \lambda_{gaz} + (1-\varepsilon) \lambda_{sol} \quad (\text{Eq. 63})$$

Outre la dépendance vis-à-vis de la porosité, certains auteurs ont montré que la conductivité thermique dépendait de la direction des fibres du bois. En effet, cette conductivité est environ 1,8 fois plus élevée dans la direction parallèle aux fibres que dans la direction transversale [21, 146]. Ragland et al. [21] ont montré que la conductivité thermique augmente de 10% à chaque 50 K d'augmentation de température (soit 0,2%/K); ils ont proposé la corrélation suivante :

$$\lambda^*(T) = \lambda^*(T_{ref}) \left[1 + 0,002(T - T_{ref}) \right] \quad (\text{Eq. 64})$$

Par ailleurs, en toute rigueur, l'expression de la conductivité thermique effective doit inclure une composante radiative en plus de la composante conductive. Au regard des difficultés à exprimer la conductivité effective en fonction du rayonnement, plusieurs auteurs proposent des corrélations empiriques prenant en compte ces deux composantes. Kantorovich et al. repris par Mermoud proposent par exemple l'expression sous forme de polynôme du second degré en fonction de la température et donnée par l'équation suivante [2, 147] :

$$\lambda^*(T) = -6,6667 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,0190 \cdot 10^{-3} T - 0,16679 \quad (\text{Eq. 65})$$

Cette expression proposée pour le charbon minéral montre que la conductivité thermique pourrait varier dans l'absolu entre 0,3 et 1,3 W.m⁻¹.K⁻¹. Or, la conductivité thermique mesurée pour la biomasse d'après la littérature varie entre 0,08 et 0,3 W.m⁻¹.K⁻¹. On ne saurait donc transposer cette expression à la biomasse.

On retrouve pour la biomasse des expressions plus simples donnant des valeurs plus vraisemblables suivant une variation linéaire en fonction de la température [21, 148] :

$$\lambda^*(T) = 0,035 + 1,73 \cdot 10^{-4} T \quad (\text{Eq. 66})$$

Pour tenir compte des effets simultanés de la température et de la porosité du milieu, plusieurs auteurs ont proposé l'expression suivante de la conductivité thermique effective [46-48, 149] :

$$\lambda_e = (1-\varepsilon)^\beta \lambda^*(T) \quad \text{avec } 1 < \beta < 2 \quad (\text{Eq. 67})$$

II.1.2.2.b/- *Transferts internes de matière*

Par analogie aux transferts de chaleur, l'existence d'un gradient de concentration d'espèces entre deux points d'un milieu poreux entraîne la diffusion de matière de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. Si C_j désigne la concentration de l'espèce j , alors la densité de flux de matière échangée (\vec{J}_j) est proportionnelle au gradient de sa concentration. Le coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de diffusion. Du fait de la coexistence au sein du milieu poreux des deux phases (solide et fluide), ce coefficient prend en compte les propriétés structurales du milieu poreux ; on l'appelle alors coefficient de diffusion "effectif" que l'on note D_{je}^* . La densité de flux de matière échangée s'exprime alors par la loi de Fick suivant la relation suivante [137, 139, 150] :

$$\vec{J}_j = -D_{je}^* \nabla C_j \quad (\text{Eq. 68})$$

Le coefficient de diffusion effectif dépend de plusieurs types de phénomènes ayant lieu en parallèle et rendant ainsi difficile sa définition. Il s'agit de la diffusion moléculaire (ou diffusion visqueuse), de la diffusion de Knudsen et de la diffusion de surface. Nous reviendrons par la suite sur les deux premiers mécanismes qui sont assez connus et détaillés dans la littérature. Concernant la diffusion de surface, elle traduit la migration vers les sites actifs adjacents des molécules désorbées de certains sites où elles étaient déjà adsorbées. La diffusion de surface est le plus souvent négligée et elle le sera donc dans la suite.

Il existe des méthodes de mesures de la diffusivité effective d'un milieu poreux. Ces méthodes sont presque toutes basées sur la mesure des flux surfaciques de réactif traversant le milieu poreux considéré [137]. Ces méthodes permettent d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion du milieu considéré, mais restent difficilement transposables.

Théoriquement, pour définir avec précision le coefficient de diffusion effectif d'un milieu poreux, il est nécessaire de disposer d'un modèle de structure géométrique du milieu. A cet effet, Armatas a récemment développé une méthode numérique permettant de déterminer la tortuosité locale dans un milieu poreux en fonction d'un modèle de la distribution de la taille des pores et de la connectivité desdits pores [151]. D'autres modèles de la structure poreuse existent dans la littérature comme le modèle à *pores parallèles* [137, 152] ou *les modèles à pores aléatoires* [60, 93]. Tous ces modèles géométriques de la structure poreuse permettent de déterminer la diffusivité effective à partir du coefficient de diffusion équivalent relatif aux phénomènes ayant lieu en parallèle (diffusion ordinaire, diffusion de Knudsen).

Plusieurs auteurs ont montré que la diffusivité effective était proportionnelle à la porosité et inversement proportionnelle à la tortuosité (Eq. 69) [2, 100, 137, 152]. Ce modèle est le plus couramment utilisé dans la littérature.

$$D_{je}^* = \frac{\varepsilon}{\tau} \bar{D}_j \quad (\text{Eq. 69})$$

ε est la porosité, τ la tortuosité du milieu poreux. D'après plusieurs auteurs, le rapport ε/τ a généralement une valeur d'environ 0,15 pour le charbon de biomasse [46, 74].

\bar{D}_j est le coefficient de diffusion équivalent : il intègre tous les mécanismes de diffusion mis en jeu, c'est-à-dire la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen.

Même si le plus prépondérant des mécanismes de diffusion reste généralement la diffusion ordinaire, le régime de diffusion final dépend de la structure poreuse du milieu et notamment de la taille des pores. La **Figure 19** illustre l'effet de la taille des pores sur le régime de diffusion au sein du milieu poreux. On remarque que la vitesse de diffusion est pratiquement nulle pour les diamètres de pores inférieurs à 1 nm. Au delà de cette valeur, la vitesse de diffusion augmente graduellement pour atteindre une valeur maximale constante à partir de 100nm de taille de pore [153].

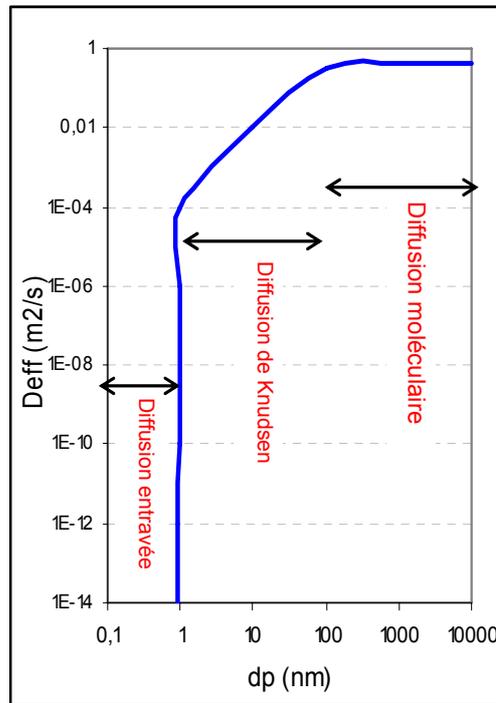


Figure 19 : Effet de la taille des pores sur le régime de diffusion dans un milieu poreux [153]

Les mécanismes de Knudsen ont lieu en parallèle des mécanismes de diffusion moléculaire (ou ordinaires). Le régime de diffusion transitoire est généralement décrit comme la somme des flux dus à la diffusion visqueuse (ou moléculaire) d'une part et à la diffusion de Knudsen d'autre part. Ainsi, la loi de diffusion équivalente est définie suivant la somme des résistances respectives. L'équation de Bosanquet (Eq. 70), définissant la diffusivité équivalente est généralement adoptée dans la littérature [137, 154].

$$\bar{D}_j = \left(\frac{1}{D_{j\omega}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 70})$$

$D_{j\omega}$ et D_k sont la diffusivité moléculaire globale (Eq. 72) et la diffusivité de Knudsen (Eq. 73) respectivement et relèvent des mécanismes différents définis en détail par la suite.

II-1.2.2.b.i/- Diffusion ordinaire ou visqueuse

La diffusion ordinaire ou binaire (encore appelée diffusion moléculaire ou visqueuse) est la diffusion d'une espèce (j) dans un milieu fluide (ω). C'est un mécanisme relevant de la théorie moléculaire des gaz. On retrouve dans la littérature plusieurs expressions permettant de déterminer le coefficient de diffusion binaire $D_{j\omega}$ en fonction de la température, de la pression, des masses molaires et des diamètres de collision des espèces. Les plus usuelles sont les formulations développées par Hirshfelder, reprises dans «The Handbook of Mechanical Engineering» et données par l'équation (Eq. 71) suivante [139, 150] :

$$D_{j\omega} = \frac{1,8829 \cdot 10^2 \cdot T^{3/2}}{P \sigma_{j\omega}^2 \Omega_D} \sqrt{\left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_\omega}\right)} \quad (\text{Eq. 71})$$

P, T et M désignant respectivement la pression, la température et les masses molaires des espèces tandis que σ et Ω_D désignent respectivement le diamètre de collision et l'intégrale de collision des molécules. Ce sont des grandeurs spécifiques au type de déplacement des molécules et dont les définitions relèvent de la théorie moléculaire des gaz.

Dans tous les cas, en fonction de la température et de la pression, le coefficient de diffusion moléculaire peut simplement s'exprimer à partir d'une valeur de référence (généralement fournie par des tables) :

$$D_{j\omega}(T, P) = D_{j\omega}(T_{ref}, P_{ref}) \left(\frac{P_{ref}}{P}\right) \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{3/2} \quad (\text{Eq. 72})$$

L'équation (Eq. 72) définit donc la diffusivité moléculaire d'une espèce j dans un milieu complètement fluide en fonction de la température et de la pression prévalant dans ce milieu.

II-1.2.2.b.ii/- Mécanismes de diffusion de Knudsen

Lorsque les pores de la matière poreuse ont une dimension faible ($1 < dp < 100$ nm) par rapport au libre parcours moyen des molécules gazeuses, les chocs des molécules de gaz sur la paroi solide sont alors très importants et la seule loi de Fick ne suffit plus pour décrire le phénomène ; on a donc recours à une autre forme de diffusion appelée diffusion de Knudsen. Lorsque la taille des pores approche le libre parcours moyen des molécules adsorbées, la diffusion de Knudsen est alors négligée et seul est pris en compte le mécanisme de diffusion ordinaire [139, 140, 153].

D'après la théorie moléculaire des gaz, la diffusivité de Knudsen est proportionnelle au rayon moyen des pores de la particule (r) et à la vitesse moyenne des molécules. Elle est donnée par la relation suivante [46-48, 139, 141, 150, 151, 155] :

$$D_k = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{Eq. 73})$$

Où r représente le rayon moyen des pores, M la masse molaire moyenne du fluide, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température.

II.1.2.2.c/- *Autres modes de transport de chaleur et de matière*

Au sein de la particule, il existe d'autres formes de diffusion de la chaleur et de la matière dues à certains effets dont les plus courants sont l'effet Dufour (chaleur) et l'effet Soret (matière). Le principe général gouvernant ces modes de transport est que la matière, en diffusant, transporte de l'énergie et vice versa [140] :

L'effet Dufour est la diffusion de chaleur au sein d'un milieu du fait de l'existence dans ce milieu d'un gradient important de concentration de matière. La matière en diffusant transporte alors de la chaleur.

L'effet Soret ou effet thermo-diffusion est la diffusion de la matière du fait de l'existence au sein du milieu d'un important gradient de température. Les molécules chaudes (donc moins denses) se déplacent et ont tendance à s'éloigner de la source chaude qui voit arriver les molécules froides (plus denses).

Ces effets sont le plus souvent négligeables.

En dehors de ces effets, il existe des mécanismes de transports imposés par la pression. Dans un milieu poreux, l'écoulement du fluide est contrôlé par l'existence d'un gradient de pression. Cet écoulement, régi par la loi de Darcy (Eq. 74), transporte en même temps de la chaleur par advection et de la matière.

$$\vec{\nabla}P = -\mu K^{-1}\vec{V} \quad (\text{Eq. 74})$$

où μ et K représentent respectivement la viscosité du fluide et la perméabilité du milieu poreux.

L'équation de Darcy permet notamment lors de la modélisation de calculer le champ de vitesse connaissant le champ de pression et vice-versa.

La perméabilité du char est une propriété intrinsèque du char qui dépend fortement de la porosité et de la structure des pores. Compte tenu de la complexité de la structure morphologique des matériaux (taille, forme et orientation des pores), il est difficile de déterminer cette grandeur. Cependant certains auteurs ont dérivé une expression reliant la perméabilité à la porosité [156-158]. Cette expression dite de «Kozeny-Carman» est aujourd'hui couramment utilisée [2, 159] :

$$K = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{d_p^2}{a} \quad (\text{Eq. 75})$$

où $\phi = \frac{d_p^2}{a}$ est la constante de Kozeny-Carman, d_p le diamètre de la particule et a un facteur caractéristique de la géométrie de la particule.

II.1.3 Structure morphologique

II.1.3.1 Description de la structure morphologique des particules de char

Les réactions hétérogènes sont contrôlées par le couplage des réactions chimiques et des mécanismes de diffusion. L'ensemble des propriétés caractéristiques de la texture de la particule de char va ainsi influencer la réaction de gazéification (mécanismes de transfert + réactions chimiques). Ces propriétés sont : la porosité, la tortuosité, la surface réactive, la distribution et la taille des pores ainsi que la direction des fibres dans le bois.

(i)- La porosité totale

La particule de char possède des cavités ou des canaux appelés pores. L'ensemble de ces cavités est caractérisé par une propriété appelée porosité définie comme la fraction de volume qu'elles occupent (volume vide) rapportée au volume total de la particule (**Figure 20**). C'est un paramètre important affectant la diffusion dans le matériau. Selon la classification de l'IUPAC, on distingue trois types de pores :

- Les macropores : $d_p > 50\text{nm}$;
- Les mésopores : $2\text{nm} < d_p < 50\text{nm}$;
- Les micropores : $d_p < 2\text{nm}$.

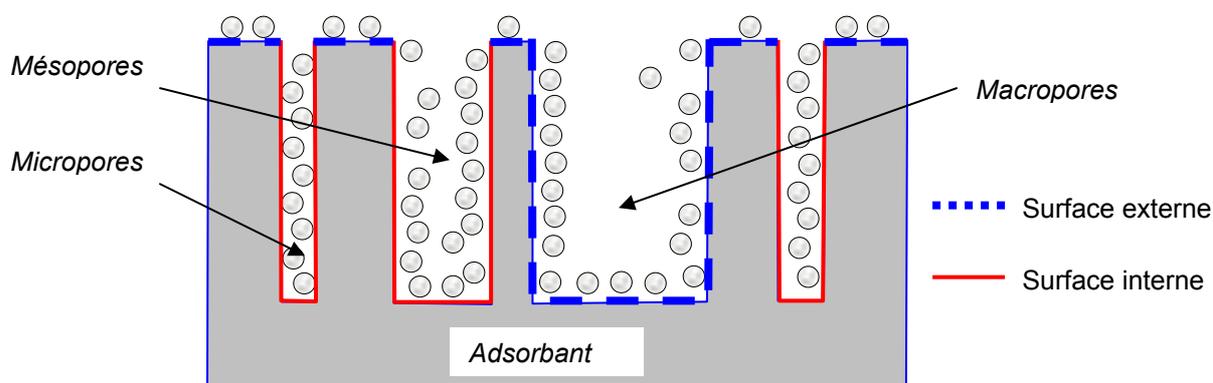


Figure 20 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon

La présence des micropores dans un matériau a pour conséquence d'augmenter considérablement le rapport surface de contact sur volume de pore, et ainsi d'augmenter sa capacité d'adsorption.

(ii)- la tortuosité (τ)

La tortuosité d'un matériau est une propriété qui décrit la structuration des pores dans un milieu poreux ; elle est définie comme le rapport entre la longueur du chemin effectivement suivi par un fluide pour se diffuser d'un point à l'autre du milieu et la distance directe séparant les deux points. Elle joue un rôle important dans la réaction de gazéification du char puisqu'elle influence la diffusion des réactifs et produits de réaction dans le milieu poreux.

Tout comme les autres propriétés structurales de la particule, elle est difficile à déterminer. Plusieurs auteurs l'adoptent comme englobant toutes les incertitudes structurales

de la particule et plusieurs estimations sont ainsi faites. Les valeurs de la littérature sont comprises entre 2 et 5 pour le charbon minéral [42, 160]. Tout comme la porosité, sa valeur est variable suivant le taux de conversion du char. Plusieurs études dans la littérature proposent que le rapport ε/τ entre la porosité et la tortuosité soit proche de la valeur 0,15 pour des adsorbants comme le charbon actif. Groeneveld et Van Swaaij, à la suite de leurs expériences sur la gazéification des particules de char ont trouvé des valeurs du rapport ε/τ variant entre 0,14 et 0,20 [46, 74].

(iii)- *La direction (orientation) des fibres*

L'orientation des fibres dans la particule influence les mécanismes de transfert de chaleur et de matière. En effet, ces derniers ne sont pas les mêmes selon la direction considérée (radiale, longitudinale ou tangentielle) [146]. Dans la direction longitudinale par exemple, la tortuosité est plus faible et la diffusion se fait alors plus facilement (**Figure 21**).

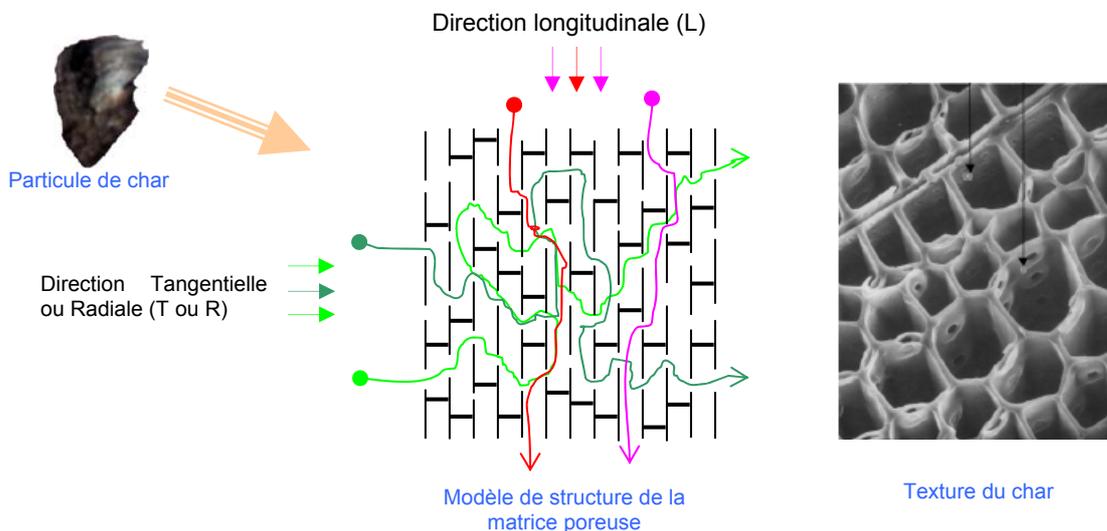


Figure 21 : Modèle de la structure poreuse d'une particule de char : illustration des transferts longitudinal et transversal [146]

(iv)- *La surface réactive*

Les parois des cavités constituant les pores de la particule présentent une aire spécifique plus ou moins importante. Pour une particule, la surface totale des pores comprend d'une part la *surface externe* regroupant la surface extérieure de la particule et la surface des macropores et d'autre part la *surface interne* constituée de la surface des mésopores et des micropores (**Figure 20**). La surface spécifique joue un rôle important dans les réactions hétérogènes, mais reste sujette à beaucoup de controverse. Au-delà de la surface spécifique il convient de distinguer « la surface réactive » qui est la surface occupée par les sites participant effectivement à la réaction. La définition de la surface réactive initiale reste discutable. Même si la question a été sérieusement traitée en ce qui concerne le charbon minéral, elle l'est moins pour le charbon de bois.

Des auteurs comme Fushimi et al. [161] expliquent que les macropores, parce que plus accessibles aux réactifs, sont le siège principal de la réaction, alors que les micropores n'y participent que très peu. Leur réflexion s'appuie sur les différences de réactivité observées sur leurs chars, liées à des différences dans les surfaces macroporeuses. Cette hypothèse est très critiquable dans la mesure où la surface externe (surface des macropores + surface extérieure) est négligeable devant la surface interne (surface microporeuses) (**Figure 20**) [77, 129, 162, 163].

D'ailleurs, ce point de vue n'est pas partagé par un bon nombre de chercheurs qui s'accordent plutôt sur le fait que c'est la surface développée par les micropores qui est la surface réactive. Les réactions chimiques ont lieu dans les micropores alors que les macropores servent de canaux de transport des réactifs et des produits au sein de la particule [93, 164]. Blanco et al. après une étude de l'adsorption du CO₂ sur le char ont conclu que les sites actifs pour la gazéification au CO₂ se trouvaient dans les micropores [165].

(v)-la distribution poreuse

C'est une propriété qui décrit la répartition des pores en différentes classes de tailles. Elle joue un rôle non négligeable dans les mécanismes de transfert de matière puisqu'elle permet de prédire les différents modes de diffusion mis en jeu. La diffusion se fera par exemple selon les mécanismes de diffusion de Knudsen dans les pores de petite taille (<100nm) alors que dans les pores de grande taille, les mécanismes ordinaires vont majoritairement contrôler le transfert de matière [166].

Toutefois, de façon absolue, toutes les techniques et méthodes de caractérisation de la texture du matériau poreux restent complexes et discutables. Les résultats dans la littérature sont différents les uns des autres selon les auteurs, les modes opératoires et les appareillages utilisés. Ceci rend difficile la comparaison des résultats.

La chimisorption qui entraîne la modification de la structure électronique du matériau, ne peut pas être utilisée pour caractériser la texture du solide. En revanche, l'adsorption physique, qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz d'une part et éventuellement de la condensation des vapeurs d'autre part, peut être utilisée à cet effet puisqu'elle ne change pas les propriétés du matériau. Les méthodes basées sur les phénomènes d'adsorption permettent de déterminer la taille des pores, la distribution poreuse et la surface spécifique.

De plus, il a été démontré par plusieurs auteurs que ces paramètres varient au cours de la conversion [2, 115, 167-170]. La prise en compte de cette variation n'est pas aisée et plusieurs auteurs ne s'accordent pas toujours sur les paramètres subissant cette évolution.

II.1.3.2 Profil de structure

Pour établir un modèle dynamique de gazéification prenant en compte l'évolution de la structure, Wang & Bhatia ont supposé une évolution de la microporosité et du diamètre des pores de la particule [93]. Certains auteurs considèrent directement une variation de la surface réactive durant la transformation [52, 53, 60]. Mais dans l'un ou l'autre cas, rien n'est dit en ce qui concerne le comportement des autres paramètres caractéristiques de la texture.

Comment faut-il tenir compte de l'évolution de la porosité, de la taille des pores, de la tortuosité, de la concentration des sites actifs ou celle de la surface ?

De nombreux auteurs ont convenu de prendre explicitement en compte cette évolution par l'introduction d'une fonction qui englobe l'évolution de la structure morphologique du char. Cette fonction est connue dans la littérature sous le nom de *profil de structure*.

La concentration des sites actifs (*nombre de sites participant à la réaction par rapport au nombre total de sites disponibles*) reste un paramètre déterminant de la réactivité. La valeur initiale de celle-ci est importante pour définir complètement la réactivité. Nous avons vu que celle-ci pourrait s'exprimer par une fonction $g(T, p)$ dépendant uniquement de la concentration initiale des sites actifs et par une fonction $f(X)$ suivant l'expression (Eq. 11) :
$$R(X) = g(T, p).f(X).$$

Durant la conversion, du fait de l'évolution de la structure morphologique du char, il y a modification permanente des sites actifs accessibles à la surface, ce qui influence la vitesse d'adsorption à la surface. La fonction $f(X)$ prend en compte toutes ces irrégularités observées expérimentalement. Elle décrit l'évolution de la structure morphologique de la particule et englobe les évolutions de toutes les propriétés structurales de la particule susceptibles d'avoir un effet indépendant de la température et de la pression. A ce titre elle est supposée invariante dans un large domaine de température et pression [59].

Plusieurs formulations sont proposées dans la littérature pour modéliser l'évolution de la texture de la particule durant sa conversion. Dans certains cas, les auteurs n'ont pas cru parler explicitement de ce facteur, parlant par exemple de facteur de correction [57, 62]. Le facteur de correction utilisé dans le modèle de Dutta et Wen est défini comme étant le rapport entre la surface spécifique des pores disponibles au niveau de conversion quelconque X et la surface spécifique totale des pores.

Dans tous les cas, les différentes fonctions proposées dans la littérature visent à traduire l'ensemble des changements qui ont lieu au niveau des surfaces internes du milieu poreux au cours de la conversion, et affectant la réactivité du matériau [65, 66]. Il s'agit donc du profil de structure tel que nous l'avons défini plus haut.

A partir des corrélations de la littérature, nous avons pu déduire les différentes formulations de ces fonctions de structure : une synthèse est présentée dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Quelques modèles de profils de structure rencontrés dans la littérature

N°	profil de structure	modèle	Réactifs	Combustible	Références
(1)	$f(X) = (1-X)^{-1/3}$	Cœur rétrécissant	- O ₂	Charbon minéral	[59]
(2)	$f(X) \propto \frac{a}{1-X} \left(\frac{b+(1-b)X}{b} \right) \left(\frac{\ln[b+(1-b)X]}{\ln b} \right)^\alpha \exp(-\beta X)$ $a = 0,0029; b = 0,104; \alpha = 1; \beta = 2,05$ (Char I) $a = 0,003; b = 0,0095; \alpha = 1,90; \beta = 0$ (Char II) $a = 0,004; b = 0,042; \alpha = 1,19; \beta = 3$ (CharIII)	Modèle à pore aléatoire	- O ₂	Charbon minéral	[59]
(3)	$f(X) \propto a \left(1 + \frac{\ln(1-X)}{\ln(1-b)} \right)^\alpha$ $a = 0,000294; b = 0,0765; \alpha = 0,642$	Modèle à pore aléatoire	- O ₂	Charbon minéral	[59]
(4)	$f(X) = (1-X)\sqrt{1-\psi \ln(1-X)}$ $\psi = \frac{4\pi L_0(1-\varepsilon_0)}{S_0^2} = \text{constante de la structure poreuse}$	Modèle à pore aléatoire	- CO ₂ - H ₂ O	Charbon minéral	[57, 60, 65, 66]
(5)	$f(X) = (1-X) \left((1+\varphi) \sqrt{1 - \frac{\psi \ln(1-X)}{(1+\varphi)^2}} - \varphi \right)$	Modèle discret à pore aléatoire	- H ₂ O	Charbon minéral	[61]
(6)	$f(X) = 1 \pm 100X^{\nu\beta} \exp(-\beta X)$ $\begin{cases} 0,6 < \nu < 1 \\ 4 < \beta < 10 \end{cases}$ ν et β constante dépendant de chaque char	Modèle empirique de Dutta et Wen	- CO ₂	Charbon minéral	[57, 62]
(7)	$f(X) = \exp(-\beta X^2)$ $\beta = f(T, p_{H_2O}, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{CO})$	Modèle empirique de Johnson (1974)	- CO ₂ - H ₂ O	Charbon minéral	[51, 57, 171]
(8)	$f(X) = \nu(1-X)^{2/3} \exp(-\beta X^2)$ $\beta = f(T, p_{H_2O}, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{CO})$; ν = constante dépendant du char	Modèle empirique de Johnson (1974)	- CO ₂ - H ₂ O - H ₂ O + CO ₂	Charbon minéral	[33, 57, 63, 64, 172]

N°	profil de structure	modèle	Réactifs	Combustible	Références
(9)	$f(X) = (1-X)^{2/3} [1 - (1-X)^{1/3}]^{1-\beta}$	Modèle empirique (Ocampo, 1983)	- H ₂ O	Charbon minéral	[33]
(10)	$f(X) = 1,509 [\varepsilon_0 - 0,32 + X(1 - \varepsilon_0)]^{1,474}$ $\varepsilon_0 =$ porosité initiale du char	Modèle de Gaz Poussiéreux (DGM)	- O ₂	Coke de pétrole	[117]
(11)	$f(X) = (1-X)^{2/3}$	Cœur rétrécissant	- CO ₂ - H ₂ O	Biomasse	[49, 57]
(12)	$f(X) = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon} = \frac{1}{1-X}$ $\varepsilon_0 =$ porosité initiale du char	Modèle de particule (sémi-homogène)	- H ₂ O	Biomasse (Hêtre)	[2, 168]
(13)	$f(X) = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\alpha = \left(\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon}\right)^\alpha = \left(\frac{1}{1-X}\right)^\alpha$	Modèle de particule	- O ₂	Charbon minéral	[45, 173-175]
(14)	$f(X) = (1-X) \left(1 + (p+1)(bt)^p\right) \sqrt{1-\psi \ln(1-X)}$	Modèle à pore aléatoire modifié	- CO ₂	Biomasse (Sapin)	[52, 53]
(15)	$f(X) = 32,2X^6 - 57,2X^5 + 46,1X^4 - 16,04X^3 + 2,92X^2 + 0,29X + 0,53$	Empirique	- H ₂ O	Biomasse	[176]
(16)	$f(X) = 66X^5 - 140X^4 + 110X^3 - 37X^2 + 6,3X - 0,09$	Empirique	- CO ₂	Biomasse (Olive)	[47, 48]
(17)	$f(X) = 35,8X^5 - 87,6X^4 + 78,1X^3 - 28,2X^2 + 5,5X - 0,1$	Empirique	- CO ₂	Biomasse (Olive)	[50]

Ce tableau présente 17 fonctions de structure de la littérature déterminées de manière empirique ou à partir de modèles physiques d'évolution de la structure. Ces modèles sont obtenus pour des combustibles variés (charbon minéral, bois, biomasse) et dans diverses atmosphères réactives (O_2 , CO_2 , H_2O).

Les allures de quelques unes de ces fonctions (**Figure 22**) présentent une très grande dispersion. De plus, les fonctions validées pour la biomasse sont monotonement croissantes tandis que celles relatives au charbon minéral sont parfois décroissantes et très différentes les unes par rapport aux autres. Ceci va dans le sens des résultats des études qui concluent que la réactivité de la biomasse est croissante avec le taux de conversion contrairement à celle du charbon minéral [170, 177, 178]. Cette situation met en relief la nécessité d'une détermination empirique du profil de structure dans chaque cas (réactif et matériau) plutôt que d'adopter des modèles de structure géométrique existants.

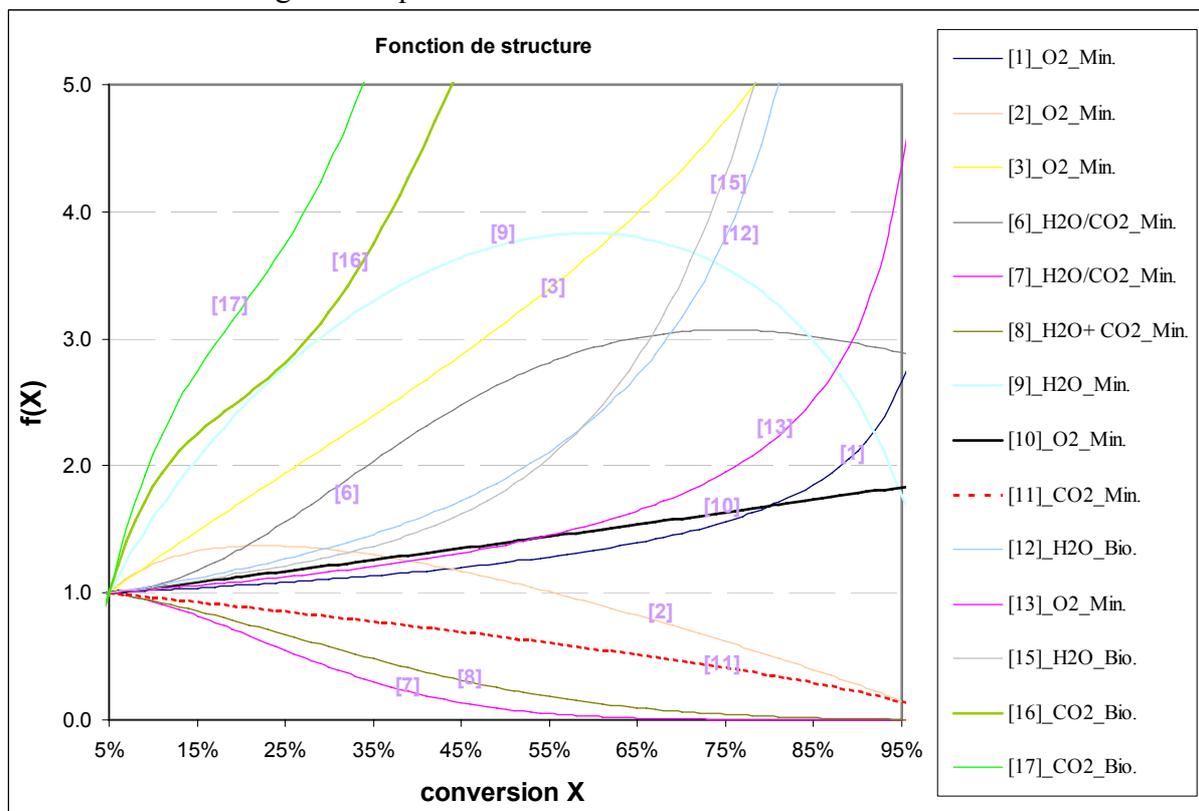


Figure 22 : Représentation des modèles de "fonction de structure" rencontrés dans la littérature suivant les natures de matière première et de réactifs considérés (Min.=charbon minéral et Bio.=char de biomasse ; les numéros renvoient aux n^{os} d'ordre du **Tableau 8**)

Graphiquement, il est possible de déterminer des modèles empiriques à partir des expériences. Plusieurs auteurs ont utilisé cette démarche pour proposer des modèles [50, 67, 96, 179].

Nous serons amenés au chapitre III à utiliser certaines de ces fonctions pour la modélisation de la gazéification d'une particule isolée.

II.2 PARAMETRES INFLUENÇANT LA REACTION DE GAZEIFICATION A L'ECHELLE D'UNE PARTICULE ISOLEE

Plusieurs paramètres influencent la cinétique de gazéification. On peut distinguer, comme le font certains auteurs, des paramètres relatifs [180] :

- aux caractéristiques chimiques intrinsèques du char (essence ou type de bois, structure morphologique, composition chimique, conditions de pyrolyse) ;
- à la structure physique du char (taille, forme géométrique, conditions de pyrolyse) ;
- à l'environnement réactif (température, concentration des gaz réactifs et pression totale, type d'écoulement).

Bien sûr, il existe un couplage fort entre ces différents paramètres et leur influence sur la cinétique. Par exemple, les conditions de pyrolyse affectent à la fois la cinétique intrinsèque et la structure physique du char. De même, la température affecte directement la réactivité intrinsèque du char, mais également la structure morphologique de la particule.

Dans un souci de simplification, nous proposons une classification des paramètres comme suit :

- d'une part, les paramètres influençant la réactivité intrinsèque c'est-à-dire la constante de vitesse $r(T, p)$ précédemment définie. Il s'agit de la nature de l'essence, de la composition chimique du char, de la température, des concentrations des gaz réactifs et de la pression totale ;
- d'autre part, les paramètres affectant les phénomènes de surface ou encore le profil de structure c'est-à-dire le facteur $f(X)$ de l'équation (Eq. 11). Il s'agit des conditions de pyrolyse, de la structure morphologique initiale du char (surface spécifique, porosité) ;
- et enfin les paramètres affectant les phénomènes physiques de transport de chaleur et de matière. Il s'agit de la taille et forme géométrique du char, de la structure morphologique du char (porosité, tortuosité, direction des fibres).

Evidemment, il reste difficile de découpler complètement ces facteurs dans la mesure où certains peuvent influencer à la fois les phénomènes chimiques et physiques. Par exemple, la température dont l'influence est importante sur la cinétique intrinsèque va aussi influencer les mécanismes de transfert de chaleur et de matière. De même, la structure morphologique initiale influence le profil de structure en même temps qu'elle a un impact significatif sur les phénomènes de transport.

II.2.1 Facteurs influençant la cinétique intrinsèque du char

II.2.1.1 La nature de la biomasse

La nature de la biomasse influence la cinétique de pyrolyse et les caractéristiques physiques et morphologiques du charbon produit. Elle agit également sur la cinétique intrinsèque de gazéification.

Ainsi, la composition de l'essence initiale et les ratios H/C et O/C notamment vont modifier la qualité des charbons produits en terme de composition chimique (ratios H/C et O/C du charbon). La gazéification du charbon est ainsi influencée en conséquence [33].

A noter également que la qualité du charbon produit dépend de la partie de l'arbre considérée. Numazawa indique en effet que l'écorce est susceptible de produire un charbon plus poreux avec une grande propension à l'effritement et l'aubier un charbon moins dense que le cœur de l'arbre [181].

D'une manière générale, plusieurs études comparatives ont été réalisées sur la gazéification de la biomasse de différentes essences. Kumar et al. ont montré que la réactivité du char d'eucalyptus était plus faible que celle du char d'acacia obtenu dans les mêmes conditions de pyrolyse (800°C, 1 heure de temps de séjour et grande vitesse de chauffe) [114]. De récentes études ont été réalisées sur la réactivité à la vapeur d'eau durant la gazéification du char de hêtre d'une part et de pin maritime d'autre part. Il ressort que le char de pin (bois tendre) est plus réactif que le char du hêtre (bois dur) [2, 100, 182].

Moilanen et al. ont étudié la gazéification d'une dizaine d'espèces différentes et ont montré les différences de réactivité au cours de la gazéification [170, 178, 183]. Sur la **Figure 23**, ces auteurs montrent comment la réactivité du bois varie pendant la gazéification suivant les essences de biomasse.

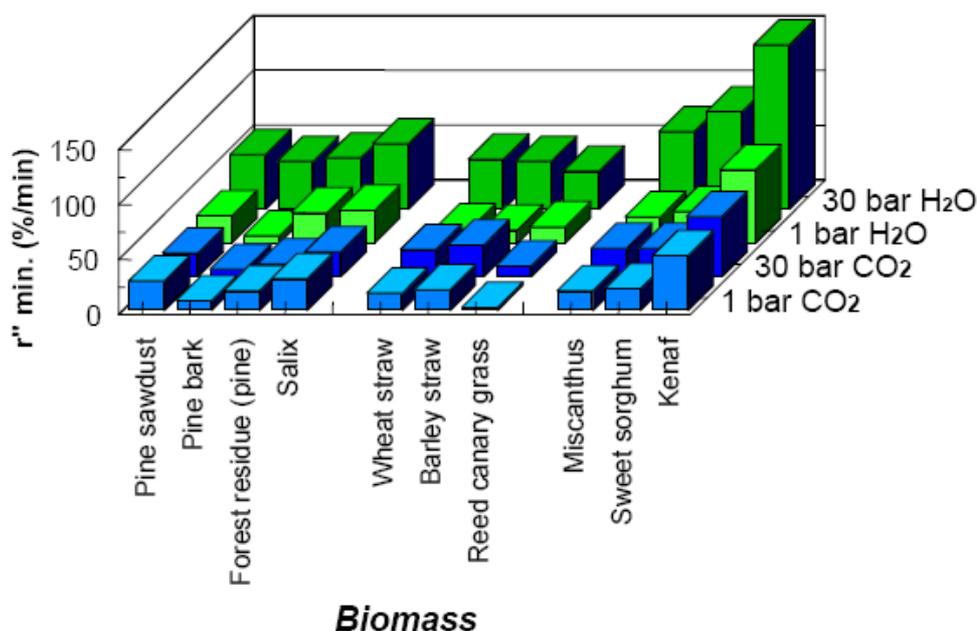


Figure 23 : Influence de l'essence de biomasse, de l'atmosphère de réaction et de la pression sur la réactivité du char pendant le procédé de gazéification [170]

D'autre part, la teneur en cendres des charbons varie selon les essences ainsi que la composition minérale de ces cendres. Les cendres de bois contiennent plusieurs substances minérales dont les teneurs dépendent de l'espèce (oxydes de calcium, de magnésium, de potassium, de fer, de silicium, de chrome, de cuivre, de nickel et de zinc) [92, 180]. Di Blasi a notamment travaillé sur plusieurs types de biomasse (paille de blé, pin, grignons d'olive, résidus de raisin) et même si ses résultats montrent une forte dominance des oxydes de calcium, de potassium et de magnésium dans les cendres, leurs proportions respectives varient en fonction de l'espèce considérée. Mermoud, en travaillant sur du charbon de hêtre, a, en plus du calcium, potassium et magnésium, noté la présence d'autres éléments tels que le phosphore, le manganèse, le sodium, le zinc et le cuivre puis a rapporté l'effet catalytique que ces éléments inorganiques ont sur la gazéification à la vapeur d'eau [2].

Plusieurs auteurs ont montré que la présence des substances minérales agissait sur la gazéification en augmentant les rendements en gaz et les vitesses de réaction [180, 184-188].

Par ailleurs, certaines études en cours montrent que l'imprégnation de la biomasse par les matières minérales permet au cours de la phase de pyrolyse, l'insertion de nanoparticules à base de fer et nickel dans les sites actifs de charbon. Ceci pourrait avoir pour effet d'améliorer les ratios H_2/CO des gaz produits dans le procédé de gazéification. Deux de ces études sont notamment réalisées au CIRAD dans le cadre des travaux de thèse de *Yohan Richardson* pour la pyrolyse et *Alexandre Herisson* pour la gazéification respectivement.

II.2.1.2 La température

La température contribue principalement à vaincre la première barrière que constitue l'énergie d'activation lors d'une réaction chimique. A cet effet, elle agit directement sur les constantes de vitesse des réactions et influence fortement la réactivité.

D'ailleurs, Mermoud a observé que la gazéification des particules de charbon de bois de hêtre à la vapeur d'eau était 6,5 fois plus rapide à 1000°C qu'à 800°C. Ollero et al. en 2003, en travaillant sur la gazéification au dioxyde de carbone des résidus de pressage d'huile d'olive, ont montré que la réactivité augmentait dans un rapport de 5 lorsque l'on passait de 800°C à 950°C. De nombreux autres auteurs ont fait des constats similaires [24, 189].

La littérature mentionne enfin les effets non négligeables de la température sur la production et la composition des gaz. L'explication avancée dans la plupart des cas est que la température contribue à augmenter l'activité catalytique des substances minérales contenues dans la matière première, influençant ainsi le rendement de production et la composition des gaz [186, 187, 190, 191]. Dans le même ordre d'idées, d'autres auteurs estiment que l'augmentation de la production d'hydrogène observée avec l'augmentation de la température est due au regain d'importance de la réaction de shift. En effet, au-delà, de 750°C, les conditions de gazéification à la vapeur d'eau se rapprochent de celles de l'équilibre thermodynamique, rendant la réaction de shift plus probable dans le sens direct [13, 192-194].

II.2.1.3 La nature de l'atmosphère réactive et les concentrations des espèces gazeuses

Les concentrations ou pressions partielles des réactifs au cours des réactions hétérogènes (gazéification), vont influencer le taux de recouvrement des sites actifs (voir mécanismes d'adsorption au paragraphe II.1.1.1.b/- de la page 39). Il est donc évident que la vitesse de réaction sera d'autant plus grande que les concentrations des gaz réactifs (O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO) seront importantes.

Certains chercheurs qui se sont intéressés à des environnements à haute pression ont notamment identifié l'effet inhibiteur des gaz comme l' H_2 et/ou le CO sur la réaction de gazéification [33, 64, 73, 80-82, 97, 102, 109].

En ce qui concerne la nature du gaz réactif, les conclusions de plusieurs investigations montrent que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone affectent différemment la structure du carbone au cours de la gazéification. En effet, il ressort de la littérature que le CO_2 développe une surface interne essentiellement constituée de micropores et largement supérieure à celle développée par les autres adsorbats tels que l'azote ou la vapeur d'eau [45, 52, 77, 129, 164, 167, 195, 196]. Blanco et al. font quant à eux remarquer que les molécules de CO_2 ont un coefficient de diffusion plus élevé et qu'il serait de ce fait possible qu'elles pénètrent davantage dans les micropores pour y réagir [165] au contraire des molécules de vapeur d'eau qui par ailleurs sont des molécules polaires et non organiques. Un char macroporeux sera moins réactif qu'un char microporeux. Ces résultats montrent qu'en plus de la réactivité intrinsèque, le profil de structure est également influencé par la nature de l'atmosphère réactive ; en fonction du réactif et des pressions partielles, l'évolution des sites actifs de surface se trouve ainsi modifiée.

Par ailleurs, très peu d'études [57, 110] portent sur l'effet de mélanges de gaz réactifs sur la gazéification pourtant plus représentatifs des procédés industriels. Ces études ne sont pas claires en ce qui concerne l'effet simultané des gaz ; Roberts & Harris ont mené des investigations concernant le mélange H_2O et CO_2 et sont parvenus à conclure à l'inhibition par le CO_2 de la vapogazéification [110].

II.2.1.4 La pression totale

Selon le principe de *LE CHATELIER*¹, une augmentation de pression provoque une évolution du système dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses. Ainsi, l'augmentation de la pression va défavoriser les réactions hétérogènes dans le sens direct (vapo-gazéification et réaction de Boudouard) tandis qu'elle va favoriser les réactions homogènes qui par ailleurs consomment les moles de gaz. On observe par exemple une augmentation de la production du méthane suivant les équilibres d'hydrogénation qui consomment en même temps de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. C'est pour cette raison que certains auteurs pensent que si l'objectif de la gazéification est la production d'un gaz de synthèse (CO et H₂), les basses pressions et hautes températures seraient alors les mieux indiquées ; en revanche, il est préférable d'opérer à des pressions totales relativement élevées et des températures modérées si l'objectif est la production d'un gaz à haut pouvoir calorifique (riche en hydrocarbures) [33].

Pour tenir compte de cet effet non négligeable de la pression, et notamment pour ce qui est des hautes pressions, des auteurs proposent de modifier les cinétiques de gazéification. Les nouveaux modèles ainsi dérivés doivent prendre en compte d'une part les effets inhibiteurs de l'hydrogène sur la gazéification à la vapeur d'eau et d'autre part ceux du monoxyde de carbone sur la gazéification au dioxyde de carbone. En effet, plusieurs auteurs affirment observer une inhibition par les produits gazeux de plus en plus importante à mesure que l'on opère en haute pression totale [49, 51, 64, 73, 80, 82, 98, 102]. La plupart de ces auteurs indiquent aussi que le mécanisme de formation du méthane est favorisé uniquement à une pression élevée par la formation du complexe adsorbé $-(CH_2)$ qui réagit ensuite avec l'H₂ pour former du CH₄ [51, 64, 81, 82, 97].

Moilanen a démontré dans ses récents travaux réalisés sur plusieurs espèces de biomasse dont certains résultats sont reportés en *Figure 23*, que la pression totale avait pour effet d'accroître la réactivité du char durant la gazéification au CO₂ et à l'H₂O [170]. Toujours sur cette figure on remarque que cet effet de la pression totale est variable suivant les espèces de biomasse.

⁽¹⁾ Principe de Le Chatelier (1850-1936): "Si l'on tend à modifier les conditions thermodynamiques (pression, température, concentration) d'un système à l'équilibre, celui-ci réagit de façon à s'opposer, en partie, aux changements qu'on lui impose, jusqu'à ce qu'on obtienne un nouvel équilibre".

II.2.2 Facteurs influençant le profil de structure

Au contraire de la réactivité intrinsèque influencée par la nature chimique du char, du réactif, par la température et la pression, le profil de structure qui évolue avec le taux de conversion est influencé par d'autres paramètres. Ces derniers sont les facteurs pouvant contribuer à modifier au cours de la conversion la concentration des sites actifs, la surface spécifique interne disponible et la distribution poreuse.

II.2.2.1 Conditions de pyrolyse

Plusieurs études ont montré que des conditions de pyrolyse (pression, temps de séjour, vitesse de chauffe et température finale) dépendait la qualité du char produit, notamment en ce qui concerne les propriétés physico-chimiques et morphologiques [45, 101, 113, 114, 164, 167, 196, 197]. Nous nous proposons donc de passer en revue les différents effets que les conditions opératoires de la pyrolyse pourraient avoir sur la gazéification.

II.2.2.1.a/- *Effet de la pression de pyrolyse*

L'effet de la pression sur le char de pyrolyse de la biomasse n'a pas fait l'objet de plusieurs études. On retrouve néanmoins quelques résultats en ce qui concerne le charbon minéral. La pression affecte durant la pyrolyse beaucoup plus la structure morphologique du char que ses autres propriétés. C'est ainsi que le char issu de la pyrolyse sous pression présente de larges surfaces spécifiques et une plus grande surface microporeuse [164]. Etant donné que cette surface joue un rôle important en gazéification, la réactivité de celui-ci sera donc d'autant plus importante qu'il aura été pyrolysé sous une pression élevée. Même si dans la littérature les chercheurs sont d'accord sur les effets de la pression sur la structure du char, il manque de consensus sur l'interprétation de ceux-ci. Roberts et Harris ont étudié la gazéification (sous différentes atmosphères) de char issus de la pyrolyse sous différentes pressions (1 à 15atm) de trois types de charbons minéraux [164]. Ils ont conclu que les hautes pressions augmentaient considérablement les surfaces des méso et macropores ainsi que celles des micropores, et donc la réactivité apparente. Par ailleurs, ils ont confirmé que la pression n'avait aucun impact sur la réactivité intrinsèque du char. Ce résultat tranche donc sur le fait que la pression de pyrolyse n'affecte pas la structure cristalline (chimique) du char, ses seuls effets portant sur la structure morphologique de celui-ci.

Par contre, Zeng en 2005 [45] a montré une baisse des surfaces macroporeuses et microporeuses avec la pression de pyrolyse, et une augmentation de la porosité totale. Ceci avait pour effet de baisser considérablement la réactivité du char à une pression élevée de pyrolyse. Cet auteur fait remarquer dans ses travaux de thèse que ces résultats sont nuancés par le fait que l'on observe une augmentation considérable de la réactivité apparente à mesure que le taux de conversion augmente (à partir d'environ 60%). Ces effets de diminution de la réactivité avec la pression sont observés par d'autres auteurs qui confirment l'augmentation de la porosité et la diminution de la surface spécifique totale [167, 197].

Par ailleurs, la pression de pyrolyse a un impact sur la composition chimique du char; elle augmente légèrement les rapports H/C et O/C [45]. Ceci a pour conséquence de baisser la réactivité du char au cours de la gazéification et d'influencer la composition des gaz obtenus après gazéification.

II.2.2.1.b/- *Effet de la vitesse de chauffe*

Même si la définition de la notion de vitesse de chauffe en pyrolyse reste controversée dans la mesure où les méthodes de détermination sont discutables et peu claires, son influence est reconnue. La pyrolyse rapide a tendance à produire plus de jus pyroligneux et de gaz tandis que la pyrolyse lente produit plus de char. La pyrolyse rapide affecte la structure du char en augmentant la surface spécifique totale du fait de la création de cavités qui augmentent la densité de sites actifs disponibles et donc la réactivité du char pendant la gazéification [113, 114, 167, 197].

En gazéifiant à la vapeur d'eau des particules de char obtenues par pyrolyse de hêtre suivant trois vitesses de chauffe différentes, il a été démontré dans les précédentes études que la réactivité apparente du char pendant la gazéification dépendait fortement de la vitesse de chauffe [101]. Les résultats de ces travaux montrent que la cinétique de gazéification du char obtenu avec une grande vitesse de chauffe (900°C/s) est d'environ 2,6 fois plus rapide que celle concernant un char obtenu à faible vitesse de chauffe. Même si ce n'est pas clairement mentionné, cette étude montre que l'évolution de la réactivité au cours de la conversion n'était pas la même pour les différentes vitesses de chauffe, témoignant ainsi du rôle joué par ce paramètre sur l'évolution des complexes de surface.

II.2.2.1.c/- *Effet de la température finale*

La température finale de pyrolyse est un facteur déterminant dans la composition physico-chimique du char. La teneur en matières volatiles est fortement corrélée avec la température finale de pyrolyse. Les pyrolyses à haute température produisent des chars à taux de carbone élevé. Cependant, à des températures très élevées (>800°C), il y a le phénomène de *désactivation thermique* marqué par une dégradation de la structure cristalline et morphologique du char en une structure plus stable et organisée. Lorsque la structure cristalline est très organisée, il n'y a pas assez de sites actifs disponibles pour les réactions. Ceci se manifeste par la dégradation de la structure poreuse du char, ce qui a pour conséquence de ralentir fortement le processus de gazéification. Kumar et co-auteurs ont gazéifié au CO₂ du char obtenu par pyrolyse lente de bois d'eucalyptus et d'acacia à différentes températures finales (800-1200°C). Ils ont observé que le char obtenu à 800°C se gazéifiait plus rapidement que celui obtenu par pyrolyse à 1200°C. Ce résultat permet ainsi de mettre en évidence ce phénomène de désactivation thermique [113, 114].

Par ailleurs pour Kumar et al., les hautes températures de pyrolyse contribuent à augmenter l'énergie d'activation du char. Pour l'eucalyptus par exemple elle passe de 150 à 218 kJ/mol pour le char produit respectivement à 800°C et à 1200°C.

Enfin, les températures élevées peuvent être à l'origine d'un fort gradient thermique au sein des grosses particules. Comme le pensent certains auteurs, ceci pourrait favoriser un transport des matières volatiles par effet Soret de l'extérieur de la particule vers les pores de la particule, ce qui contribuerait à bloquer les sites actifs et à diminuer ainsi le nombre de sites disponibles pour la réaction de gazéification du char [170].

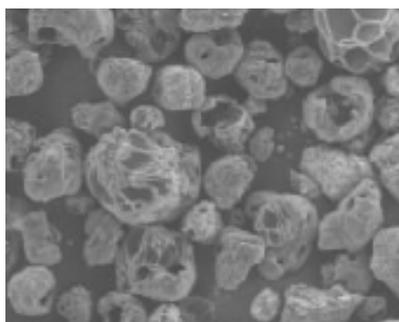
Il est donc important de trouver une température optimale pour la pyrolyse qui serait suffisamment élevée pour que les ratios H/C et O/C soient faibles (carbone fixe élevé) et suffisamment faible pour ne pas dégrader la structure poreuse ou réorganiser la structure cristalline du char. De récentes études menées sur la pyrolyse de plaquettes forestières de pins maritimes ont prouvé qu'en opérant au dessus de 650°C, on obtenait un char avec un taux de matières volatiles assez faible (<5%) [198]. Par la suite, des études complémentaires sur la gazéification de ce charbon dans un réacteur à lit fixe, ont montré que les gaz obtenus étaient dépourvus de goudrons [182].

II.2.2.1.d/- *Effet du temps de séjour*

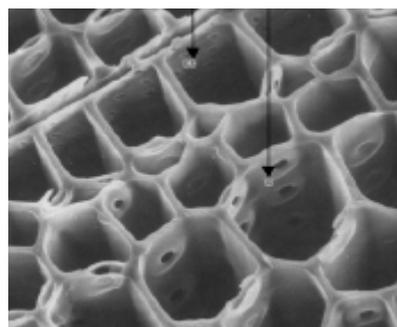
Le temps de séjour durant la pyrolyse affecte la structure morphologique du char. Les effets sont similaires à ceux observés à des températures de pyrolyse élevées. Ceci a été mis en évidence par Kumar et al. qui ont fait varier le temps de séjour de pyrolyse de 1h à 3 h. Ils ont conclu que le séjour prolongé contribuait à mieux organiser la structure cristalline du char, entraînant une diminution des sites actifs disponibles avec pour conséquence une faible réactivité durant la gazéification [113, 114].

II.2.2.2 **Structure morphologique des particules**

La concentration ou densité des sites actifs disponibles dépend des propriétés texturales du char. Plusieurs auteurs ont développé des modèles prenant en compte l'évolution de la porosité et de la surface spécifique, mais essentiellement dans le cas du charbon minéral ; très peu de données concernent le charbon de bois [60-62, 105, 155]. L'observation de la texture du charbon de bois par plusieurs auteurs [75, 109] révèle que celle-ci est homogène, et constituée d'un réseau fibreux régulier de tubes longitudinaux, au contraire du charbon minéral dont la structure paraît plus hétérogène et sans fibre. La **Figure 24** ci-dessous illustre la texture poreuse d'une part d'un charbon minéral (a) et d'autre part celle du charbon issu de la biomasse (b). On y observe bien une structure plus irrégulière d'une part et une structure fibreuse plus homogène d'autre part.



(a) Charbon minéral [45]



(b) biomasse [146]

Figure 24 : Illustration de la structure d'un char de charbon minéral (a) et celle d'un char issu de la biomasse (b).

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré que la structure du char variait avec le taux de conversion [2, 105, 155, 177, 178, 183, 199]. Mais tous les auteurs ne sont pas unanimes sur le sens de variation en fonction de la conversion. Des études ont été menées pour la clarification de cette situation, et les observations faites montrent que ce sens de variation dépend du type et de la nature de la matière première d'où provient le char. Plusieurs chercheurs concluent que la réactivité de certains charbons minéraux diminue avec la conversion alors que celle des chars issus de la biomasse augmente [59, 170, 177, 178, 183, 199]. Ils ont pour la plupart expliqué cette évolution de la réactivité par les variations de la surface réactive S_r [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$].

Sharma et al. [105] expliquent l'augmentation de la réactivité intrinsèque par les effets des matières minérales présentes dans le charbon. En effet, au cours de la conversion, la densité de ces matières minérales augmente et celles-ci agissent mieux sur la modification des sites de surface. En revanche, ces mêmes auteurs précisent toutefois que certaines de ces matières minérales peuvent également contribuer à bloquer certains sites actifs ou à réorganiser la structure cristalline du char, rendant ainsi inaccessibles les sites actifs, ce qui a pour conséquence de décroître la réactivité du char [105]. Cet argument explique mieux les observations des auteurs qui ont observé une diminution de la réactivité intrinsèque des charbons minéraux lorsque le taux de conversion croît étant donné que ces charbons ont des teneurs en matières minérales plus élevées que la biomasse [59].

En définitive plusieurs auteurs sont convaincus de l'évolution de la concentration des sites actifs avec le taux de conversion ; les agents catalytiques présents dans les cendres et dont la concentration augmente avec la conversion seraient pour certains responsables de la modification des sites actifs de surface [46, 50, 54, 59, 96, 170, 179].

II.2.3 Facteurs influençant les phénomènes physiques de transport de chaleur et de matière

Si la variation de certaines propriétés texturales du char au cours de la conversion affecte le profil de structure, il convient de noter que ces propriétés influencent à chaque instant la diffusion de chaleur et de matière au sein de la particule. Nous nous proposons de regarder dans ce paragraphe les facteurs qui affectent les phénomènes physiques de transport de chaleur et de matière.

II.2.3.1 Structure morphologique des particules

Les phénomènes de transport de matière et de chaleur dépendent des propriétés morphologiques telles que la porosité, la tortuosité, la direction des fibres et la distribution de la taille des pores (cf § II.2.2.2).

Une propriété texturale propre à la biomasse et qui affecte la réactivité du char est sa structure fibreuse. Celle-ci va en effet favoriser les transferts dans le sens des fibres (direction longitudinale) tandis que ces phénomènes seront ralentis dans le sens transversal (directions radiale et tangentielle). Henriksen a mis en évidence l'influence de la structure fibreuse et de la direction des fibres sur le transport de chaleur et de la matière dans le char issu de la biomasse (voir **Figure 24**) [146]. D'autres auteurs ont fait le même type de constat ; Il en est de même pour les transferts de chaleur [21] (cf § II.2.2.2).

II.2.3.2 Taille et forme des particules

La taille et la forme des particules sont des propriétés caractéristiques qui affectent de façon remarquable le transport de chaleur et de matière. Les particules de grande taille sont le siège des gradients non négligeables de température et de concentration des réactifs, tandis que les particules sous forme de plaques auront tendance à mieux résister aux transferts externes que le seront les particules de formes sphériques.

II.2.3.2.a/- Taille des particules

La gazéification des particules de faible taille est contrôlée par la cinétique chimique de la réaction, puisque les phénomènes de transferts ne constituent pas de facteur limitant. Plusieurs études montrent qu'il existe une taille minimale de la particule au-delà de laquelle les phénomènes de transfert ne sont plus négligés par rapport aux phénomènes chimiques [47, 48]. Mermoud en 2006 a travaillé sur la gazéification des particules de hêtre de taille comprise entre 10 et 30 mm et a montré que les transferts contrôlaient le procédé dans cette gamme de taille de particule [2]. Certains auteurs qui sont allés en deçà de 10mm ont pu fixer des tailles limites de particules. C'est ainsi que Dassapa [109] a proposé une taille limite de 0,1mm dans le cas du charbon de bois, valeur très faible devant la limite de 1,8mm proposée par d'autres auteurs [83]. La valeur de 2mm est le plus souvent avancée comme valeur limite en deçà de laquelle seuls les phénomènes chimiques contrôlent le processus [52, 53, 180]. Mais dans la plupart des cas, les tailles des particules sont telles que les deux phénomènes contrôlent simultanément le processus de gazéification.

Enfin, il est important de mentionner que les particules de grandes tailles sont plus exposées à certains phénomènes physiques tels que la fracturation ou fragmentation pendant la gazéification. Ces phénomènes résultent des contraintes thermiques et des pressions internes très fortes, rendant les particules friables et cassantes. Ces phénomènes, quand ils surviennent, sont susceptibles d'influencer le transport de chaleur et de matière au sein de la particule.

Une conséquence des faibles transferts de chaleur et de matière dans les particules de grande taille est le blocage de certains sites de réaction par les produits de réactions dont le transfert des sites de production à l'extérieur se trouve ralenti. C'est d'ailleurs le phénomène mis en évidence par certains auteurs qui ont remarqué la condensation de certains produits de réaction à l'intérieur de la particule. C'est ainsi que Moilanen et al. ont remarqué que la pyrolyse des particules de grande taille donnait des chars de faible réactivité puisqu'une condensation insitu des goudrons modifiait les propriétés du char et donc sa réactivité [178].

II.2.3.2.b/- *Forme de la particule*

Plusieurs observations expérimentales permettent de mettre en évidence la différence des flux thermiques et massiques échangés à l'extérieur des particules suivant que celles-ci ont une forme sphérique, cylindrique ou parallélépipédique. En effet théoriquement, les équations mathématiques permettant de modéliser les phénomènes de transport dépendent de la forme de la particule. Tout ceci fait que dans la pratique les corrélations empiriques permettant d'exprimer les coefficients de transfert externes sont variables en fonction de la forme géométrique de la particule.

Malgré cette importance que révèle la forme des particules dans les phénomènes de transfert, très peu d'études ont été menées en vue de déterminer l'effet de la forme géométrique extérieure des particules sur les procédés thermiques [19, 200]. Groeneveld et Swaaij [74], ont étudié les profils de gazéification sur les particules parallélépipédiques de (40x20x20 mm) de dimension. Ils ont ainsi montré comment la réactivité apparente de ces particules était liée à leur forme, les particules sphériques de même volume ayant une réactivité plus faible.

Certains auteurs ont étudié la réactivité du char ainsi que les phénomènes de transport concernant les particules de forme rectangulaire de biomasse, en distinguant la plus grande et la plus petite dimension de la particule [146, 178].

En combustion, Lu Hong et al. [19] ont récemment étudié le comportement des particules non sphériques dans les chaudières à biomasse. Ils ont travaillé sur des particules de même volume et différentes formes (plaques, cylindrique et sphériques) et ont conclu que la forme de la particule avait un effet important sur la réactivité globale ou apparente de la particule. Les particules sphériques sont en effet moins réactives que les autres (cylindriques et rectangulaires) suivant un rapport de 2 et plus pour des particules de tailles relativement faibles. Par ailleurs, ils ont montré que l'effet de la forme de la particule était plus important

pour les particules de grandes tailles que pour les petites. Généralement, les modèles mathématiques usuels représentent les particules en faisant une approximation de forme sphérique. Mais Lu Hong et al. [19] ont conclu à la suite de leurs travaux que durant la combustion, lorsque la taille des particules excède quelques centaines de microns, ces approximations ne représentaient pas correctement le comportement des combustibles solides.

II.2.3.3 Vitesse d'écoulement autour de la particule

La vitesse des gaz autour de la particule a une influence sur les transferts externes. Une vitesse élevée facilite les transferts externes en augmentant les nombres de Nusselt et de Sherwood, et la réaction ne peut être limitée par ce paramètre. Ainsi la vitesse d'écoulement n'aura d'influence sur la gazéification que dans le cas où les transferts externes sont non négligeables (Régime III). C'est donc le cas pour des particules assez grosses où lorsque l'on opère à des températures très élevées. Plusieurs études ont porté sur le rôle de la vitesse d'écoulement des gaz sur la cinétique de réaction. Pendant la gazéification d'une particule de char, Standish et al. ont fait varier la vitesse des gaz autour de la particule de 22 mm entre 0,0087 et 0,0433 m.s⁻¹ et ont remarqué que la cinétique diminuait jusqu'à un minimum autour de 0,026 m.s⁻¹, puis augmentait pour atteindre une valeur constante au-delà de 0,0433 m.s⁻¹ [75]. Dasappa et al. ont fait les mêmes types d'observations sur les particules de 10mm de diamètre [109].

Mermoud n'a observé en revanche aucune influence significative de la vitesse des gaz (entre 0,09 et 0,30m.s⁻¹) sur la gazéification des particules de 10 mm. Ces résultats lui ont permis d'apporter des explications sur les résultats des auteurs cités plus haut. En effet Mermoud pense que pour des gammes de vitesse faibles, il y a compétition entre la convection forcée (vers le bas) et la convection naturelle (vers le haut, du fait des produits de réaction –CO et H₂- du reste plus légers que l'atmosphère de réaction). Au fur et à mesure donc que la vitesse augmente, elle va empêcher les produits de réaction de quitter la surface de la particule et provoquer ainsi un ralentissement de la cinétique jusqu'à un minimum équivalent à la vitesse équilibrant la convection naturelle. A partir de ce moment, la convection forcée prend le dessus et les produits sont évacués de la surface de la particule, d'où l'augmentation de la cinétique globale jusqu'à la cinétique pour laquelle les transferts externes ne constituent plus les phénomènes limitant [2].

CONCLUSION

Au terme de cette étude bibliographique, nous avons constaté que les mécanismes de gazéification de charbon de biomasse sont encore mal connus. Le recours aux mécanismes développés et proposés pour le charbon minéral est classique malgré les différences observées dans les comportements thermochimiques. Nous avons remarqué que la cinétique chimique intrinsèque a été largement étudiée et plusieurs types de modèles cinétiques sont proposés dans la littérature. Ces modèles sont pour la plupart basés sur les mécanismes élémentaires d'étapes dits de Langmuir-Hinshelwood, faisant appel au concept de sites actifs disponibles. Ce concept est fondé sur le fait que dans les réactions hétérogènes impliquant la matière carbonée et des réactifs gazeux, tous les atomes de carbone de surface ne sont pas accessibles au réactif, et seuls certains sites de surface dits sites actifs le sont. En effet, les sites non disponibles pour la réaction résultent de la formation de complexes de surface Carbone-Oxygène (C-O) très stables et susceptibles de ne former que très lentement ou pas du tout les composés intermédiaires C(O). Plusieurs études ont par ailleurs montré que la concentration initiale de ces sites actifs n'est pas constante et évolue avec le taux de conversion. Certains auteurs prennent en compte cette réalité par l'utilisation implicite ou explicite d'une fonction de surface appelée *profil de structure*. Cette fonction traduit l'évolution de la disponibilité des sites et des complexes de surface qui se forment durant les phénomènes d'adsorption nécessaires à la réalisation de la réaction chimique.

Au-delà de ces aspects principalement chimiques, l'influence des phénomènes physiques de transport sur la conversion a été également discutée. Enfin, pour comprendre le degré d'impact de chaque paramètre du procédé de gazéification, une analyse fine des différents facteurs influençant le processus a été réalisée en prélude d'une étude paramétrique de la réaction de gazéification.

Nous avons dans cette partie pu relever le rôle joué par la taille et la forme d'une particule de char, avant de constater un manque de données concernant la gazéification des particules de forme non sphérique. Il en est de même d'une carence d'information sur la gazéification dans une atmosphère réactive mixte ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). La compétition des différents réactifs pour les mêmes sites actifs dans ce cas n'est pas clairement discutée dans la littérature. Et enfin, en ce qui concerne les phénomènes d'adsorption de la vapeur d'eau, les seules données disponibles concernent l'adsorption de l'eau à basse température.

CHAPITRE III : GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE ISOLEE DE CHARBON DE BOIS

III.1 INTRODUCTION

Au terme du chapitre précédent, nous avons constaté que l'ensemble des mécanismes de gazéification restait encore mal connu et que beaucoup d'études portaient sur des particules de forme sphérique. Pourtant, la forme de la particule joue un rôle important dans les phénomènes physiques de transfert de chaleur et de matière. Ainsi, nous présentons ici notre étude sur la gazéification d'une particule isolée, de forme non sphérique, suivant une approche à la fois expérimentale et numérique.

- L'étude expérimentale consiste en la caractérisation de la gazéification d'un charbon dans des conditions thermodynamiques bien contrôlées : température, pression, concentrations des réactifs. Nous avons opté pour un charbon issu de plaquettes forestières disponible en France et utilisées dans les chaufferies industrielles. L'équipement expérimental utilisé fonctionne sur le principe d'une thermo-balance. L'évolution de la perte de masse de la particule dans différentes atmosphères réactives composées de H_2O , CO_2 , et O_2 et à différentes températures peut ainsi être mesurée. Une attention particulière a été portée sur la gazéification du char dans un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

- En ce qui concerne l'étude numérique, nous avons complété le modèle développé dans le cadre des travaux de Mlle Floriane Mermoud [2] afin de prendre notamment en compte la non sphéricité des particules et les fonctions de surface. L'objectif principal était de valider le modèle dans des atmosphères réactives de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone et de déterminer les constantes cinétiques des différentes réactions. Un modèle cinétique prenant en compte les interactions entre le CO_2 et l' H_2O en situation de mélange a été proposé, puis validé.

Ce chapitre est subdivisé en trois parties présentant successivement :

- D'une part la description et la caractérisation de la matière première ; il s'agit du charbon de pin maritime pyrolysé dans des conditions précises et bien contrôlées. Le choix du charbon plutôt que la biomasse brute est justifié par notre désir d'étudier l'étape de gazéification.

- D'autre part, l'étude expérimentale de gazéification conduite suivant une méthodologie précise. Il y est tout d'abord question de déterminer la dimension caractéristique de la particule. Ensuite, des particules de dimensions précises sont choisies comme particules de référence pour la conduite d'une étude paramétrique des concentrations de réactif et de la

température. Une analyse comparative de la gazéification au H₂O et au CO₂ ainsi que de la compétition entre les deux réactifs en situation de mélange est faite par la suite.

- Enfin, vient la validation du modèle numérique à l'aide des données expérimentales obtenues. Sur la base des résultats et observations expérimentales, un modèle cinétique prenant en compte la compétition entre le CO₂ et le H₂O est développé et proposé. Ce modèle est validé à l'aide des résultats expérimentaux.

III.2 DESCRIPTION ET CARACTERISATION DU CHARBON DE BOIS

Le charbon de pin maritime a été produit lors de l'étape de pyrolyse du procédé de gazéification étagée du CIRAD.

III.2.1 La matière première : plaquettes forestières de pin maritime

La matière première est constituée de plaquettes forestières de pin maritime. Certaines propriétés présentées dans ce chapitre ne sont pas utiles à l'échelle de la particule, mais sont importantes pour l'étude à l'échelle du lit (distribution granulométrique par exemple).

Après réception, ces plaquettes sont caractérisées, puis pyrolysées pour obtenir le charbon à étudier.

III.2.1.1 Le pin maritime

Le Pin maritime (*Pinus pinaster*), parfois appelé "arbre d'or", est un conifère ou résineux de la famille des Pinacées. Il est parfois confondu avec le Pin d'Alep ou le Pin de Calabre dont les appellations courantes sont : pin maritime, pin de Corte, pin mésogéen, pin des Landes, pin de Bordeaux. C'est un bois tendre dont l'arbre peut atteindre 30 m, qui arrive à maturité entre 40 à 50 ans et pouvant vivre 200 ans environ. Cette espèce qui couvre actuellement plus de 10% de la surface boisée française a de nombreuses utilisations, notamment dans l'industrie, l'urbanisme, l'ameublement, la construction et l'énergie. Les plaquettes forestières sont le résultat du broyage et déchiquetage par des engins mécanisés des résidus d'exploitation forestière et bocage (branchages et petits bois). A cet effet, ils se présentent comme leur nom l'indique sous forme de petits morceaux dont la forme géométrique est proche de celle de plaques parallélépipédiques.

III.2.1.2 Caractérisation des plaquettes forestières de pin maritime

Bien que ces plaquettes forestières répondent à une normalisation (chaufferie), elles sont malgré tout hétérogènes en termes de granulométrie et de forme. La plage granulométrique (dimension de tamis) est comprise entre 0 et 18 mm alors que la forme d'une plaquette se rapproche de celle d'un parallélépipède (*Figure 25*).

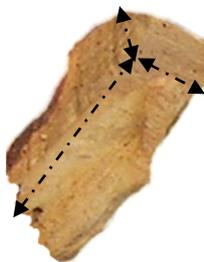


Figure 25 : Particule de plaquette de pin maritime avant pyrolyse

Les analyses immédiates ont été réalisées sur les plaquettes brutes suivant les normes NF-M03-003. L'analyse ultime (analyse C, H, O, N, S) a été réalisée sur ce combustible au SCA (Service Central d'Analyse) du CNRS. Les résultats de toutes ces analyses sont présentés dans le *Tableau 9*.

Tableau 9 : Analyses immédiate et ultime des plaquettes forestières (% massique)

Analyse immédiate	Humidité	MV	Cf	Ce	Analyse ultime (% sur sec)					H/C	O/C
					C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)		
Brut (%)	12,0	72,70	15,13	0,17	45	5,7	42,8	<0,3	<0,1	0,13	0,95
Sur sec (%)	-	82,60	17,20	0,20							

III.2.2 Production du charbon de bois

Les plaquettes forestières ont été pyrolysées dans un réacteur de pyrolyse à vis (**Figure 26**). Ce réacteur est en fait le 1^{er} étage de l'installation de gazéification étagée du CIRAD. Les conditions de pyrolyse en termes de température, temps de séjour, vitesse de chauffe et évolution des particules dans le réacteur sont donc les mêmes que celles des installations industrielles de gazéification étagée. Par contre nous avons opéré à une température plus élevée pour abaisser le taux de matières volatiles en dessous de 5%.

III.2.2.1 Le réacteur de pyrolyse

Le pyrolyseur à vis est de fabrication danoise (TK-Energi) suivant une conception du CIRAD. La longueur et le diamètre interne du réacteur sont respectivement 3m et 20cm. Le système d'alimentation est constitué de deux vannes fonctionnant en cycle alterné pour assurer l'étanchéité au sein du réacteur. Les vannes elles-mêmes sont alimentées par une vis de transfert de la matière première à partir d'une trémie d'une capacité d'environ 100 kg. Le tube cylindrique est chauffé électriquement par trois modules de chauffe régulés indépendamment. Une fois dans le réacteur, les plaquettes sont déplacées progressivement le long du tube jusqu'à la sortie où le char est récupéré dans un container. Les gaz de pyrolyse sont eux envoyés dans un réacteur de post-combustion en vue d'être brûlés avant rejet dans l'atmosphère. Le temps de séjour des solides peut être ajusté entre 2 minutes et 1 heure par le contrôle de la fréquence de fonctionnement de la vis.

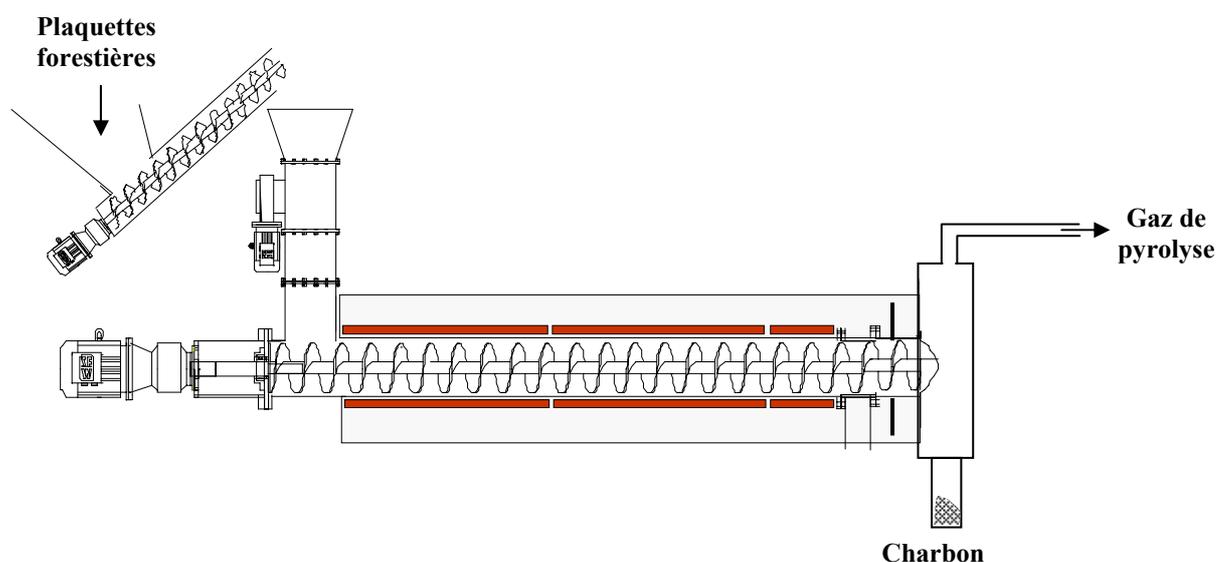


Figure 26 : Schéma du réacteur à vis de pyrolyse (PYROTAR)

III.2.2.2 Conditions opératoires de production du char

A partir d'une étude paramétrique, nous avons déterminé les valeurs des paramètres température, temps de séjour et débit d'alimentation de char nous permettant d'obtenir un charbon de qualité souhaitée. Pour les spécificités de notre étude, nous avons produit un charbon à faible taux de matières volatiles et à taux de carbone fixe élevé. Ceci nous permet de nous affranchir lors de l'étude de la gazéification des problèmes relatifs à la production des goudrons. Ainsi, nous avons choisi d'opérer à 750°C, 1 heure de temps de séjour et 15kg/h de débit d'alimentation de bois. A noter que la température de 750°C est suffisamment faible pour éviter qu'il y ait désactivation thermique du char [113, 114].

La vitesse de chauffe a été estimée en considérant le profil axial de température réalisé dans le cadre d'autres études sur le même réacteur. Dans ces études, Fassinou et al. ont montré que la vitesse de chauffe était de 50°C/min [198, 201].

Par ailleurs, le réacteur est à la pression atmosphérique ; en effet, les légères suppressions qui se produisent par le dégagement des gaz dans le réacteur sont compensées par le ventilateur d'extraction des gaz situé en aval du réacteur.

Ces conditions opératoires permettent la production d'un charbon avec un taux de matières volatiles faible (moins de 5%) et un taux de carbone fixe élevé (plus de 90%).

III.2.3 Caractérisation des charbons

Le charbon obtenu a été caractérisé en terme de : distribution granulométrique, caractéristiques physico-chimiques, propriétés structurales et morphologiques, propriétés physiques liées aux transferts de chaleur et de matière. Par ailleurs étant donnée la quantité importante de charbon produit (~300 kg), une attention particulière a été portée sur la méthodologie de prélèvement des échantillons à analyser.

III.2.3.1 Analyse granulométrique et distribution de la taille des particules

La taille et la distribution granulométrique des particules jouent un rôle important en génie des procédés [202, 203]. Parmi les nombreuses méthodes existantes, nous avons choisi d'utiliser celle de Rosin-Rammler [203-205]. C'est une méthode qui permet après répartition des particules en différentes classes de taille (par tamisage par exemple) de déterminer la dimension moyenne d des particules ainsi que le coefficient de dispersion m autour de cette taille moyenne.

Ces paramètres seront utiles dans la suite de cette étude pour la modélisation à l'échelle du lit.

III.2.3.1.a/- *Méthodologie d'échantillonnage*

Dans tous les procédés industriels opérant avec les poudres ou les solides divisés, l'échantillonnage est le préalable incontournable à toute caractérisation.

L'échantillonnage est réalisé suivant la méthode de cantonnement conique bien détaillée dans [206]. Cette méthode consiste dans un premier temps à former un tas conique de la totalité de la matière (préalablement bien mélangée et homogénéisée) dont on désire prélever

l'échantillon. Ensuite le tas est divisé en quatre parties égales et deux moitiés sont formées chacune à partir de deux quarts de tas diamétralement opposés. Puis, deux tas coniques sont ainsi de nouveau formés ; on continue la subdivision de chacun de ces deux tas suivant le même principe jusqu'à l'obtention de la quantité de l'échantillon voulue (**Figure 27**).

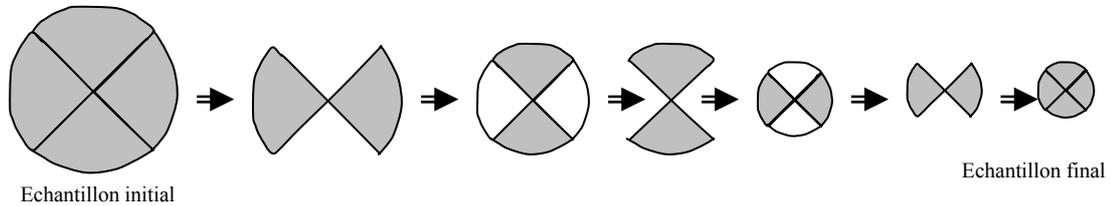


Figure 27 : Illustration de l'échantillonnage par la méthode de cantonnement conique

Les échantillons sont ensuite stockés dans des sacs de 5 kg environ qui seront utilisés pour l'étude à l'échelle du lit. Ceci permet d'utiliser un sac entier au cours d'un test et permet ainsi de s'affranchir des problèmes d'hétérogénéité de l'échantillon du fait de la ségrégation des particules dans le sac durant leur stockage.

III.2.3.1.b/-Distribution granulométrique

Trois échantillons de sacs sont sélectionnés au hasard pour l'analyse granulométrique et les autres caractérisations futures. Les coupures granulométriques ont été effectuées par tamisage (tailles) et les épaisseurs des particules ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse électronique sur plus de 500 particules (**Figure 31**). Nous avons ainsi déterminé la distribution granulométrique des particules selon les deux dimensions (taille et épaisseur) tel que le montre la **Figure 28**. Au regard de ces courbes on peut noter que 60% des particules ont une taille (plus grande dimension ou maille de tamis) inférieure à 5 mm tandis que près de 75% ont une épaisseur (plus petite dimension mesurée au pied à coulisse) inférieure à 2 mm.

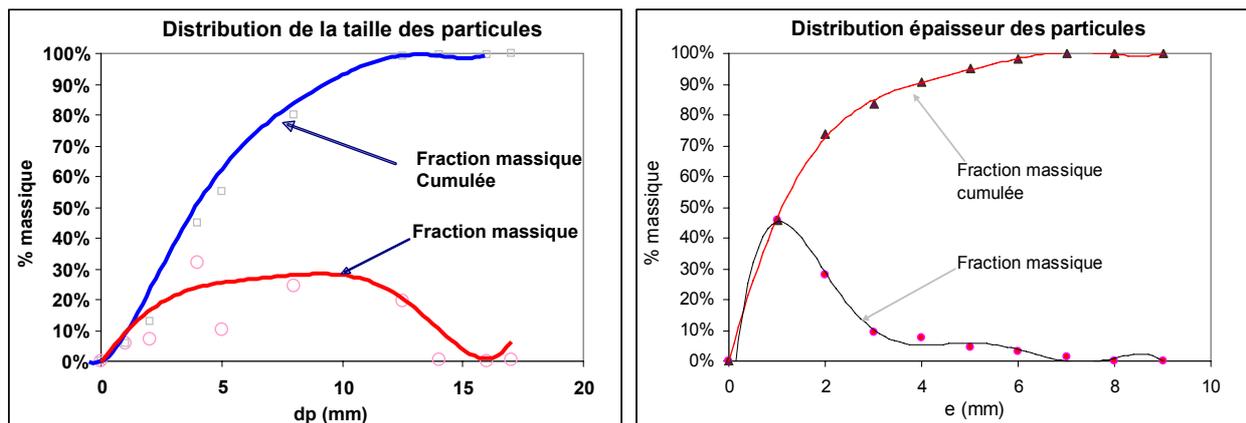


Figure 28 : Distribution de taille et d'épaisseur des particules de charbon

L'application des données au modèle de Rosin-Rammler [141, 203, 206] a permis de déterminer les coefficients de dispersion (m) et les dimensions moyennes (d_m et e_m) pour la distribution de taille de particule d'une part et d'épaisseur d'autre part. La distribution de

taille de particule ($m = 1,7366$) est plus diffuse que celle des épaisseurs ($m = 1,1723$). Par ailleurs, la taille moyenne des particules est $d_m = 5,598 \text{ mm}$ tandis que l'épaisseur moyenne des particules est $e_m = 1,658 \text{ mm}$.

III.2.3.2 Caractérisation physico-chimique

III.2.3.2.a/- Analyses immédiates et ultimes

Le **Tableau 10** répertorie les analyses immédiates et élémentaires des charbons produits.

Tableau 10 : Résultats de l'analyse immédiate et ultime du charbon de pin maritime (% massique)

Analyse immédiate (%)				Analyse ultime (%)					H/C	O/C
H	MV (sur sec)	Cf (sur sec)	Ce (sur sec)	C (%) $\pm 0,3\%$	H (%) $\pm 0,3\%$	O (%) $\pm 0,3\%$	N (%) $\pm 0,1\%$	S (%) $\pm 0,005\%$		
1,80	4,91	93,67	1,42	89,75	2,22	6,07	0,1	0,013	0,025	0,068

Les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur ont été mesurés à l'aide d'une bombe calorimétrique ; les valeurs trouvées sont respectivement de 32,42 MJ/kg et 31,71 MJ/kg.

III.2.3.2.b/- Analyse des matières minérales

La composition des matières inorganiques dans le char obtenue par analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) est consignée dans le **Tableau 11**. On note une forte dominance du calcium, du potassium et du fer. Ces trois éléments forment à eux seuls plus de 75% des matières minérales contenues dans le charbon. Comme discuté au chapitre II, la présence de ces éléments minéraux sont à l'origine de la formation des oxydes minéraux (CaO, K₂O, MgO, P₂O₅, Al₂O₃, etc...) susceptibles de catalyser la réaction de gazéification.

Tableau 11 : Composition des matières minérales (Analyse ICP)

Eléments minéraux	dans le char (%) $\pm 0,003\%$	dans les cendres (%) $\pm 0,03\%$
Calcium (Ca)	0,351%	33.91%
Potassium (K)	0,218%	21.08%
Fer (Fe)	0,213%	20.62%
Magnésium (Mg)	0,080%	7.77%
Aluminium (Al)	0,072%	6.97%
Manganèse (Mn)	0,043%	4.19%
Phosphore (P)	0,030%	2.93%
Silice (Si)	0,015%	1.49%
Sodium (Na)	0,007%	0.64%
Nickel (Ni)	0,002%	0.22%
Zinc (Zn)	0,001%	0.12%
Cuivre (Cu)	0,001%	0.06%

III.2.3.3 Caractérisation morphologique et structurale des particules de char

Le charbon produit a été analysé à l'IEM (*Institut Européen des Membranes*) de Montpellier et au Centre RAPSODEE (*Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés en Energie et Environnement*) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux pour ce qui est de la caractérisation structurale et morphologique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous. La porosité est de 0,75 et la surface BET de 182 m²/g.

Tableau 12 : Propriétés morphologiques des particules de char

Propriétés	Valeurs	Unités
Porosité	0,75	-
Densité de la phase solide	1600	kg/m ³
Densité apparente (densité vrac)	402,5	kg/m ³
Surface BET	182	m ² /g
Surface micropores	45,8	m ² /g
Diamètre moyen des pores	4,13	µm
Surface spécifique	25,5x10 ⁶	m ² /m ³
Volume des micropores	0,021	cm ³ /g
Diamètre hydraulique moyen des micropores	4,58	Å (10 ⁻¹⁰ m)

La porosité est calculée à partir de la densité apparente de la **particule de référence** et celle de la phase solide, suivant la formulation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}} \quad (\text{Eq. 76})$$

Les dimensions de la particule de référence (à ne pas confondre avec les dimensions moyennes des particules - §III.2.3.1.b/-) sont définies en supposant que la particule est de forme parallélépipédique de dimension 5,5 mm X 5,5 mm X 10,5 mm ; son volume est de 3,18x10⁻⁷ m³. La mesure de la masse (128 mg) nous a permis de calculer la densité apparente de 402,5 kg/m³. La densité vraie du char mesurée à l'aide d'un pycnomètre est de 1600 kg/m³ ; elle représente la densité de la phase solide du char.

Les résultats fournis pour la surface BET sont très variables en fonction de l'opérateur et des conditions opératoires. Il manque encore de consensus dans la littérature concernant les mesures de ce paramètre.

III.3 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHAR

III.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de cette étude est un réacteur à flux entraîné (RFE) pouvant fonctionner suivant plusieurs configurations (combustion, gazéification, pyrolyse) en fonction du besoin. Il a servi déjà à plusieurs études et, de ce fait est largement décrit dans la littérature sous différentes configurations [2, 10, 41, 95, 100, 101, 120, 182, 207].

Les expériences menées consistent à suivre la perte de masse d'une particule de biomasse suspendue dans une atmosphère réactive (**Figure 29**). Le principe se rapproche de celui des réacteurs d'ATG, mais permet d'opérer avec des particules entières d'une centaine de grammes.

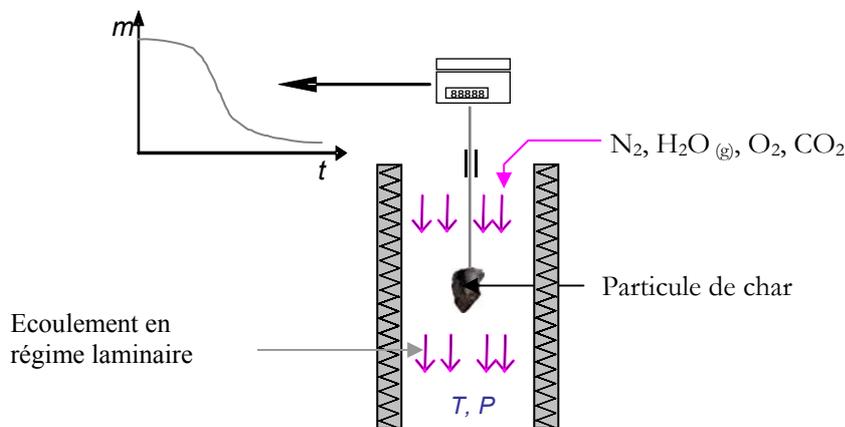


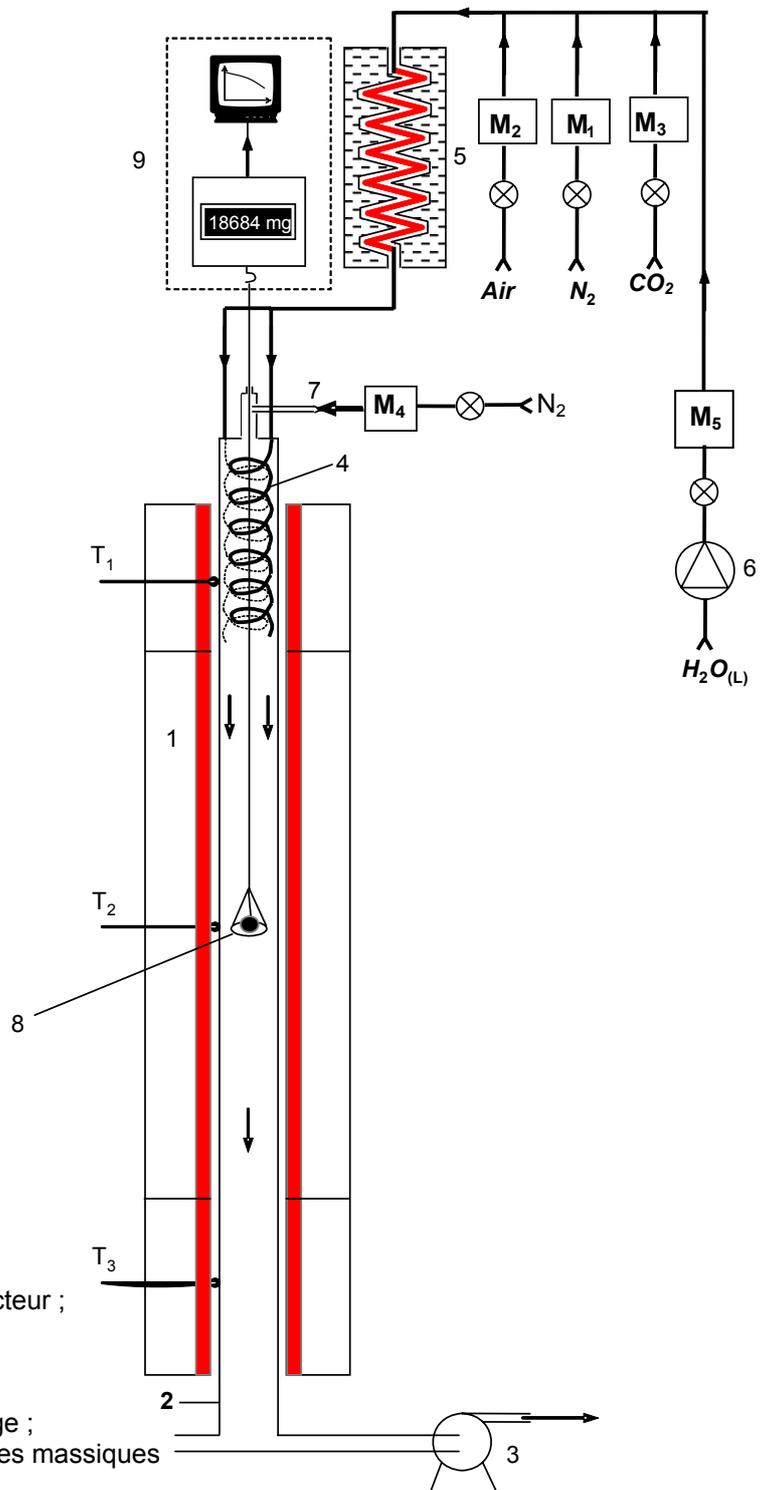
Figure 29 : Principe du dispositif de "macro-TG" utilisé pour la gazéification de particule de char

III.3.1.1 Description du réacteur

Le réacteur (**Figure 30**) est constitué d'un tube en quartz de 2 m de longueur totale et 75 mm de diamètre intérieur (1). Le chauffage électrique est assuré par trois éléments chauffants régulés indépendamment à l'aide de trois thermocouples (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 avec de l'air comprimé (source d'oxygène), de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone dans des proportions variables en fonction du type de mélange voulu. Le débit de vapeur d'eau est fixé à l'état liquide à l'aide d'une pompe péristaltique (6) et d'un débitmètre massique (M_5) (Brooks, de type Sho-Rate GT 1355), précis à 0,5% de la mesure. L'eau est mélangée à un flux d'azote, d'air et/ou de dioxyde de carbone contrôlé par des débitmètres régulateurs massiques (M_1, M_2, M_3 et M_4) (Brooks, de type 5850 S), précis à 1% de la pleine échelle. Un débit d'azote (7) contrôlé par un débitmètre massique (M_4) assure la compensation des fuites (retour des gaz par l'orifice de

suspension du fil). Le mélange est ensuite dirigé vers un évaporateur (5) constitué d'un tube hélicoïdal en acier inoxydable ; les parois de ce tube sont chauffées électriquement et isolées thermiquement à l'aide de laine de verre. La température à la sortie de cet évaporateur est régulée à 200°C. Le mélange gazeux passe ensuite par un préchauffeur (4) constitué de deux tubes hélicoïdaux plongés à l'intérieur du réacteur et permettant au mélange d'atteindre la température du four.



- (1) four électrique ; (2) tube en quartz ; (3) extracteur ;
 (4) préchauffeur ; (5) évaporateur ;
 (6) système alimentation en eau ;
 (7) système de compensation de débit de fuite ;
 (8) panier de suspension ; (9) dispositif de pesage ;
 (T_i) thermocouples de régulation ; (M_i) débitmètres massiques

Figure 30 : Dispositif expérimental "macro-TG"

III.3.1.2 Préparation de l'échantillon

Les particules de char sont sélectionnées suivant leur taille et leur épaisseur. Ici, la "taille" de la particule est la dimension correspondant à la maille du tamis. Après tamisage les particules sont réparties suivant les différentes classes de tailles. Ensuite, dans chaque classe de taille, les épaisseurs (plus petite dimension) des particules sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse électronique (*Figure 31*) et classées en différentes classes d'épaisseurs (entre 1 et 7 mm). Les différentes classes ainsi préparées sont représentées dans le *Tableau 13* ci-dessous.

Les essais sont effectués à partir de cette classification.

Tableau 13 : Répartition des classes de taille et d'épaisseur des particules de char

Taille dp (mm) \ Epaisseur, e (mm)	0,5 [0-1]	1,5 [1-2]	3 [2-4]	4,5 [4-5]	6,5 [5-8]	9 [8-10]	10,5 [10-11]	11,75 [11-12,5]	13,25 [12,5-14]	15 [14-16]
0,5 [0-1]										
1,5 [1-2]							XXX			
2,5 [2-3]							XXX			
3,5 [3-4]							XXX			
4,5 [4-5]							XXX			
5,5 [5-6]							XXX	XXX	XXX	XXX
6,5 [6-7]							XXX			



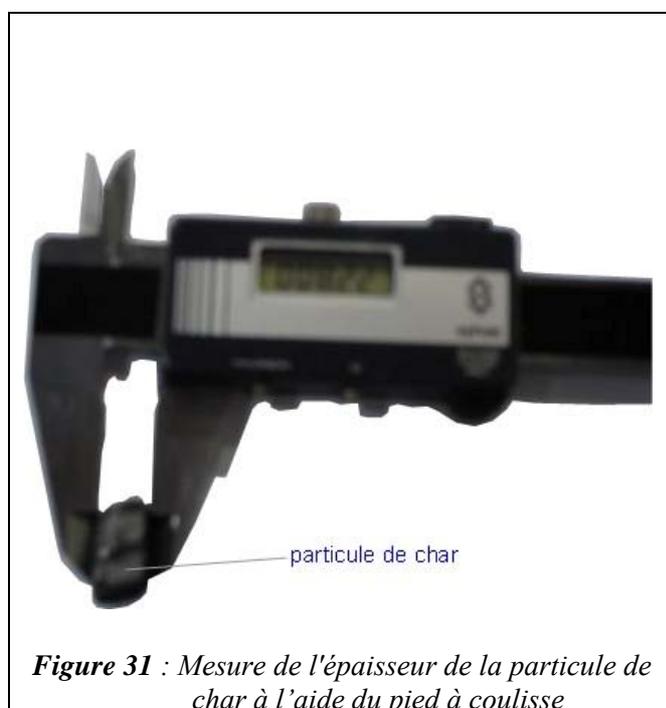
Classes existantes dans l'échantillon

Classes non existantes



Classes pour tests de dimension caractéristique

Classes de référence pour tous les autres tests



III.3.2 Procédure expérimentale

III.3.2.1 Conduite d'une expérience

Les particules sélectionnées sont pesées (environ 600 mg pour chaque test) et placées en nombre réduit dans un panier tressé en fil de nickel (8). Ce panier est ensuite suspendu à la cellule d'une balance (9) (Mettler Toledo, de type AT460 précise à 0,1 mg). L'ensemble panier+particules est alors pesé en continu et la masse est enregistrée pendant la gazéification. Le panier est équipé d'un lest en céramique (**Figure 32**).

Chaque expérience est conduite trois fois dans les mêmes conditions opératoires afin de s'assurer de la reproductibilité et de la fiabilité des résultats. La procédure expérimentale comporte les étapes suivantes :

- 👉 Le réacteur est chauffé jusqu'à la température d'expérience avec un balayage d'air ;
- 👉 le panier est pesé à vide dans le réacteur sous les conditions opératoires (T, P, et pressions partielles des gaz) puis ramené à l'extérieur du réacteur ;
- 👉 les particules de char (1 à 5 particules) soigneusement sélectionnées sont pesées (environ 600 mg) et placées dans le panier en veillant à ce qu'elles ne se touchent pas (afin d'éviter les interactions entre particules) ;
- 👉 compte tenu de la présence dans le char d'humidité et de matières volatiles résiduelles, le panier muni des particules est maintenu en atmosphère inerte avec un balayage d'azote ; cette phase assure ainsi le séchage et la dévolatilisation pendant environ 20 minutes (jusqu'à observation de la stabilité de la masse) (voir **Figure 33**) ;
- 👉 la phase de gazéification peut commencer par injection des gaz réactants (H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 ou Air) dans les proportions préalablement configurées à l'aide des débitmètres respectifs ; les particules de char sont alors complètement oxydées au point que l'éventuelle masse résiduelle soit constituée uniquement des cendres ;
- 👉 l'enregistrement est arrêté.

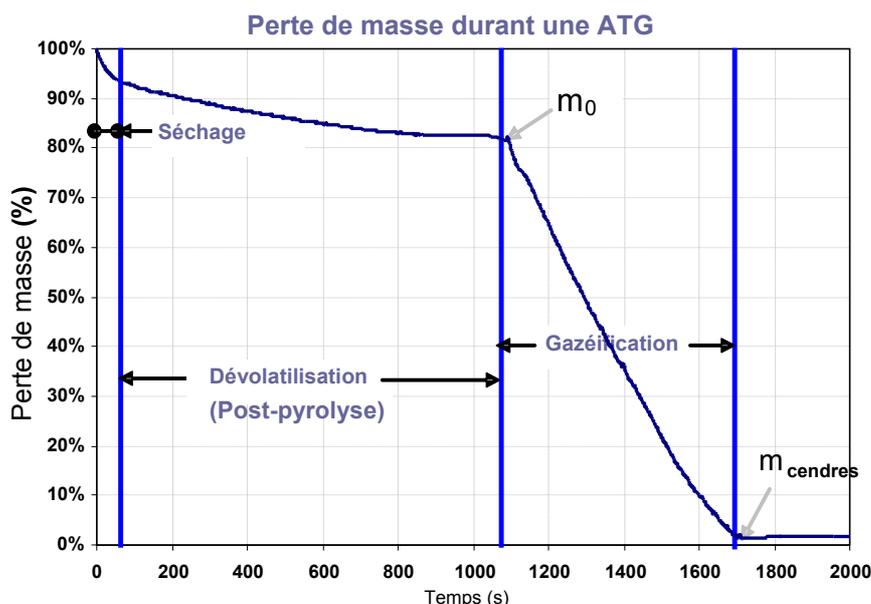


Figure 33 : Courbe de perte de masse enregistrée lors d'un test d'ATG

Les différentes phases sont bien visibles sur la **Figure 33**, à savoir :

- La phase de séchage durant laquelle l'humidité contenue dans le char est enlevée en quelques secondes.
- La phase de dévolatilisation où les matières volatiles résiduelles du char sont relarguées, laissant uniquement une matrice carbonée de masse m_0 .
- La phase de gazéification, consécutive à l'injection de gaz réactant ; le carbone se gazéifie alors complètement jusqu'à l'obtention des cendres de masse m_{cendres} .

Notre étude concerne uniquement la phase d'oxydation (gazéification) du char.

III.3.2.2 Conditions opératoires

↳ *Taille et épaisseur des particules*

La majorité des tests a été réalisée sur des particules dites de références (10,5 mm de taille et de 5,5 mm d'épaisseur). Cependant la recherche de la dimension caractéristique a été réalisée sur les particules de tailles différentes (10,5 ; 11,75 ; 13,25 et 15 mm) et d'épaisseurs différentes (1,5 ; 2,5 ; 4,5 et 5,5 mm).

↳ *Température du réacteur*

Durant toute l'étude, nous avons travaillé à des températures de 800°C, 900°C, 1000°C ou 1050°C. La température de référence pour cette étude est de 900°C.

↳ *Pression*

Toutes les expériences ont été réalisées sous pression atmosphérique.

↳ *Vitesse d'écoulement*

Dans le réacteur et autour de la particule, le mélange gazeux s'écoule suivant un régime laminaire à une vitesse débitante des gaz maintenue constante à 0,14 m/s pour toutes les expériences. En effet, d'après des études précédentes [2, 100, 101], cette vitesse débitante n'affecte pas la réaction de gazéification dans la plage 0,09 – 0,30 m/s.

↳ *Atmosphère de réaction*

L'atmosphère de réaction est constituée respectivement de H₂O, O₂, CO₂ et H₂O+CO₂ dilué dans de l'azote dans des proportions variables garantissant les conditions de concentration et de vitesse débitante souhaitées. Les concentrations sont données en pourcentage volumique.

- La vapeur d'eau : toutes les expériences concernant l'étude de la dimension caractéristique ont été réalisées à la vapeur d'eau ; il en est de même pour celles relatives à l'influence de la température (20%H₂O + 80%N₂). D'autres expériences ont enfin été réalisées à 10% et à 40% de vapeur d'eau.
- L'oxygène : la source d'oxygène est de l'air comprimé ; des expériences à 3%, 6% et 12% d'oxygène ont été réalisées.

- Le dioxyde de carbone : Nous avons réalisé des expériences à 10%, 20% et 40% de CO₂.
- Le mélange vapeur d'eau et dioxyde de carbone : Les proportions de chaque composé ont été choisies de façon à avoir 10%CO₂+20%H₂O, 20%CO₂+20%H₂O et 40%CO₂+20%H₂O.

III.3.2.3 Programmation des expériences

Les différentes expériences menées (*Tableau 14*) visaient à :

- Déterminer la dimension caractéristique de la particule vis à-vis de la gazéification ;
- étudier l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de conversion du char.

Les différentes expériences à réaliser ont été sélectionnées sur la base d'un plan d'expérience simplifié, tout en assurant la répétabilité des tests.

Tableau 14 : Récapitulatif des conditions opératoires des expériences effectuées.

Réactifs	Pression partielle (%V)	T (°C)	dp (mm)	e (mm)	Nombre de tests de répétabilité	N° d'expérience	
<i>H₂O</i>	10	900	<i>10,5</i>	5,5	3	Exp. 1	
	<i>20</i>	<i>900</i>			800	3	Exp. 2
				<i>1000</i>	1,5	5	Exp. 3
					2,5	5	Exp. 4
					4,5	3	Exp. 5
					5,5	3	Exp. 6
					6,5	3	Exp. 7
				13	5,5	3	Exp. 8
	15	3		Exp. 9			
	1000	3		Exp. 10			
	40	900		10,5	3	Exp. 11	
<i>CO₂</i>	10	<i>900</i>	<i>10,5</i>	<i>5,5</i>	3	Exp. 12	
	<i>20</i>				3	Exp. 13	
					1000	3	Exp. 14
					1050	3	Exp. 15
	40	900			3	Exp. 16	
<i>O₂</i>	3	<i>900</i>	<i>10,5</i>	<i>5,5</i>	4	Exp. 17	
	6				3	Exp. 18	
	12				3	Exp. 19	
	3	1000			3	Exp. 20	
<i>CO₂ + H₂O</i>	10 - 20	<i>900</i>	<i>10,5</i>	<i>5,5</i>	3	Exp. 21	
	20 - 20				5	Exp. 22	
	40 - 20				3	Exp. 23	

Dans ce tableau, chaque expérience est référencée par un numéro et de plus y sont notés les nombres de tests de répétabilité effectués pour chaque expérience. Nous avons ainsi réalisé 23 expériences dans des conditions opératoires différentes pour un total de 76 tests environ.

Pour maintenir la vitesse débitante constante (0,14m/s), le débit total des gaz était maintenu à chaque test à 10NL/min (compte tenu des dimensions du réacteur), les réglages des débits étant faits en fonction de la température et de la pression totale (1 atm.).

Les "*expériences de référence*" (en gras dans le tableau -(Exp. 6, Exp. 13, Exp. 17 et Exp. 22-) sont celles réalisées sur les particules de référence ($dp=10,5$ mm et $e=5,5$ mm), à 900°C et à des concentrations respectivement de 20%H₂O, 20%CO₂, 3%O₂ ou 20%H₂O+20%CO₂.

☞ Dans l'atmosphère de vapeur d'eau, on distingue ainsi les expériences relatives à la détermination de :

- La dimension caractéristique de la particule (Exp. 3 à 9) ;
- les effets de la température : 3 expériences (Exp. 2, 6 et 10) ;
- les effets de la pression partielle : 3 expériences (Exp. 1, 6 et 11).

☞ Dans l'atmosphère de dioxyde de carbone, 5 expériences (Exp. 12 à 16) concernant l'étude à différentes températures et pressions partielles de CO₂ ont été réalisées.

☞ L'étude de la combustion s'est faite à travers 4 expériences (Exp. 17 à 20) pour évaluer l'effet de la température et de la pression partielle d'O₂ sur l'oxydation du char.

☞ Enfin, l'étude du comportement du char dans une atmosphère mixte de H₂O et de CO₂ s'est faite suivant 4 expériences (Exp. 6, 21, 22 et 23).

III.3.3 Résultats

III.3.3.1 Expression des résultats de la macro-TG

A la suite de l'ATG (Analyse ThermoGravimétrique) les informations sont recueillies sous forme d'un enregistrement de perte de masse en fonction du temps. Ces données permettent de déduire le taux de conversion du char (X) en fonction du temps suivant l'expression (Eq. 77) où m_0 est la masse initiale avant le début de la gazéification et m_{ce} la masse des cendres résiduelles à la fin de la réaction. Il s'écrit :

$$X(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{ce}} \quad (\text{Eq. 77})$$

III.3.3.2 Expériences préliminaires : allures des courbes et répétabilité des tests

Les tests de répétabilité consistaient à mener une série d'au moins 3 expériences afin d'apprécier la dispersion des résultats obtenus. La **Figure 34** présente les résultats des tests de répétabilité dans les conditions opératoires suivantes :

- Particules de taille $dp=10,5$ mm et d'épaisseur $e=5,5$ mm ;
- masse initiale d'échantillon de 600 ± 20 mg ;

- température de réacteur de 900°C ;
- concentrations de vapeur d'eau de 10, 20 et 40% respectivement.

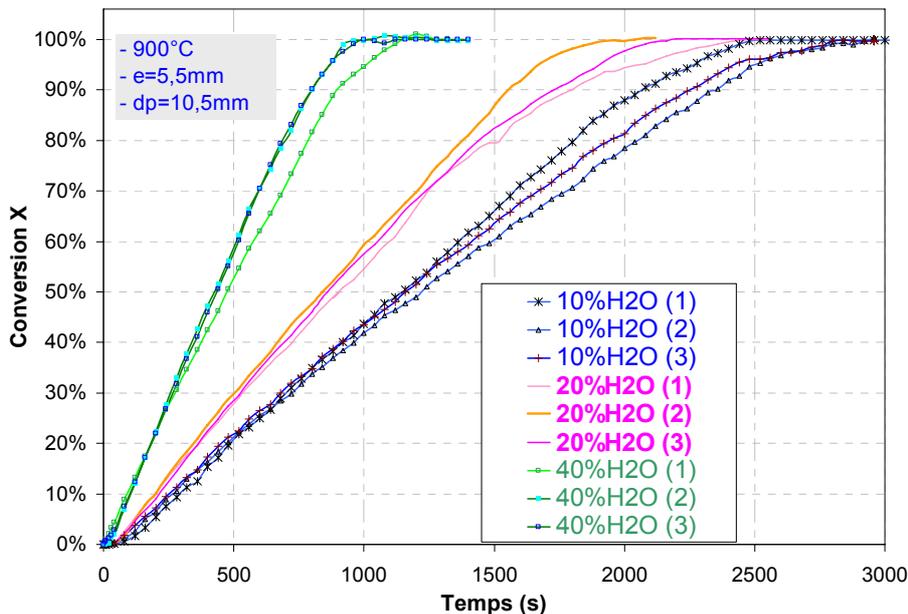


Figure 34 : Résultat de trois séries de tests de répétabilité de trois expériences différentes

Nous remarquons sur cette figure que jusqu'à 50% de conversion, la dispersion reste faible (<5%) et qu'au-delà elle ne dépasse pas 10%. Cette erreur peut provenir de diverses sources parmi lesquelles :

- les incertitudes sur les mesures des dimensions de la particule ;
- l'hétérogénéité des particules de char (propriétés physiques, chimiques, masse initiale) ;
- les incertitudes des appareils de mesure (débitmètres, balances, thermocouples) ;
- les incertitudes liées au manipulateur (mauvaise appréciation de la fin de pyrolyse, délai non négligeable entre l'injection de réactif et le début de l'enregistrement des données, mauvais placement du panier dans le réacteur dont les frottements sur la paroi sont susceptibles de perturber les mesures).

Compte tenu de ces incertitudes, chaque expérience a été répétée au moins trois fois et les résultats présentés par la suite sont des valeurs moyennes des résultats sur trois tests.

III.3.3.3 Recherche d'une dimension caractéristique

Etant donné la forme non sphérique de nos particules, nous avons dans un premier temps recherché la dimension caractéristique de la particule vis-à-vis de la réaction de gazéification. Pour ce faire, nous avons étudié tour à tour l'influence de la taille (mailles de tamis) d'une part et de l'épaisseur (mesurée au pied à coulisse) d'autre part.

Le choix des classes de tailles et d'épaisseurs s'est fait sur la base des résultats de l'analyse granulométrique de façon à couvrir la quasi-totalité des classes présentes dans notre

échantillon vrac initial (voir *Figure 28*, page 86). Les particules de trop faibles tailles (<5 mm) et épaisseur (<0,5 mm) n'ont pas pu être étudiées en raison du manque de sensibilité de la pesée.

Les conditions opératoires sont les conditions de référence précédemment définies.

III.3.3.3.a/- *Effet de la taille de la particule (plus grande dimension)*

Cette étude a concerné les particules de tailles respectives 10,5 mm, 13 mm et 15 mm et d'épaisseur constante fixée à 5,5 mm (*Figure 35*). La taille des particules n'influence pas la vitesse de gazéification dans la gamme 10,5 – 15 mm.

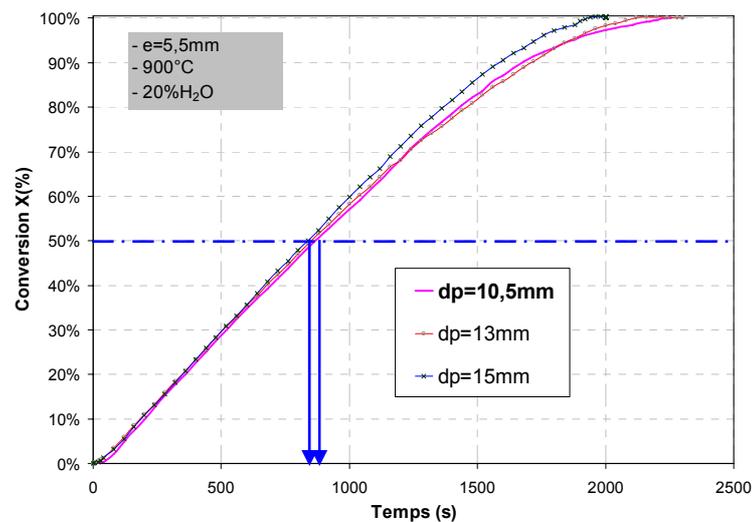


Figure 35 : Influence de la taille des particules

III.3.3.3.b/- *Effet de l'épaisseur de la particule (plus petite dimension)*

Nous avons réalisé des expériences sur des particules de différentes épaisseurs (1,5 ; 2,5 ; 4,5 ; 5,5 et 6,5 mm), la taille étant maintenue constante et égale à 10,5 mm.

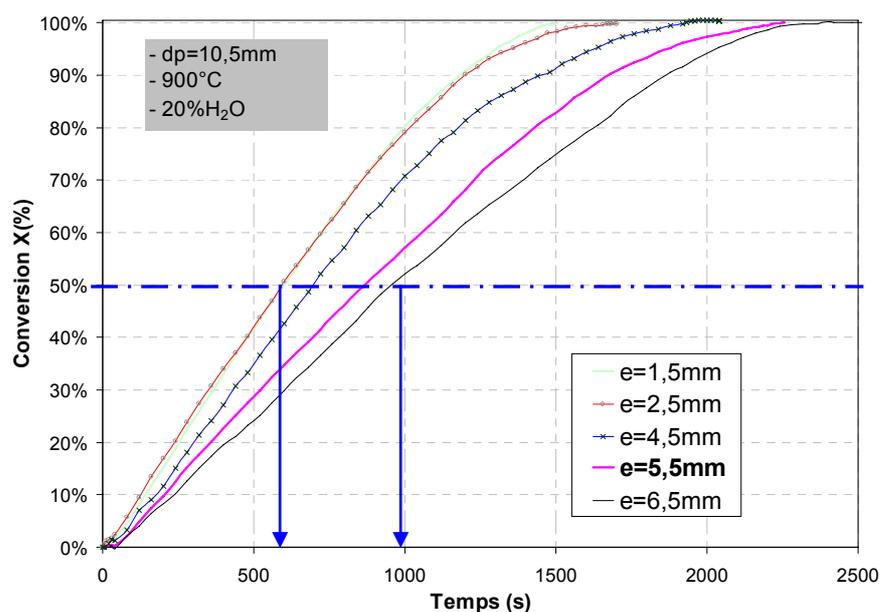


Figure 36 : Dimension caractéristique et influence de l'épaisseur de la particule

Les résultats obtenus pour ces expériences montrent que la gazéification est sensible à l'épaisseur de la particule (**Figure 36**). Le processus de gazéification est donc limité par les phénomènes diffusionnels et l'épaisseur de la particule en est la dimension caractéristique. Le temps de gazéification à 50% de conversion (t_{50}) est de 950 secondes pour les particules de 6,5 mm d'épaisseur alors qu'il n'est que de 600 secondes pour les particules de 2,5 mm d'épaisseur.

Pour les particules d'épaisseur 2,5 mm et 1,5 mm, il n'y a pas de différence significative dans la vitesse de conversion. En dessous de 2,5 mm, la gazéification s'opère donc en régime chimique. Selon la littérature, cette valeur limite d'épaisseur entre les régimes chimique et diffusionnel est dépendante du type de charbon de bois et des conditions opératoires. Nos résultats suivent ceux obtenus par plusieurs auteurs. Ergun a proposé la valeur de 1,8mm pour le charbon minéral [83]. Kirubakaran et al, en travaillant sur le char de résidu agricole, ont conclu que pour les particules inférieures à 2 mm, seules les réactions chimiques contrôlaient la gazéification [180]. On retrouve cette valeur de 2 mm dans les études sur la gazéification des particules de sapin au CO₂ réalisées par Struis [52, 53].

D'autres auteurs en revanche comme Dasappa et al, ont proposé une valeur de 0,1mm bien plus faible que notre valeur [109].

Toutes ces observations confirment que la taille critique de régime 1 de réaction (régime chimique) dépend de nombreux paramètres : type de biomasse, gaz réactif, température.

En conclusion, nous pouvons considérer que les particules de 2,5 mm et 1,5 mm se gazéifient dans des conditions de régime chimique, sans influence des phénomènes physiques de transfert de chaleur et de matière.

III.3.3.4 Gazéification à la vapeur d'eau

III.3.3.4.a/- *Effet de la pression partielle ou de la concentration de vapeur d'eau*

Pour étudier l'effet de la pression partielle de la vapeur d'eau, nous avons fait varier la fraction volumique de vapeur d'eau de 10% à 40% (**Figure 37**) en maintenant tous les autres paramètres constants.

Ces résultats peuvent être comparés en considérant le temps de conversion comme étant la durée du processus permettant d'atteindre 95% de conversion. Ainsi, les temps de conversion sont respectivement de 41 min, 31 min et 15 min pour des pressions partielles de vapeur d'eau de 0,1 ; 0,2 et 0,4 atm respectivement. La gazéification à la vapeur d'eau est donc environ 3 fois plus rapide à 40% de H₂O qu'elle ne l'est en présence 10% de H₂O.

Mermoud [2] qui avait travaillé sur des particules sphériques de hêtre de 10 mm avait observé une augmentation de la vitesse de gazéification suivant un ratio de 1,9 entre 10% et 40% de concentration de vapeur d'eau. On constate néanmoins une plus grande sensibilité à la vapeur d'eau dans notre cas qui pourrait être attribuée à la différence de taille des particules (5,5 mm dans cette étude contre 10 mm) et à la nature différente de l'espèce végétale (pin maritime contre hêtre).

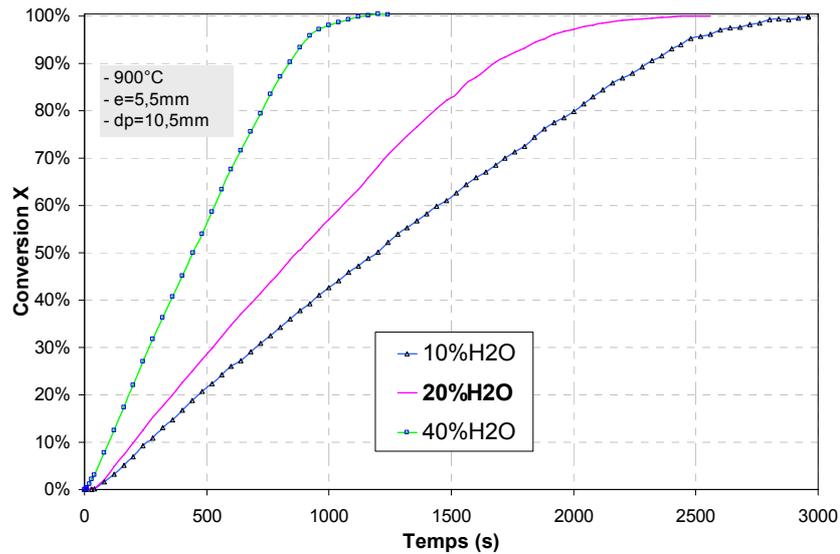


Figure 37 : Influence de la pression partielle de la vapeur d'eau

III.3.3.4.b/- Effet de la température

L'étude de l'influence de la température a été réalisée en faisant varier la température du réacteur de 800°C à 1000°C (**Figure 38**).

On remarque que la gazéification du char est très sensible à la température. La conversion complète est atteinte au bout de 90 min, 31 min et 10 min respectivement à 800°C, 900°C et 1000°C. La vitesse de gazéification augmente d'un rapport de 9 lorsque l'on passe de 800°C à 1000°C.

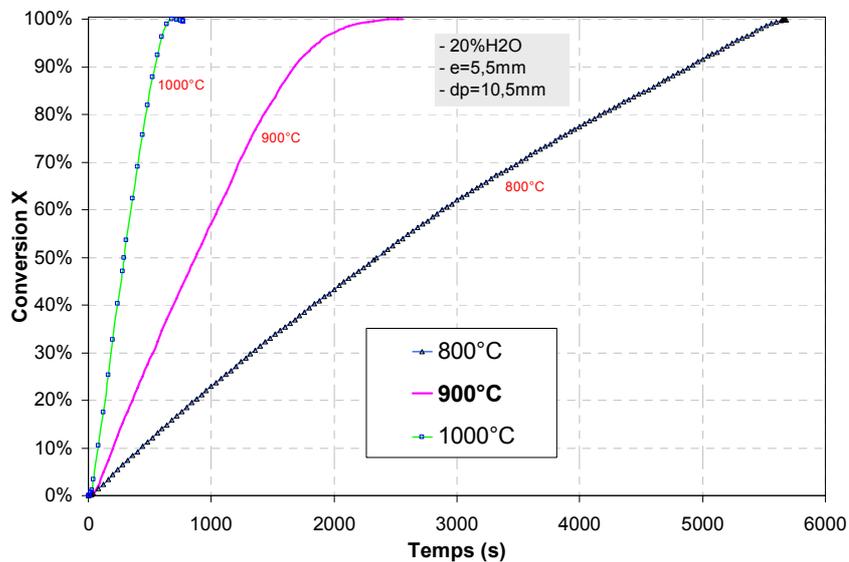


Figure 38 : Influence de la température sur la gazéification à la vapeur d'eau

Suivant notre approche, ces données vont nous permettre de valider un modèle numérique duquel nous allons déduire les énergies d'activation suivant les réactions élémentaires considérées dans le modèle cinétique.

Cette étude nous permet de conclure que la température est de loin le paramètre le plus influant sur la gazéification du char. En effet, une augmentation d'un rapport de 2 de la concentration de vapeur d'eau (de 20% à 40%) entraîne une augmentation de la vitesse de réaction suivant un rapport de 2 alors que ce rapport passe à plus de 3,5 si l'on augmente de 10% la température (de 900°C à 1000°C) du réacteur.

III.3.3.5 Gazéification au CO₂

Dans le processus de gazéification du char, la réaction d'équilibre de Boudouard est d'une importance non négligeable. Pour mieux la caractériser, nous avons comme dans le cas de la vapeur d'eau réalisé une étude paramétrique suivant la température du réacteur et les concentrations de CO₂. Ainsi dans des conditions opératoires similaires, nous avons fait varier les concentrations de CO₂ dans les gaz réactifs de 10% à 40%, et la température de 900°C à 1050°C.

III.3.3.5.a/- *Effet de la pression partielle du CO₂ sur la gazéification du char*

Les résultats obtenus (**Figure 39**) à différentes pressions partielles de CO₂ montrent qu'on atteint une conversion complète en 50 min pour la gazéification à 40% de CO₂, alors que ce temps est de 115 min lorsqu'on opère à 10% CO₂. La réaction est en moyenne 2 fois plus rapide à 40% de CO₂ qu'elle ne l'est à 20%.

On remarque aussi que pour de faibles concentrations de CO₂, la réaction est fortement ralentie à la fin de la conversion (d'où les cassures observées sur les courbes). Ce phénomène a été notamment observé par Standish et Tanjung qui, dans leurs expériences sur les particules d'hévéa ont observé que la réaction était considérablement ralentie en fin de conversion pour des faibles pressions partielles de CO₂ [75].

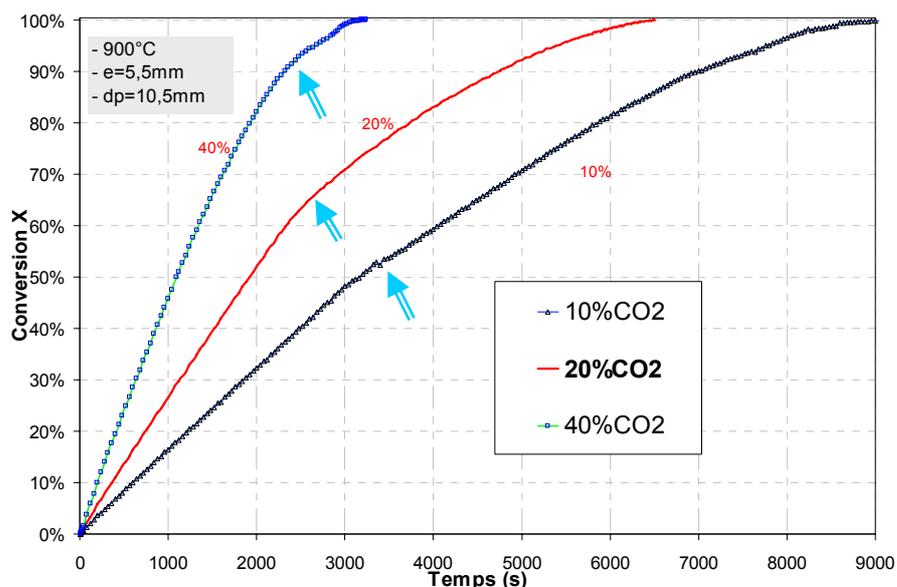


Figure 39 : Influence de la pression partielle du dioxyde de carbone
(Les flèches indiquent les cassures de la courbe)

III.3.3.5.b/- Effet de la température sur la gazéification au CO_2

L'étude de l'influence de la température a été réalisée en faisant varier la température du réacteur de 900°C à 1050°C.

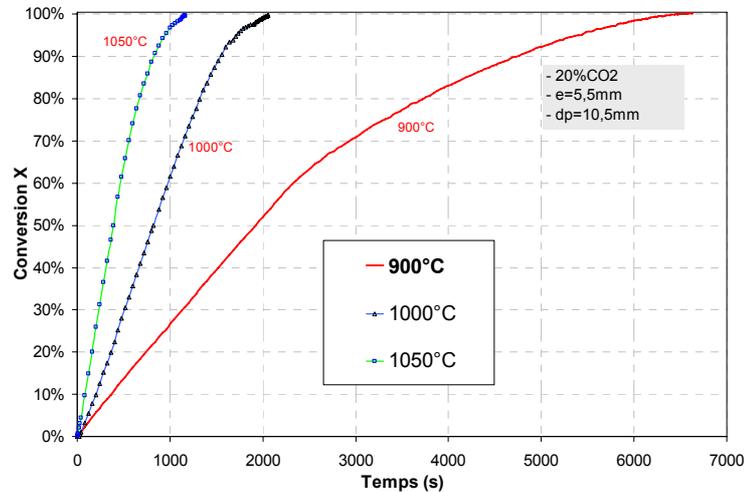


Figure 40 : Effet de la température sur la gazéification au dioxyde de carbone

Les résultats obtenus (**Figure 40**) montrent que la réaction reste très sensible à la température ; elle est 3 fois et 6 fois respectivement plus rapide à 1000°C et à 1050°C qu'elle ne l'est à 900°C.

Nous pouvons donc dire que la température est le paramètre le plus influent sur la gazéification du char. En effet, une augmentation d'un rapport de 2 de la concentration CO_2 (de 20% à 40%) entraîne une augmentation de la vitesse de réaction suivant un rapport d'à peu près 2 alors que ce rapport passe à environ 3 si l'on augmente de 10% la température (de 900°C à 1000°C) du réacteur.

III.3.3.6 Oxydation à l' O_2

La réaction de combustion est indispensable dans les procédés de gazéification auto-thermique.

Les tests de combustion ont été réalisés à une température de 900°C successivement à 3%, 6% et 12% de concentration d'oxygène. Nous avons ensuite tracé sur un graphe les courbes $X(\%)=f(t)$ donnant le taux de conversion en fonction du temps (**Figure 41**). Les temps de gazéification observés à 95% de conversion sont respectivement de 40, 22 et 11 minutes pour ces trois concentrations. Dans nos conditions opératoires, la réaction est respectivement 2 et 3,5 fois plus rapide à 6% d' O_2 et 12% d' O_2 comparée à la vitesse avec 3% d' O_2 . On remarque notamment que les courbes ont une allure plus régulière, sans cassure.

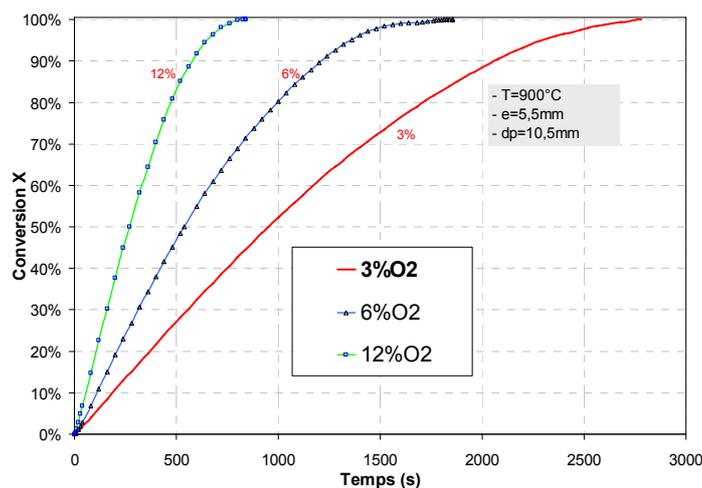


Figure 41 : Influence de la pression partielle de l'oxygène

III.3.3.7 Gazéification dans une atmosphère mixte H₂O + CO₂

Etant donné que dans les procédés réels les réactions ont lieu en présence simultanée des différentes espèces réactives (H₂O, CO₂ et O₂), nous avons poursuivi nos investigations par une étude du comportement du char en atmosphère mixte. Cette étude est indispensable dans la mesure où la littérature ne fournit pas suffisamment de données expérimentales permettant de conclure sur les interactions de ces réactifs et surtout sur la façon dont se font les compétitions pour les sites actifs de carbone.

Avant de présenter les résultats obtenus dans cette atmosphère de mélange, nous nous proposons à la lueur des résultats précédents de faire une analyse comparative des réactions de gazéification à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone.

III.3.3.7.a/- *Comparaison entre la gazéification au CO₂ et la gazéification au H₂O*

A titre comparatif, il ressort des résultats précédemment présentés que l'on atteint 95% de conversion en 31 min et 90 min en opérant respectivement au H₂O et CO₂ dans les mêmes conditions (0,2 atm. de pression partielle et 900°C). Le principal résultat à retenir ici est que la réaction de Boudouard est environ 3 fois plus lente que la réaction à la vapeur d'eau dans notre étude. Ce résultat est similaire à la conclusion faite par plusieurs auteurs dans la littérature, qui estiment que la cinétique de gazéification au dioxyde de carbone est d'environ 2 à 5 fois plus lente que celle à la vapeur d'eau [44, 56, 208, 209]. Cependant l'ordre de grandeur de ce ratio est fortement dépendant de la nature du char, et serait plus élevé pour les charbons minéraux. En effet, des travaux conduits sur plusieurs types de charbons minéraux ont montré que ce ratio pouvait varier dans un rapport de 10 suivant le type de matière première [110]. En dehors de la différence de cinétique chimique des réactions C-H₂O et C-CO₂, cet écart de cinétique s'explique aussi par la différence d'occupation des sites actifs de surface (taux de recouvrement) liée au phénomène d'adsorption. Il ressort des données expérimentales proposées par les auteurs précédents, dans une autre étude, que les constantes

d'adsorption/désorption (constante de Langmuir) varie dans un rapport équivalent à celui des cinétiques de gazéification dans les deux cas [78].

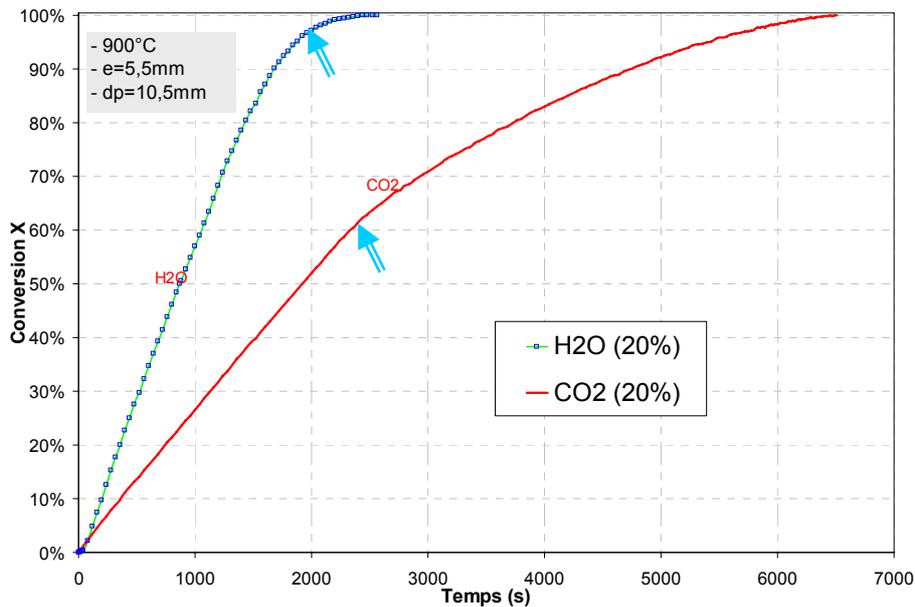


Figure 42 : Evolution de la conversion du char au H₂O et au CO₂
(Les flèches indiquent les cassures de la courbe)

Par ailleurs, on remarque (**Figure 42**) que lorsque l'on opère au CO₂, la cassure observée sur les courbes est plus importante qu'elle ne l'est en ce qui concerne la vapeur d'eau. Il en est ainsi de même de l'allure générale des courbes qui reste différente dans les deux cas. Ce constat pourrait s'expliquer par la différence entre les évolutions des structures morphologiques développées par le char dans les deux cas. La modification des complexes ou sites actifs de surface serait plus importante pour le dioxyde de carbone que pour la vapeur d'eau. Nous le remarquerons d'ailleurs par la suite.

III.3.3.7.b/- **Résultats expérimentaux dans une atmosphère mixte**

Pour étudier la gazéification dans une atmosphère mixte, nous avons maintenu constante la concentration de vapeur d'eau à 20% et avons fait varier la concentration de dioxyde de carbone dans une plage allant de 0 à 40%.

Les résultats obtenus (**Figure 43**) montrent un fait nouveau, rarement observé et discuté dans la littérature. En effet, nonobstant d'une part la lenteur de la réaction du CO₂ sur le char comparée à celle de la vapeur d'eau (3 fois plus lente dans cette étude) et d'autre part la compétition des deux réactifs pour les mêmes sites actifs [78, 110], le dioxyde de carbone au lieu d'inhiber la réaction de gazéification à la vapeur d'eau contribue à accélérer cette dernière. Ceci est contraire aux conclusions de certaines études récentes [110] dont les auteurs ont estimé que le CO₂ inhibait la réaction de gazéification à H₂O.

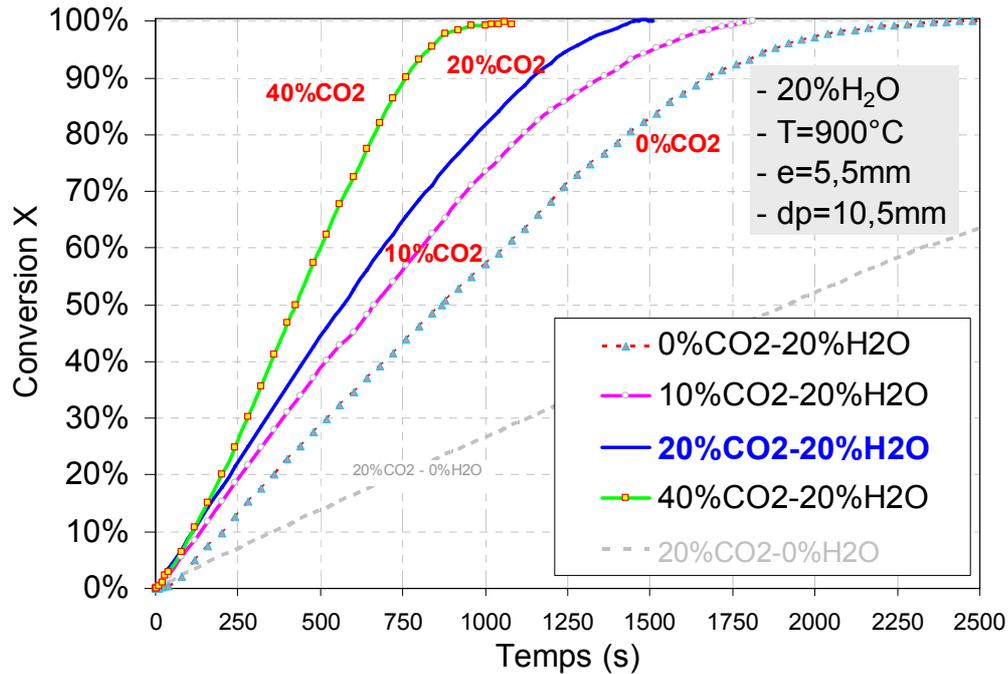


Figure 43 : Atmosphère mixte : effet du CO_2 sur la gazéification au H_2O

Des résultats obtenus, nous pouvons ainsi déduire les observations suivantes :

- En comparant les temps mis par le char pour atteindre 95% de conversion (t_{95}), on se rend compte que la vitesse de réaction augmente au fur et à mesure que l'on augmente la concentration de CO_2 . Le temps de conversion passe en effet de 31 min à 20% de H_2O et 0% de CO_2 à 25min, 21min et 14min respectivement à 10%, 20% et 40% de CO_2 . Ceci fait donc une augmentation respective de la vitesse de conversion de 20%, 33% et 57% par rapport à la vitesse obtenue avec de la vapeur d'eau uniquement.
- En présence de vapeur d'eau la gazéification est moins sensible au dioxyde de carbone qu'elle ne l'est lorsque le CO_2 agit seul. En effet la gazéification du char est respectivement 1,2 fois et 1,5 fois plus rapide à 20% CO_2 et 40% CO_2 qu'elle ne l'est à 10% CO_2 . En absence de vapeur d'eau ces rapports sont de 1,3 et 2,4 pour les mêmes concentrations de CO_2 .
- La cinétique de gazéification dans le mélange est supérieure (un rapport de plus de 2) à la moyenne des cinétiques associées aux deux réactifs pris individuellement.
- Enfin, on se rend compte (**Figure 44**) que la réactivité apparente du char dans une atmosphère de mélange est plus élevée que la somme des réactivités apparentes associées à l'action des deux réactifs pris individuellement. En effet, à 75% de conversion par exemple, cette grandeur physique vaut $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans un mélange de 20% H_2O et 40% CO_2 alors qu'elle vaut $2 \cdot 10^{-3}$ et $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement dans 20% H_2O et 40% CO_2 .

Ces deux derniers constats prouvent que la cinétique de gazéification dans une atmosphère mixte n'est ni la *somme*, encore moins la *moyenne* des deux cinétiques prises

individuellement, mais une *combinaison* beaucoup plus complexe. Il existe alors des interactions entre les deux réactifs lorsque ceux-ci sont mis ensemble.

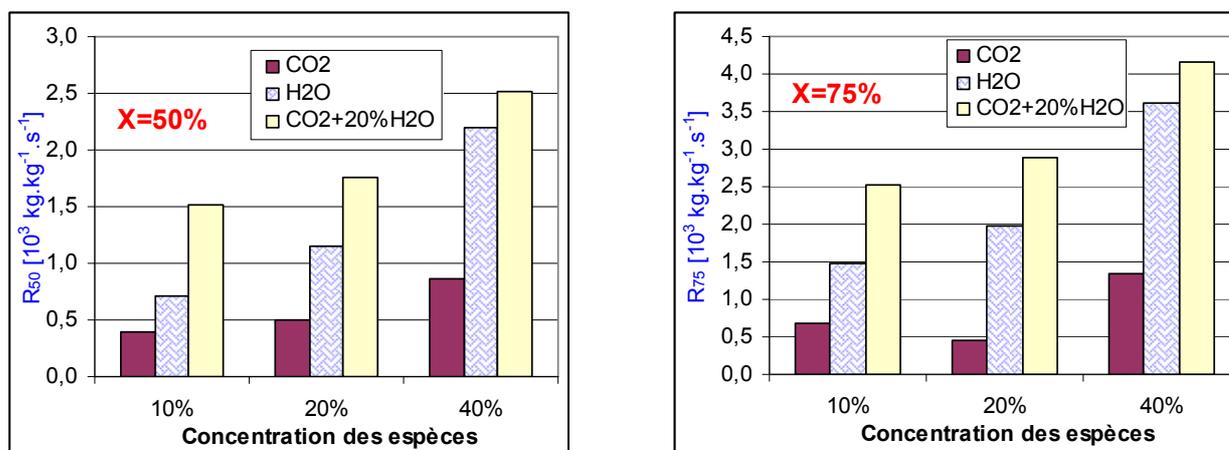


Figure 44 : Comparaison de la réactivité apparente du char à différents taux de conversion dans 3 atmosphères différentes

III.3.3.7.c/- *Interprétation et discussions*

Ces résultats ne confirment pas les conclusions faites par certains auteurs à la suite de leurs récentes études [78, 110]. Ces derniers ont en effet conclu que le CO₂ avait un effet inhibiteur sur l'action de H₂O lorsqu'il était mélangé à la vapeur d'eau dans le processus de gazéification. Ils ont expliqué leur conclusion par la compétition que le CO₂ et H₂O auraient pour l'accessibilité aux sites actifs.

Sans remettre en question les hypothèses de compétition des deux réactifs pour les mêmes sites actifs, nos résultats ne permettent pas de conclure quant à l'effet inhibiteur du CO₂ sur la réaction de gazéification à la vapeur d'eau comme proposé par Robert et Harris. Au contraire, nos résultats montrent qu'il y aurait une certaine "coopération" entre les deux réactifs. Ceci nous montre donc qu'au-delà de la compétition pour l'accès aux sites actifs, il y a d'autres phénomènes supplémentaires à prendre en compte.

A cet effet, les travaux de Yong et al, sur l'adsorption du CO₂ à haute température rapportent que la présence de la vapeur d'eau augmente la cinétique d'adsorption du CO₂ à haute température. Mais les résultats de ces travaux [210, 211] ne sont pas clairement expliqués. Plusieurs chercheurs affirment que le CO₂ aurait facilement accès à la porosité interne au contraire des autres adsorbats gazeux [45, 52, 77, 127-129, 164, 167, 196].

Pour tenter d'expliquer ces observations que nous avons faites dans le cadre de nos expériences, nous proposons de vérifier les hypothèses suivantes, toutes plus ou moins liées aux phénomènes d'adsorption et de diffusion :

✦ *Hypothèse H_1 : L'effet de Tamis moléculaire rendrait l'accessibilité sélective aux sites actifs, pour les deux molécules en fonction de leur taille respective, les molécules de CO_2 accédant plus facilement aux micropores que celles du H_2O .*

Cette hypothèse est avancée par plusieurs auteurs pour expliquer la différence d'adsorption observée pour différents gaz [77, 126, 127]. Pour ces auteurs, l'accessibilité aux micropores pour certains matériaux est limitée aux molécules de petites tailles, en raison d'un effet de porte (effet de constriction ou de blocage). Tel qu'expliqué par Slasli et al, le résultat de l'effet de porte limite l'adsorption de grosses molécules ; par contre les petites molécules ne sont pas affectées par cet effet et peuvent facilement accéder à la porosité interne. Ces mêmes auteurs ajoutent que les molécules de CO_2 à 273K seraient considérées comme étant de petites tailles, ce qui leur permet d'expliquer les différences observées au cours de plusieurs études sur les surfaces spécifiques développées respectivement par le CO_2 , le N_2 et l' H_2O . Ce constat nous a amené à comparer les dimensions effectives des deux molécules. Comme le montrent les géométries des molécules (**Figure 45**), la molécule de CO_2 est une molécule linéaire apolaire tandis que la molécule de H_2O est une molécule polaire non linéaire. Il est nécessaire de se fixer les idées sur les dimensions respectives desdites molécules qui ont une influence sur les phénomènes de transport.

D'après la littérature, les propriétés de transport définissant la diffusion et l'adsorption d'un gaz sur une surface poreuse sont généralement la surface de la section transversale⁽²⁾ (cross-sectional area) et le diamètre cinétique⁽³⁾ de la molécule.

- Les valeurs du *diamètre cinétique* sont respectivement 3,64 ; 3,3 et 2,65Å (10^{-10} m) pour l'azote, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

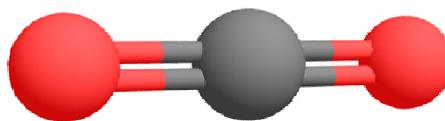
- Les *sections transversales* pour l'azote et le CO_2 , sont respectivement 16,2 et 18,7Å² [212-216]. Dans le cas de la vapeur d'eau, les avis sont mitigés car la détermination expérimentale par adsorption est perturbée par d'autres phénomènes créés par les forces d'interactions moléculaires et la formation des liaisons hydrogène qui seront discutés par la suite. Certains auteurs [216] ont observé que si on considère la surface de section transversale, il faudrait alors 4 fois plus de molécules d'eau pour saturer la même surface qu'il n'en faut pour l'azote ; ce constat signifierait pour ces derniers que la molécule d'eau aurait une section 4 fois plus petite ($\sim 4\text{Å}^2$) que celle de l'azote, ce qui est faux. En revanche, d'autres chercheurs proposent des valeurs allant de 10 à 13,5Å² [217].

⁽²⁾ La surface de la section transversale est l'encombrement qu'une molécule peut avoir pendant son passage au travers d'un pore

⁽³⁾ Le diamètre cinétique est la distance minimale d'approche entre deux molécules sans qu'il y ait interaction entre elles (potentiel de Lennard-Jones minimal)



Molécule d' H_2O (polaire et non linéaire)



Molécule de CO_2 (linéaire et apolaire)

Figure 45 : Géométrie des molécules d'eau et de dioxyde de carbone

Dans tous les cas, on comprend que ces caractéristiques (diamètre cinétique et surface de section transversale) ne suffisent pas pour comparer les phénomènes d'adsorption du CO_2 et du H_2O sur une surface de char. En effet, qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre, les valeurs observées sont plus faibles en ce qui concerne la vapeur d'eau. Nous pouvons donc dire que notre hypothèse n'est pas valable.

👉 *Hypothèse H_2 : la différence de structure géométrique (polaire et apolaire) des deux molécules (CO_2 et H_2O) les prédestinerait à des mécanismes d'adsorption différents.*

D'après la littérature, on observe une unanimité réelle sur le fait que le CO_2 et l'azote s'adsorbent beaucoup plus facilement sur une surface que la vapeur d'eau. Les molécules de CO_2 et N_2 sont apolaires tandis que les molécules d'eau sont polaires (**Figure 45**). Pour plusieurs auteurs, c'est cette caractéristique qui explique les différences d'isothermes d'adsorption observées pour ces différents composés. En effet, les espèces non polaires (CO_2 et N_2 par exemple) ainsi que les molécules organiques peuvent s'adsorber sur les *sites hydrophobes* (sites ne pouvant pas nouer de liaisons hydrogène pour former de l'eau), c'est-à-dire les sites de carbone pur par exemple. Les molécules d'eau en revanche qui sont polaires se comportent différemment sur une surface poreuse à cause de la nature hydrophobique de la plupart des sites actifs ; de plus, sur les sites hydrophiles, il est probable qu'il y ait formation des liaisons hydrogène, limitant ainsi l'adsorption des molécules d'eau [130, 218].

Par ailleurs, la littérature montre que l'interaction entre les molécules d'eau est plus forte que l'interaction entre une molécule d'eau et la surface du carbone, alors que le phénomène est inversé en ce qui concerne le CO_2 [77, 126, 127]. Ceci serait dû toujours au caractère polaire de la molécule d'eau à la différence de celle du CO_2 .

De ces informations, on peut donc déduire que lorsque le CO_2 est mis en compétition avec d'autres gaz, il aurait accès plus facilement à certains sites actifs. Ceci explique mieux pourquoi pendant la gazéification, il n'inhibe pas forcément la réaction à la vapeur d'eau mais a plutôt une contribution positive. En effet, même si le CO_2 "monopolise" certains sites actifs, il accède en même temps à d'autres sites "hydrophobes". Les véritables interactions entre les deux réactifs n'ont donc lieu que sur les sites "hydrophiles".

Ces phénomènes liés à la polarité expliquent donc les observations faites expérimentalement sur le comportement du CO₂ et le H₂O pour l'accessibilité aux sites actifs. Cependant, ces phénomènes ne seraient pas les seuls et il en existerait d'autres pouvant davantage contribuer à expliquer nos résultats expérimentaux.

👉 *Hypothèse H₃ : Des phénomènes liés aux interactions entre les molécules d'eau d'une part et entre les molécules d'eau et les sites actifs à la surface du char d'autre part pourraient contribuer à entraver l'adsorption de H₂O au profit du CO₂.*

Il ressort de la littérature que l'adsorption de l'eau à la surface du carbone est différente de celle des molécules organiques telles que le CO₂, du fait des différentes liaisons existantes et de la formation des ponts d'hydrogène au cours de l'adsorption de l'eau. La présence sur une surface carbonée des groupes adsorbés hydrophiles tels que des groupes oxygénés [-O] entraîne la formation des liaisons hydrogène⁽⁴⁾ en présence de l'eau. Sur un char à forte teneur en oxygène (charbon minéral par exemple), la densité surfacique de ces *groupes hydrophiles* - dits sites d'adsorption primaire - serait plus importante. Des liaisons hydrogène vont ainsi se former entre l'hydrogène provenant de l'eau et les groupes hydrophiles adsorbés à la surface du solide. Il en résulte la formation d'amas ou agrégats de molécules d'eau autour des sites actifs. Cette agglutination des molécules d'eau forme dans certains cas des ponts hydrogène, puisqu'elles sont liées entre elles par des liaisons plus fortes que celles qui les lieraient à la surface solide [77, 126, 127]. Il en résulte donc un blocage de ces sites d'adsorption primaire et seuls restent accessibles les sites dépourvus de ces groupes hydrophiles ; ceux-ci sont alors appelés sites d'adsorption secondaire. Ce phénomène contribue donc à ralentir l'action de la vapeur d'eau sur les sites actifs de carbone. En revanche, les molécules de dioxyde de carbone ne sont pas affectées par ce phénomène de formation de liaisons hydrogène. Celles-ci pourraient donc s'adsorber indifféremment aussi bien sur les sites hydrophobes que sur les sites hydrophiles. Ce phénomène contribue donc à limiter la diffusion de la vapeur d'eau [130, 218]. Pour ces auteurs, l'adsorption de la vapeur d'eau dépend donc de la concentration de la surface en sites hydrophiles (sites oxygénés) ; à noter que la concentration du char en sites oxygénés dépend de la composition élémentaire du char et de la distribution de la taille des pores (structure texturale du char). Des résultats aussi bien numériques qu'expérimentaux de plusieurs recherches ont ainsi montré que les isothermes d'adsorption de l'eau dépendaient fortement de cette concentration des sites d'adsorption primaire ainsi que de la distribution de la taille des pores [127, 128, 132, 218].

⁽⁴⁾ **Liaison hydrogène** : liaison due aux forces électrostatiques qui s'exercent entre le dipôle électrique formé par un atome d'hydrogène (venant de l'eau) et un atome très électronégatif (oxygène, adsorbé à la surface du char), et un atome électronégatif.

Plusieurs groupes de recherches coordonnés pour la plupart par Dubinin et par Stoeckli ont mis en évidence le fait que l'adsorption sur une surface carbonée de la vapeur d'eau est différente de celle des autres adsorbats organiques. Ces auteurs ont expliqué que cette différence est liée à la formation des liaisons hydrogène sur les sites hydrophiles [77, 126-132, 195, 216, 219-224].

Cependant, il convient de noter que les phénomènes d'adsorption de la vapeur d'eau à haute température restent mal connus ; la littérature ne dispose pas d'informations précises permettant de comprendre amplement les mécanismes d'adsorption de la vapeur d'eau à une température élevée. En effet, les énergies d'activation mises en jeu dans les liaisons hydrogène sont assez faibles (10-15kJ/mol environ). Nous pensons donc que ces liaisons pourraient être facilement cassées à des niveaux de température relativement élevés comme dans nos conditions opératoires. Si tel est le cas, les phénomènes d'agglutination autour des pores seraient atténués ou même complètement occultés.

Il apparaît ainsi que cette dernière hypothèse est bien valable, mais que la formation des liaisons hydrogène pourrait être atténuée à cause des températures élevées. Nous n'avons pas pu avoir plus de précision à ce sujet ; en effet, dans la littérature, la plupart des études des mécanismes d'adsorption de vapeur d'eau a été réalisée à des températures relativement basses.

👉 En guise de synthèse de ces réflexions, nous pouvons dire que dans la logique de compétition des deux gaz pour les mêmes sites actifs, le CO₂ aurait une certaine préséance par rapport à la vapeur d'eau entraînant ainsi deux conséquences importantes :

- L'ouverture par le CO₂ de certains micropores, rendant accessibles certains sites actifs à la vapeur d'eau qui peut alors y réagir. Ceci pourrait expliquer la légère accélération observée sur les courbes (**Figure 43**) après 10% de conversion.
- L'accessibilité du CO₂ à des sites hydrophobes non atteints par la vapeur d'eau.

III.3.3.7.d/- *Conclusion sur la compétition entre CO₂ et H₂O sur les sites actifs*

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette partie ont suscité beaucoup d'interrogations sur les interactions entre le CO₂ et le H₂O sur le charbon de bois. Les recherches bibliographiques que nous avons menées ont permis d'avancer sur la compréhension de la compétition du CO₂ et H₂O pour l'adsorption sur les surfaces carbonées. Nous avons pu nous rendre compte de l'importance des phénomènes d'adsorption de ces gaz réactifs à haute température, phénomènes qui malheureusement restent encore mal connus.

Robert et Harris ont travaillé sur la gazéification des charbons minéraux dans une atmosphère mixte (H₂O + CO₂) et ont conclu sur le rôle inhibiteur que le CO₂ aurait sur la gazéification à la vapeur d'eau, contrairement à nos résultats. Mais leurs travaux permettent de relever que :

- Ces auteurs ont travaillé sur du charbon minéral, de teneur en oxygène plus élevée (comparée au cas de la biomasse), et donc avec une concentration en sites hydrophiles plus importante.
- Les données expérimentales de ces auteurs sont limitées à des faibles taux de conversion (<10%) (**Figure 46**) [110], ce qui ne permet pas de conclusion précise.
- Le modèle cinétique qu'ils ont proposé (Eq. 50) (page 51) a été développé sur la base d'une hypothèse principale négligeant complètement l'action individuelle du CO₂ devant celle du H₂O. A noter que cette hypothèse n'est pas valable dans nos conditions opératoires où l'action du CO₂ est seulement 3 fois plus lente que celle de H₂O ; on ne peut donc prétendre que l'action du CO₂ est négligeable.

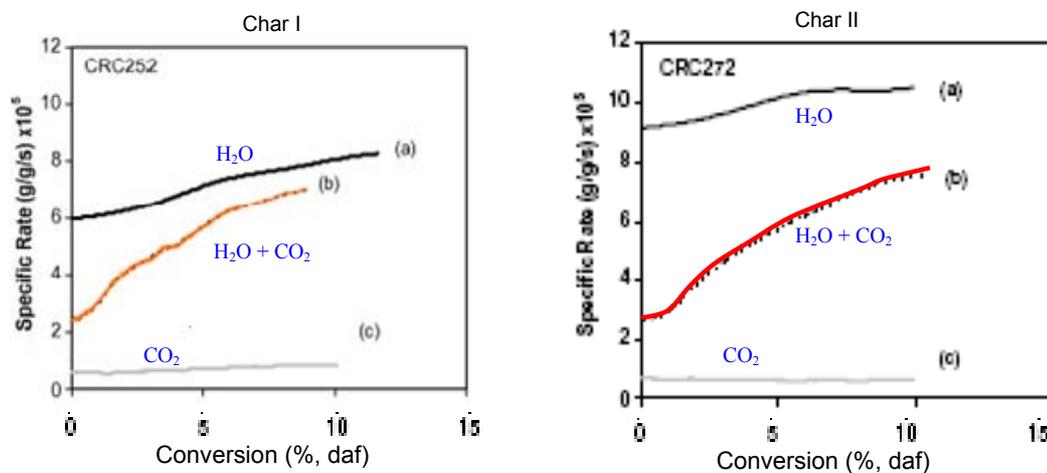


Figure 46 : Résultats obtenus par Roberts et Harris en 2007 sur 2 types de char minéraux différents [110].

Nous notons que dans nos résultats, le dioxyde de carbone a une contribution positive sur la gazéification à la vapeur d'eau du charbon de bois (voir **Figure 43**).

Par la suite nous allons proposer un modèle cinétique prenant en compte l'interaction entre les deux gaz réactifs, sans négliger la cinétique de l'un par rapport à celle de l'autre. Le détail sur le développement de ce modèle cinétique est donné dans la partie modélisation de cette étude (cf §III.4.5.1.b/-).

III.4 MODELISATION DE LA GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON DE BOIS

Dans le cadre des travaux de thèse de Mlle Floriane Mermoud [2], un modèle numérique de gazéification à la vapeur d'eau a été validé sur des particules *sphériques* de *char de hêtre*. Ce modèle a été modifié dans le cadre de nos travaux afin de pouvoir valider les résultats obtenus sur la gazéification des particules *non sphériques* de *char de pin maritime* sous différentes atmosphères réactives : H_2O , CO_2 , O_2 et CO_2+H_2O .

III.4.1 Modélisation de la gazéification d'une particule de char

De nombreux modèles de cinétique chimique sont proposés dans la littérature, se restreignant pour la plupart dans les conditions où les phénomènes de transport ne sont pas limitant. Mais les processus de gazéification sont contrôlés à la fois par les réactions chimiques et les phénomènes physiques. Il est impératif d'en tenir compte dans la modélisation, à savoir :

☞ La cinétique chimique pour laquelle plusieurs types de modèles allant des modèles simples d'ordre " n " aux modèles plus complexes basés sur les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood existent (cf Chapitre II).

☞ Les phénomènes physiques de transfert qui sont décrits par les équations de transport dans un milieu poreux. Plusieurs formulations de ces équations sont présentées dans la littérature en fonction de la géométrie et de la taille de la particule.

☞ L'évolution de la structure et de l'aspect physique de la particule qui rend compte de plusieurs phénomènes : les évolutions de la surface et du volume poreux spécifique, de la densité de la phase solide, de la porosité, de la structure microporeuse interne, de la taille de la particule ainsi que des phénomènes mécaniques tels que la fragmentation et la fracturation.

III.4.1.1 Classification des modèles numériques

Dans la littérature, la plupart des modèles sont identifiés suivant la façon dont sont prises en compte les évolutions de la structure morphologique. Toutefois, il reste très difficile d'en faire une classification précise. Sans être exhaustif, les plus usuels sont basés sur la façon dont va évoluer la particule durant la conversion :

- *le modèle à cœur rétrécissant* où la taille de la particule est supposée diminuer avec la conversion, la réaction ayant lieu uniquement à la surface de la particule. Il existe alors au sein de la particule des gradients importants de concentration de réactifs et de température de façon que les résistances au transport de chaleur et de matière prennent le dessus sur les réactions chimiques, les réactifs se consommant presque entièrement à la surface avant même d'avoir atteint l'intérieur de la particule.
- *le modèle à cœur réactif ou homogène* où la taille de la particule est supposée constante durant la conversion, la réaction ayant lieu de façon uniforme dans la particule ; dans ces modèles, les effets de résistances diffusionnelles sont

négligeables de façon qu'il n'existe au sein de la particule aucun gradient de concentrations de réactifs, ni de température.

- o *les modèles semi-homogènes* où la réaction est supposée avoir lieu aussi bien à la surface qu'à l'intérieur de la particule. La taille de la particule diminue alors en même temps que la réaction a lieu au sein de la particule [2, 38, 100].

Par ailleurs, lorsque sont considérés les modèles semi-homogènes, un second niveau de discussion a lieu ; il est basé sur le comportement mécanique de la particule lié à sa *fragmentation et sa fracturation*. Dans ces modèles, il convient de déterminer pour la fragmentation par exemple une valeur critique d'un certain paramètre comme la porosité à partir de laquelle la structure mécanique de la particule se désintègre à partir de la surface. Très peu d'études considèrent les phénomènes de fracturation et de fragmentation périphérique - qui sont très difficiles à modéliser - car relevant plus des observations expérimentales conséquences du comportement mécanique de la particule. Wang et Bhatia les ont néanmoins pris en compte en les couplant à un modèle à pore aléatoire [93].

D'autre part, la prise en compte de l'évolution globale de la structure morphologique est souvent faite de façon explicite ou implicite à travers les fonctions de structure dont plusieurs modèles ont été présentés au chapitre II.

III.4.1.2 Considérations spatiales

Dans la littérature, la plupart des modèles sont de dimension 1-D. En effet, il est possible de ramener le problème réel de 3-D en un problème 1-D, moyennant quelques hypothèses et considérations symétriques simplificatrices. Ceci est notamment indispensable du fait de la limite des ressources informatiques de calculs [225, 226].

De Diego et al, proposent par exemple de remplacer dans les calculs le diamètre de la particule sphérique par le diamètre équivalent (basé sur le même volume) que multiplie un facteur de forme géométrique [34, 200] (Eq. 78).

$$d_p = \psi d_{eq} \quad (\text{Eq. 78})$$

d_{eq} est le diamètre équivalent défini comme étant le diamètre d'une sphère qui aurait le même volume ou la même surface que la particule ; dans la plupart du temps, le facteur de forme ψ est la sphéricité défini par :

$$\psi = \frac{\text{Surface d'une sphère de même volume}}{\text{surface de la particule}} \quad (\text{Eq. 79})$$

La prise en compte de l'influence de la forme de la particule sur les coefficients de transferts externes de chaleur et de matière est faite tout simplement en multipliant les coefficients de transferts externes donnés par des corrélations estimées sur des surfaces non-réactives par un facteur de forme ξ compris entre 0 et 1 [15, 227].

III.4.2 Description du modèle utilisé

Le modèle utilisé dans cette étude est un modèle semi-homogène 1-D, initialement sphérique et qui a été modifié pour prendre en compte la non-sphéricité des particules.

Dans ce modèle, deux échelles d'observations sont considérées (**Figure 47**) :

- échelle de la particule (ou de Darcy) où on observe la particule comme un milieu poreux (η) baignant dans une phase gazeuse (ω) ;
- échelle du pore où le milieu poreux (η) est constitué d'une phase solide (σ) et d'une phase fluide (β) ;

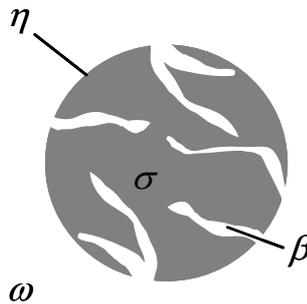


Figure 47 : Représentation schématique de la particule de char

III.4.2.1 Hypothèses principales

Les hypothèses principales émises lors de la formulation du modèle initial sont :

- la particule de char est isotrope (toutes les propriétés sont uniformes indifféremment des directions) ;
- les propriétés macroscopiques (températures, pression, concentration des réactifs) sont uniformes à la surface de la particule ;
- la particule conserve sa forme initiale durant la conversion ;
- le transport diffusif au sein de la particule est contrôlé par la seule loi de Fick ;
- les gradients de concentration de réactifs et de température au sein de la particule sont suffisamment faibles pour que les effets Dufour et Soret (effet thermodiffusion) soient négligeables devant les autres modes de transport ;
- la diffusion de surface n'est pas prise en compte ;

Ces hypothèses permettent de faire les simplifications suivantes :

❖ *symétrie sphérique et maillage*

La sphéricité de la particule ramène ainsi le modèle 3-D à un modèle 1-D radial dans lequel la particule est maillée par des sphères concentriques (voir **Figure 40**).

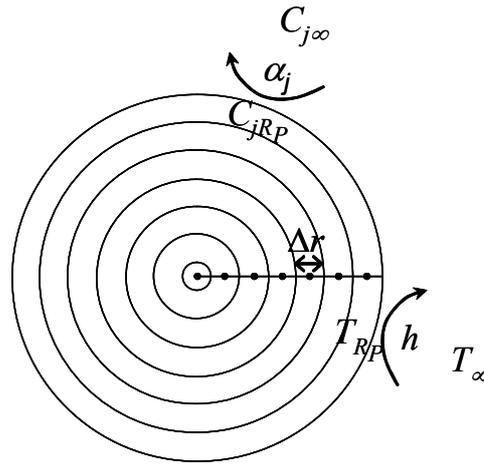


Figure 48 : Modèle de maillage 1-D de la particule

❖ **Conditions aux limites**

Les propriétés de la surface de la particule et du milieu ambiant entourant la particule -concentrations ($C_{j\infty}$) des espèces (j) et température (T_{∞})- étant supposées constantes, les conditions aux limites adoptées sont celles de Fourier. Les échanges externes de matière et de chaleur entre la particule et la phase gazeuse environnante sont régis par les flux convectifs inter-faciaux ; ces flux sont calculés à l'aide de coefficients d'échange convectif de matière (α_j) pour chaque espèce (j) d'une part et de chaleur (h) d'autre part (**Figure 48**).

❖ **Conditions initiales**

Les conditions initiales sont supposées homogènes aussi bien au sein de la particule de char que dans le fluide environnant.

❖ **Caractéristiques du mélange gazeux**

La phase fluide au sein de laquelle baigne la particule est considérée comme un gaz parfait ; la pression totale, la température et la densité du mélange gazeux sont liées par l'équation d'état des gaz parfaits. De plus pour le calcul des coefficients de diffusion binaire, chaque espèce gazeuse est supposée diffuser dans de l'azote.

III.4.2.2 Présentation et formulation mathématique

La gazéification est la résultante du couplage des phénomènes physiques de transport de chaleur et de matière ainsi que des réactions chimiques. Ce processus complexe peut être décrit par les équations de conservation de masse et d'énergie. Les termes sources sont constitués d'une part des produits des réactions chimiques pour ce qui est des équations de conservation de la masse, et des flux d'énergie échangée pour ce qui est de l'équation de conservation de l'énergie.

Dans un premier temps, il convient de définir un modèle cinétique pour toutes les réactions chimiques mises en jeu sachant que les produits de ces réactions constituent les

termes sources pour la résolution des équations de conservation de la masse pour chaque espèce. De même les chaleurs de réaction interviennent dans le calcul du terme source de l'équation de conservation de l'énergie.

III.4.2.2.a/- *Modèle cinétique*

En ce qui concerne les réactions chimiques, deux hypothèses fondamentales sont faites :

- La phase solide σ est essentiellement constituée de carbone C ;
- la phase gazeuse ω est constituée de 7 espèces chimiques : N₂, H₂O, O₂, CO₂, CO, H₂ et CH₄.

III-4.2.2.a.i/- *Réactions hétérogènes*

(1)- Gazéification à la vapeur d'eau

Elle est décrite par l'équation suivante :



Le modèle cinétique retenu est celui établi par Blackwood et Mc Grory [82, 97] à la suite des travaux de Gadsby et al, et Sykes et al, [84, 85] et utilisé par plusieurs auteurs [38, 64, 73, 98-102] :

$$r_{H_2O} = \frac{k_1 p_{H_2O} + k_4 p_{H_2O} p_{H_2} + k_5 p_{H_2O}^2}{1 + k_2 p_{H_2} + k_3 p_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 81})$$

r_{H_2O} [s⁻¹] est la réactivité intrinsèque du char à la réaction de gazéification au H₂O.

(2)- Gazéification au dioxyde de carbone : équilibre de Boudouard

Cette réaction est matérialisée par l'équation suivante :



Le modèle (Eq. 83) utilisé pour la réaction de gazéification au dioxyde de carbone est obtenu à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. Il a été proposé pour la première fois par Blackwood et Ingeme [81] ; il est aujourd'hui repris par plusieurs autres auteurs sous des formes plus ou moins équivalentes [50, 64, 78, 109, 115, 189, 228, 229] :

$$r_{CO_2} = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{CO}} \quad (\text{Eq. 83})$$

(3)- Combustion

La réaction de combustion est donnée par l'équation (Eq. 84):



Cette réaction produit du CO₂ et du CO dans des proportions variables en fonction des conditions opératoires, notamment la température de la réaction. Le modèle cinétique retenu est un modèle d'ordre n défini par l'équation (Eq. 85) [59] et utilisé par plusieurs auteurs dans la littérature [41, 43] :

$$r_{O_2} = k_1 p_{O_2}^n \quad (\text{Eq. 85})$$

En ce qui concerne les proportions de CO et CO₂ produits, la relation de l'équation (Eq. 86) proposée par Sotirchos et Amundson en 1984 est utilisée :

$$\frac{CO}{CO_2} = 70 \exp\left(\frac{-3070}{T}\right) \quad [\text{mol/mol}] \quad (\text{Eq. 86})$$

III-4.2.2.a.ii/- Réactions homogènes

(1)-Réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift) ou conversion déplacée à la H₂O



Cette réaction (Eq. 87) est réversible, mais peut être décomposée en deux parties représentant les cinétiques de réaction dans les sens 1 (sens direct) et 2 (sens indirect). Il en découle le modèle cinétique de Gururajan et al. [2, 230] :

$$r_{CO} = k_1 \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{k_{eq}} \right) \quad (\text{Eq. 88})$$

(2)-Reformage du méthane



La réaction de reformage du méthane est également une réaction réversible. De la même manière que pour la réaction de shift, on peut décomposer la cinétique de la réaction en deux parties. On obtient alors le modèle suivant proposé par Hoang et al. et utilisé par plusieurs auteurs dans la littérature [2, 231, 232] :

$$r_{CH_4} = k_1 \frac{p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{k_2}}{Q_r^2} \quad (\text{Eq. 90})$$

où Q_r est un coefficient d'adsorption dont les expressions et les valeurs numériques ont été détaillées par Mermoud [2] .

III.4.2.2.b/- *Modèle de l'évolution de la structure morphologique*

Comme, nous avons vu au chapitre II, la structure morphologique du matériau est un paramètre influençant de façon importante les réactions hétérogènes. Les propriétés représentant ce paramètre sont nombreuses : porosité, tortuosité, surface spécifique, distribution poreuse, taille des pores. Plusieurs études ont montré que chacune de ces propriétés influence la réactivité du char pendant la gazéification. De plus, il est montré dans la littérature que celles-ci évoluent avec le taux de conversion du char [2, 115, 167-169]. A cause de toutes ces raisons, la modélisation de la structure morphologique du char demeure très complexe.

Dans notre modèle, Mermoud avait adopté l'hypothèse définie par Luissier et al, selon laquelle l'augmentation de la surface réactive s'accompagne de la diminution de la densité du char de façon que les deux phénomènes restent compensatifs. Ainsi, le terme $S_r \rho_\eta$ se conserve et reste constant au cours de la conversion [168]. Ceci se traduit en terme d'évolution de la surface réactive en fonction du taux de conversion par la relation suivante [2, 38] :

$$S_r(t) = S_r(0) \frac{\rho_\eta(0)}{\rho_\eta(t)} = S_r(0) \frac{1 - \varepsilon_\eta(0)}{1 - \varepsilon_\eta(t)} = S_r(0) \frac{1}{1 - X(t)} \quad (\text{Eq. 91})$$

Dans ce cas, la fonction de structure telle que définie au chapitre II s'écrit :

$$f(X) = \frac{1}{1 - X} \quad (\text{Eq. 92})$$

Cette fonction est supposée prendre en compte les variations au cours de la conversion des paramètres liés à la structure morphologique de la particule. Mermoud [2] a montré que cette expression était en accord avec les résultats expérimentaux de Klose et al [115] et de Manocha et al. [169].

III.4.2.2.c/- *Modèle de transfert de chaleur et de matière*

Les équations régissant le transfert de chaleur et de matière sont principalement les équations classiques de continuité (conservation de masse), de conservation de la quantité de mouvement et de conservation de l'énergie.

Le détail des différentes équations est donné ci-dessous :

1. Equation de conservation de la masse pour la phase gazeuse

$$\frac{\partial(\varepsilon_\eta \rho_{\beta\eta})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta) = \sum_{j=1}^n R_{j\eta} \quad (\text{Eq. 93})$$

2. Equation de conservation de la masse pour la phase solide

$$\frac{\partial \varepsilon_\eta}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{\sigma\eta}} \sum_{j=1}^n R_{j\eta} \quad (\text{Eq. 94})$$

Cette équation traduit notamment l'évolution de la porosité au cours du temps au fur et à mesure des réactions chimiques.

3. Equations de conservation de la masse pour les 7 espèces (7 équations)

Pour $j=1,2,\dots,7$,

$$\underbrace{\frac{\partial(\varepsilon_\eta \rho_{\beta\eta} C_{j\eta})}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta C_{j\eta})}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{\beta\eta} \mathbf{D}_{j\eta}^* \cdot \nabla C_{j\eta})}_{\text{diffusion}} + \underbrace{R_{j\eta}}_{\text{réaction}} \quad (\text{Eq. 95})$$

4. Equation de conservation de l'énergie dans le milieu poreux

$$\underbrace{(\rho C_p)_\eta \frac{\partial T_\eta}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{(\rho C_p)_{\beta\eta} \mathbf{V}_\eta \cdot \nabla T_\eta}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\lambda_\eta^* \nabla T_\eta)}_{\text{conduction}} + \underbrace{\dot{Q}_\eta}_{\text{réaction}} \quad (\text{Eq. 96})$$

5. Loi d'écoulement en milieux poreux : Loi de Darcy

La cinématique de la phase gazeuse au sein du milieu poreux est décrite par l'équation suivante où la pression totale P_η est définie par la loi d'état des gaz parfaits (Eq. 98).

$$\nabla P_\eta = -\mu \mathbf{K}_\eta^{-1} \cdot \mathbf{V}_\eta \quad (\text{Eq. 97})$$

6. Equation d'état des gaz parfaits

$$P_\eta = \frac{\rho_{\beta\eta} R T_\eta}{M_{\beta\eta}} \quad (\text{Eq. 98})$$

Cette équation écrite dans chaque maille permet de déterminer le champ de pression dans la particule et d'en déduire à partir de l'équation (Eq. 97) précédente le champ de vitesse.

7. Conditions aux limites

Les conditions aux limites de transfert de matière traduisent la continuité du flux de matière :

$$-\mathbf{D}_{j\eta}^* \cdot \frac{\partial C_{j\eta}}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = \alpha_j (\rho_{\beta\eta} C_{j\eta, r=r_p} - \rho_\omega C_{j\infty}) \quad (\text{Eq. 99})$$

Les conditions aux limites pour le transfert de chaleur traduisent la continuité du flux de chaleur :

$$\underbrace{-\lambda_\eta^* \frac{\partial T_\eta}{\partial r} \Big|_{r=r_p}}_{\text{conduction}} = \underbrace{h (T_{\eta, r=r_p} - T_\infty)}_{\text{convection}} + \underbrace{\varepsilon \sigma (T_{\eta, r=r_p}^4 - T_\infty^4)}_{\text{rayonnement}} \quad (\text{Eq. 100})$$

Les propriétés du milieu poreux et les coefficients caractéristiques de transfert indispensables à la résolution numérique de ce problème sont présentés au paragraphe suivant.

III.4.3 Modifications et adaptation du modèle

Pour pouvoir l'adapter à la situation particulière des particules non sphériques, le modèle 1-D radial initial a été modifié ; ces modifications concernent essentiellement les caractéristiques liées à la forme de la particule.

III.4.3.1 Géométrie de la particule et transferts externes

La forme joue un rôle important, notamment dans les transferts externes. A cet effet, une forme parallélépipédique a été adoptée pour le calcul du volume de la particule et pour le choix des corrélations empiriques de transferts.

L'aspect géométrique réel de nos particules était assimilable à une plaque parallélépipédique de longueur équivalant à environ le double de l'épaisseur. C'est pourquoi, nous avons choisi de représenter une particule par un parallélépipède d'épaisseur " e ", de longueur $L = 2e$, et de largeur $l = e$; suivant ce modèle, le volume initial de la particule est égale à $2e^3$ (**Figure 49**).

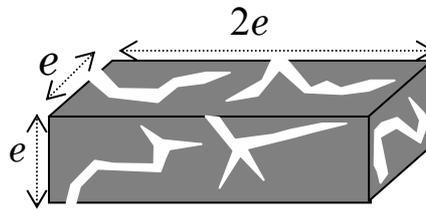


Figure 49: Représentation de la particule non sphérique

Les transferts externes sont plus faibles autour d'une sphère qu' autour d'un cylindre ou d'une plaque [200, 225]. Pour tenir compte de ces aspects, nous avons modifié les corrélations exprimant les nombres de Nusselt (transfert de chaleur) et de Sherwood (transfert de matière) afin de prendre en compte la forme de la particule. Nous avons opté pour la formulation proposée par Lu et al, pour une plaque plane [19] (Eq. 101) :

$$Nu = 0,644Re^{0,5} Pr^{0,343} \quad (\text{Eq. 101})$$

Nu , Re et Pr représentent respectivement les nombres de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl caractéristiques de l'écoulement autour de la particule.

Pour tenir compte de l'irrégularité de la forme de nos particules et de la rugosité de leur surface, nous avons introduit un facteur de correction (ξ) au niveau des transferts externes [15]. Ainsi la corrélation finale adoptée pour calculer le nombre de Nusselt est :

$$Nu = \xi(0,644Re^{0,5} Pr^{0,343}) \quad (\text{Eq. 102})$$

Par **analogie de Chilton - Colburn** entre le transfert de chaleur et le transfert de matière, le nombre de Sherwood est exprimé par l'équation (Eq. 103) :

$$Sh = \xi(0,644Re^{0,5} Sc^{0,343}) \quad (\text{Eq. 103})$$

Où Sc représente le nombre de Schmidt.

Le facteur de correction (ξ) est un paramètre de calage du modèle et sera donc déterminé pendant la validation du modèle. Il est introduit pour prendre en compte la rugosité et le caractère réactif de la surface de la particule [15, 227].

La dimension caractéristique pour les transferts (pour le calcul du nombre de Reynolds) pour une plaque est la plus grande dimension de sa face d'attaque des gaz réactifs, c'est-à-dire $2e$ [146]. Dans notre cas, la particule n'est pas rigoureusement parallélépipédique et sa longueur est susceptible de varier d'une particule à l'autre. Nous avons proposé l'introduction d'un facteur de correction (χ) pour tenir compte des incertitudes liées au choix de cette dimension. Ainsi, la dimension caractéristique de l'écoulement vaut alors $D_k = 2\chi e$ (e étant l'épaisseur de la particule).

Au final, le facteur ξ englobe les effets de la forme irrégulière de la particule de la rugosité et du caractère réactif de sa surface alors que le facteur χ compense l'incertitude sur l'estimation de la grandeur caractéristique de l'écoulement. Bien entendu, tous ces effets auraient pu être pris en compte par un seul facteur (au regard de la forme des corrélations de transfert), mais nous avons souhaité les scinder pour plus de précision.

Pour tenir compte de l'énergie radiative reçue par la particule, l'émissivité du charbon a été modifiée. En effet, d'après la littérature, l'émissivité du carbone est en général proche de 0,8. Mais pour diverses raisons et notamment le fait que le char est régulièrement recouvert d'une couche de cendre d'émissivité faible ($\sim 0,4$ à 1000°C), la valeur serait plus faible que 0,8. Nous avons utilisé la valeur $\varepsilon_m = 0,75$ comme proposée dans la littérature pour le charbon de bois [19, 21].

III.4.3.2 Transferts internes et coefficients effectifs

Les transferts internes dépendent des propriétés structurales de la particule. Ce fait est pris en compte et les propriétés de transport sont définies par des coefficients dits "effectifs".

Pour le transport de matière, la diffusivité effective du char est définie en fonction de la porosité et de la tortuosité d'une part et de la diffusivité moléculaire. Ce dernier facteur a été modifié de façon à prendre en compte la diffusion de Knudsen. En effet, la taille des pores de nos particules de char (~ 45 nm) ne permet pas de négliger les chocs molécules-paroi devant les chocs molécules-molécules pendant le phénomène de diffusion interne. Au final donc, la diffusivité effective des espèces dans le char est définie en toute rigueur par l'équation suivante (Eq. 104) :

$$D^* = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{D_{j\omega}(T_{ref}, P_{ref})} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{3/2} + \frac{3}{2r} \sqrt{\frac{\pi M_j}{8RT}} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. 104})$$

$D_{j\omega}(T_{ref}, P_{ref})$ est la diffusivité binaire de l'espèce j dans le milieu ω à une température et à une pression de référence (donnée par des tables) ; r est le rayon moyen des pores de la particule et M_j est la masse molaire de l'espèce j qui diffuse dans le char.

La valeur de la tortuosité τ a été choisie comme étant $\tau = 5$, telle que proposée par certains auteurs [42, 46, 74, 160].

Pour le transport de chaleur, l'expression de la conductivité thermique effective a été modifiée. Nous avons préféré l'expression (Eq. 105) plus adaptée à la biomasse. Elle est définie en fonction de la température et de la porosité du char [21, 46-48, 148, 149].

$$\lambda_{eff}^* = (1 - \varepsilon)^\beta (0,035 + 1,73 \cdot 10^{-4} T) \quad \text{avec} \quad \beta = 1,5 \quad \text{et} \quad T \text{ en K} \quad (\text{Eq. 105})$$

La capacité calorifique du charbon de bois est dépendante de la température. Initialement, la corrélation (Eq. 106) était utilisée dans le modèle ; tirée des tables CHEMKIN, elle est valable pour des plages de température de $1000 < T < 5000^\circ\text{K}$ et est mieux adaptée pour le charbon graphite ($0,715 < C_p < 2,04 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

$$C_{P_{char}} = -0,46439 + 4,9732 \cdot 10^{-3} T - 3,9008 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,4835 \cdot 10^{-9} T^3 - 2,8868 \cdot 10^{-13} T^4 \quad (\text{Eq. 106})$$

Nous avons préféré la corrélation simple proposée en 1971 par Stull [233] et reprise par Ragland et al. [21] (Eq. 107). Ce choix est justifié par le fait que les plages de température considérées ($300^\circ\text{C} < T < 2000 \text{ K}$) correspondent mieux à celles de notre étude.

$$C_{P_{char}} = 1,39 + 0,00036T \quad (\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (\text{Eq. 107})$$

La perméabilité reste exprimée par l'équation de Kozeny-Carmen (Eq. 108) :

$$K = \Phi \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{Eq. 108})$$

La constante Φ de Kozeny-Carmen dépend de la taille de la particule et de la forme de celle-ci. Elle est fixée en considérant la valeur de la perméabilité du matériau à une porosité précise. Par exemple, dans notre cas, elle a été définie en considérant que pour une porosité de 75%, la perméabilité mesurée vaut 10^{-11} m^2 tel que proposée dans Miller et al. [159].

III.4.3.3 Evolution de la structure morphologique du char : fonction de surface

Nous avons jugé nécessaire de déterminer des formulations empiriques des fonctions de surface (profils de structure) qui sont spécifiques à nos résultats expérimentaux et de nos conditions opératoires. Cette approche est utilisée par plusieurs auteurs dans la littérature [47, 48, 67, 176]. Ces auteurs privilégient pour la plupart des formulations sous forme polynômiales, mais toute autre formulation, capable de corréler les données expérimentales n'est pas à écarter. Les résultats que nous avons obtenus ainsi que la méthodologie utilisée sont présentées par la suite (§III.4.5.1.a/-).

III.4.4 Résolution numérique du problème

III.4.4.1 Méthode numérique générale

L'ensemble des équations modélisant le processus de gazéification constitue un Problème de Transport Réactif Non linéaire (PTRN) ; il s'agit d'un problème mettant en jeu le transport convectif et diffusif combiné à des réactions non linéaires homogènes et/ou hétérogènes. Deux approches numériques peuvent alors être envisagées :

(1)- la résolution des formes discrètes des équations sous forme globale comme un système unique ; mais ceci demande des ressources informatiques importantes en terme de mémoire. Il faut par exemple résoudre à chaque pas de temps $N \times m$ équations algébriques où N est le nombre d'espèces chimiques et m le nombre de mailles spatiales.

(2)- Le découplage des phénomènes de transport des réactions chimiques et leur résolution séparée ; suivant cette deuxième approche, le problème ainsi découplé donne pour chaque pas de temps Δt , N équations de transport à m inconnues chacune et un système de m équations de réaction à chacune des m mailles. Ainsi chaque sous problème demande une ressource mémoire moins importante que dans le cas de l'approche globale. Cette approche de découplage utilise la méthode de fractionnement de temps (« time-splitting »). Elle est très avantageuse notamment pour les problèmes multidimensionnels mettant en jeu plusieurs composés chimiques et nécessitant alors des ressources mémoires importantes. Un autre avantage est que les calculs peuvent se faire en parallèle puisque ceux relatifs à l'étape de réaction chimique pourraient bien se faire indépendamment dans chaque nœud de maillage. Compte tenu de tous ces avantages, nous avons comme beaucoup d'auteurs dans la littérature opté pour cette dernière approche [38, 234-237]. Le détail sur cette approche telle qu'utilisée dans le modèle initial par Mermoud et Golfier est présenté en annexe (annexe 1) en ce qui concerne les équations de transport [2, 38].

Toutes les discrétisations dans l'espace se font à volume fini. En fonction des spécificités des problèmes, plusieurs schémas sont alors utilisés entre autre des schémas de type TVD (« Total Variation Diminishing »), les schémas explicites d'Euler et les autres schémas implicites.

En fonction de leur type, les équations matricielles obtenues après discrétisation sont résolues à partir de différentes méthodes : méthodes du Bi-CGSTAB⁽⁵⁾ (Bi-gradient conjugué stabilisé) [238] pour les matrices linéaires non symétriques et méthodes à bande (*G-BAND*) conseillées pour la résolution des systèmes linéaires à matrice bande⁽⁶⁾.

Par ailleurs, l'algorithme global est basé sur la méthode itérative de PICARD ; les itérations étant alors basées sur la convergence du champ de pression.

⁽⁵⁾ - La méthode du Bi-gradient conjugué stabilisé (Bi-CGSTAB) est une méthode itérative non stationnaire développée pour résoudre les systèmes matriciels linéaires non symétriques ; sa particularité par rapport aux autres (Gradient conjugué -CG-, bi-gradient conjugué -BiCG-, Minimal résiduel généralisé -GMRES-, etc.) est qu'elle évite les problèmes fréquents d'irrégularité de convergence.

⁽⁶⁾ - Les matrices bandes sont des matrices où seuls les termes situés sur une ou plusieurs diagonales sont non nuls.

Enfin, à chaque pas de temps et dans chaque nœud, la conservation locale de la masse des espèces est vérifiée.

La **Figure 50** présente un aperçu synoptique de l'algorithme général de résolution utilisé. La description détaillée de la résolution des différentes équations a été faite par Mermoud et Golfier et est présentée en annexe de ce document (annexe 1).

La résolution numérique de ces équations est réalisée à l'aide d'un programme informatique en langage FORTRAN initialement conçu par Golfier [2, 38]. Tout en conservant le schéma numérique de résolution initial, nous avons procédé à quelques ajustements nécessaires pour notre étude.

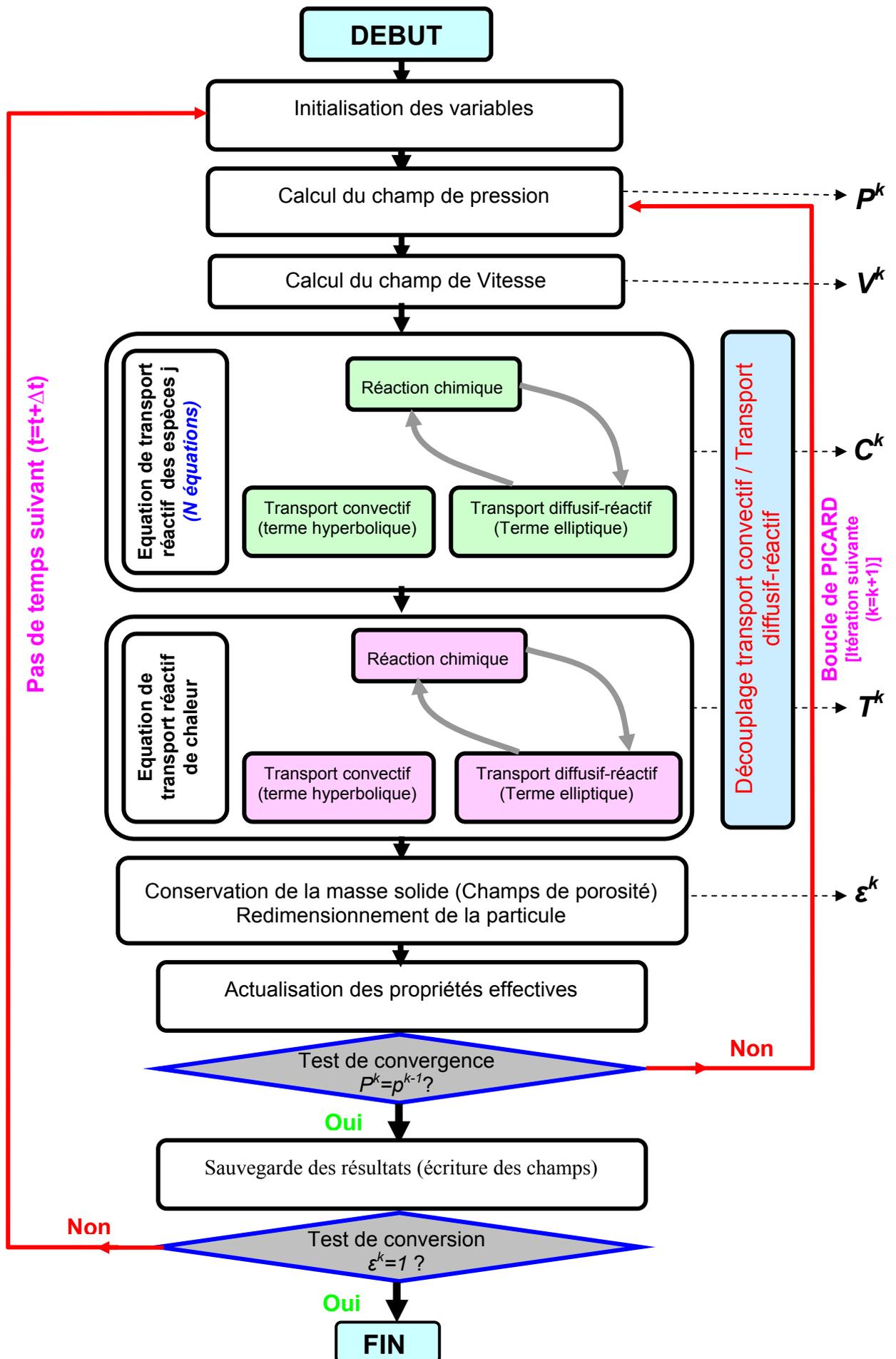


Figure 50 : Organigramme de l'algorithme de résolution

III.4.5 Validation du modèle numérique

III.4.5.1 Méthodologie de validation

III.4.5.1.a/- Estimation de la fonction de structure

A partir des résultats expérimentaux donnant la conversion en fonction du temps, nous avons déterminé une fonction de structure. Les données utilisées sont celles obtenues dans les conditions de régime chimique : particules d'épaisseur $e < 2,5$ mm. L'approche utilisée consiste à analyser les données suivant les étapes ci-après [47, 48, 50, 67, 176, 239] :

- Calcul à chaque instant t de la réactivité intrinsèque $R(t) = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt}$; ceci équivaut à calculer pour chaque taux de conversion une valeur de la réactivité intrinsèque.
- Obtention de la réactivité à 50% de conversion par interpolation des données. Cette valeur de la réactivité sera désormais notée R_{50} .
- Calcul à chaque instant des valeurs de $R(t) / R_{50} = F(t)$.
- Tracé sur un graphe des données de $F(t)$ en fonction du taux de conversion X . La courbe ainsi obtenue représente les variations de la concentration des sites de surface au cours de la conversion. Il s'agit donc de la fonction de structure, dont il convient de trouver une formulation en fonction de X . Nous la noterons désormais $F(X)$, pour marquer la dépendance avec le taux de conversion X .

Remarques :

Dans la pratique, la même démarche peut être adoptée en considérant une réactivité de référence à un taux de conversion quelconque [47, 48, 50, 67, 176, 239]; de même l'on peut considérer que la réactivité de référence est la réactivité moyenne obtenue en moyennant les valeurs discrètes des réactivités pondérées par les pertes de masse mesurées (Eq. 109) :

$$R_{ref} = R_{moy} = \frac{\sum_i (m_i R_i)}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i [(1-X_i) R_i]}{\sum_i (1-X_i)} \quad (\text{Eq. 109})$$

D'autre part, seules les données obtenues en régime chimique ($e < 2,5$ mm) ont été dans un premier temps retenues. Par la suite, nous avons cependant remarqué qu'en mettant sur le même graphe les données obtenues avec les particules de 5,5 mm d'épaisseur, on obtenait pratiquement la même évolution des fonctions $F(X)$ (**Figure 51**). Ceci montre que les erreurs commises en utilisant les données obtenues en léger régime diffusionnel pour calculer la fonction de structure sont négligeables suivant l'approche adoptée dans cette étude. Ceci va donc justifier par la suite l'usage des résultats obtenus avec des particules d'épaisseur 5,5 mm pour déterminer les fonctions de structures dans le cas des autres atmosphères.

Plusieurs auteurs ont opté pour une représentation sous forme polynomiale d'ordre 5 ou 6 [47, 48, 50, 176]. Nous avons trouvé qu'une fonction polynomiale d'ordre 5 (Eq. 110) convenait mieux à nos données expérimentales (**Figure 51**) :

$$F(X) = 64,16X^5 - 128,12X^4 + 94,35X^3 - 29,39X^2 + 4,51X + 0,35 \quad (\text{Eq. 110})$$

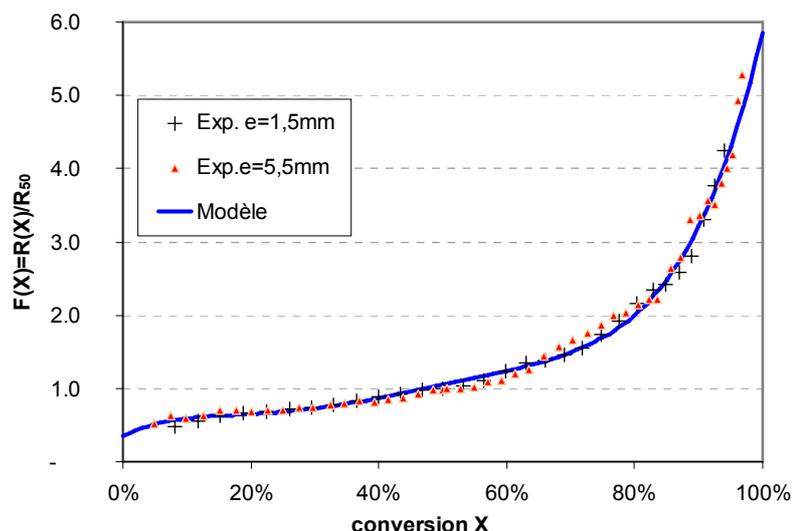


Figure 51 : Exemple de représentation de la fonction de structure pour le cas des particules de 1,5 mm et 5,5 mm dans une atmosphère réactive de H₂O

Suivant la même approche, des fonctions de structure obtenues dans le cas des particules de 5,5 mm et d'autres atmosphères (O₂, CO₂ et mélange CO₂+H₂O) sont données dans le **Tableau 15** et sont représentées sur la **Figure 52** :

Tableau 15 : Fonctions de structure obtenues pour différents réactifs.

Réactifs	Fonctions de structure	
H ₂ O	$F(X) = 64,16X^5 - 128,12X^4 + 94,35X^3 - 29,39X^2 + 4,51X + 0,35$	(Eq. 111)
O ₂	$F(X) = 93,65X^5 - 194,37X^4 + 146,28X^3 - 46,98X^2 + 6,74X + 0,35$	(Eq. 112)
CO ₂	$F(X) = 90,90X^5 - 187,23X^4 + 135,12X^3 - 40,59X^2 + 5,55X + 0,35$	(Eq. 113)
CO ₂ +H ₂ O	$F(X) = 130,14X^5 - 264,68X^4 + 192,38X^3 - 57,90X^2 + 7,28X + 0,35$	(Eq. 114)

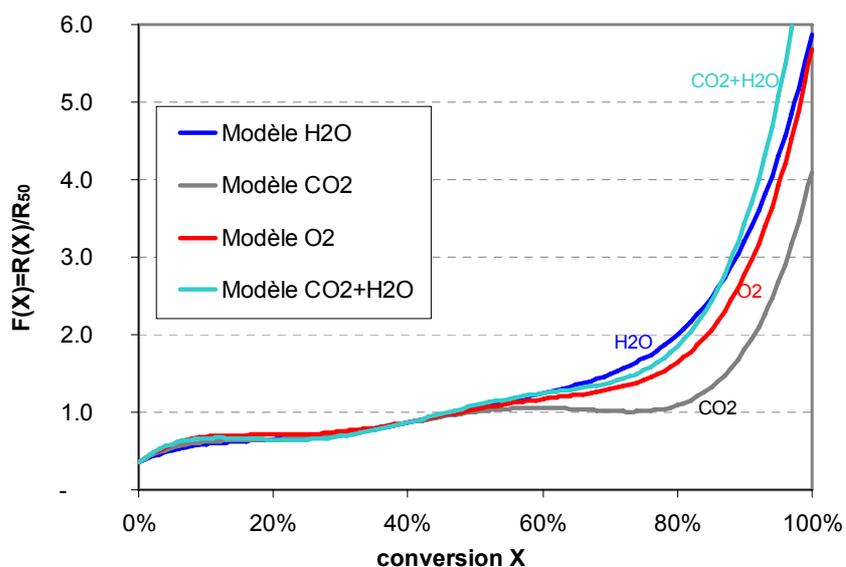


Figure 52 : Représentation des différentes fonctions de structures obtenue pour différentes atmosphères

On remarque (**Figure 52**) une légère similitude de l'évolution de la réactivité dans les différentes atmosphères, aux faibles taux de conversion ($X < 50\%$). En revanche, à partir de 50% de conversion, l'évolution de la fonction de structure pour le cas du CO_2 se distingue des autres et évolue lentement avec la conversion ; ce fait est encore plus marquant en fin de conversion ($X > 85\%$). De plus la réactivité dans la situation de mélange croît lentement en début de conversion, mais l'augmentation s'accélère en fin de conversion au point où on observe une plus grande réactivité de la particule dans cette atmosphère mixte comparée au cas de la vapeur d'eau seule.

Ces fonctions sont introduites par la suite dans le modèle pour prendre en compte l'évolution des sites actifs de surface durant les différentes réactions. De même, dans le cas du mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, la fonction de structure correspondante est introduite dans le modèle ; mais, puisque nous n'avons pas dans la littérature de cinétique chimique pour ce dernier cas, il est utile de développer un nouveau modèle cinétique prenant en compte la compétition des deux réactifs dans les sites actifs : c'est ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

III.4.5.1.b/-*Développement d'un modèle cinétique de gazéification dans un mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$*

Nous avons développé ce nouveau modèle cinétique en nous inspirant des travaux de Blackwood et Mc Grory (1958) et plus récemment, ceux de Robert et Harris (2007) [78, 81, 82, 110]. Ces travaux détaillent les mécanismes d'occupation des sites actifs par les réactifs tels que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Sur la base de ces mécanismes, nous proposons de déterminer une loi prenant en compte l'occupation des sites actifs par chacun des réactifs.

Soient $[C_t]$ la concentration totale des sites actifs disponibles d'une part, et d'autre part θ_{CO_2} et $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$, les taux de recouvrement des sites actifs lors de l'attaque du carbone respectivement par le CO_2 seul et le H_2O seul. Ces derniers sont définis par (cf §II.1.1.1.b/- et II.1.1.1.c/-) :

$$\theta_{\text{CO}_2} = \frac{(k_1/k_3)P_{\text{CO}_2}}{1 + (k_1/k_3)P_{\text{CO}_2}} \quad \text{et} \quad \theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(k_2/k_4)P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + (k_2/k_4)P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Eq. 115})$$

Suivant les mécanismes de Langmuir-Hinshelwood tels que présentés au chapitre II (cf §II.1.1.1.b/-), les cinétiques intrinsèques liées à ces deux réactions peuvent s'écrire respectivement :

$$r_{[\text{CO}_2]}^0 = [C_t] k_3 \theta_{\text{CO}_2} \quad (\text{Eq. 116})$$

$$r_{[\text{H}_2\text{O}]}^0 = [C_t] k_4 \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 117})$$

La concentration totale des sites disponibles pour la réaction C- H_2O que nous notons $[C_t]_{\text{H}_2\text{O}}$ est réduite du fait de l'occupation d'une partie des sites par la formation des complexes

intermédiaires $[C(O)]_{CO_2}$ relatifs à la réaction C-CO₂. De même, la concentration des sites disponibles pour la réaction C-CO₂ que nous notons $[C_t]_{CO_2}$ est réduite du fait de l'occupation d'une partie des sites par la formation des complexes intermédiaires $[C(O)]_{H_2O}$ relatifs à la réaction C-H₂O.

Ces réductions des surfaces totales disponibles s'écrivent :

$$\begin{cases} [C_t]_{H_2O} = [C_t] - [C(O)]_{CO_2} \\ [C_t]_{CO_2} = [C_t] - [C(O)]_{H_2O} \end{cases} \quad (\text{Eq. 118})$$

Par ailleurs, les concentrations des complexes intermédiaires $[C(O)]_{CO_2}$ et $[C(O)]_{H_2O}$ sont définies suivant les vitesses de désorption basées sur les hypothèses de Langmuir par :

$$\begin{cases} [C(O)]_{CO_2} = [C_t]_{CO_2} \cdot \theta_{CO_2} \\ [C(O)]_{H_2O} = [C_t]_{H_2O} \cdot \theta_{H_2O} \end{cases} \quad (\text{Eq. 119})$$

En substituant ces termes (Eq. 119) dans les expressions (Eq. 118), il vient :

$$\begin{cases} [C_t]_{H_2O} = [C_t] \frac{1 - \theta_{CO_2}}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} \\ [C_t]_{CO_2} = [C_t] \frac{1 - \theta_{H_2O}}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} \end{cases} \quad (\text{Eq. 120})$$

Suivant les formulations des équations (Eq. 117) et (Eq. 118), la contribution du CO₂ ($r_{[CO_2]}^{mix}$) et du H₂O ($r_{[H_2O]}^{mix}$) à la cinétique intrinsèque globale en situation de mélange ($r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix}$) est telle que :

$$r_{[CO_2]}^{mix} = [C_t]_{[CO_2]} k_3 \theta_{CO_2} = [C_t] \frac{k_3 \theta_{CO_2} (1 - \theta_{H_2O})}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 121})$$

$$r_{[H_2O]}^{mix} = [C_t]_{[H_2O]} k_4 \theta_{H_2O} = [C_t] \frac{k_4 \theta_{H_2O} (1 - \theta_{CO_2})}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 122})$$

La cinétique intrinsèque globale liée au mélange est donc la somme des deux contributions :

$$r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix} = \frac{[C_t]}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} \cdot \left[k_4 \theta_{H_2O} (1 - \theta_{CO_2}) + k_3 \theta_{CO_2} (1 - \theta_{H_2O}) \right] \quad (\text{Eq. 123})$$

En fonction des cinétiques relatives à l'action de chacun des réactifs pris individuellement, on obtient :

$$r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix} = \frac{(1 - \theta_{H_2O})}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} r_{[CO_2]}^0 + \frac{(1 - \theta_{CO_2})}{1 + \theta_{CO_2} \theta_{H_2O}} r_{[H_2O]}^0 \quad (\text{Eq. 124})$$

Cette formulation montre que la cinétique globale est une *combinaison linéaire complexe* des cinétiques individuelles relatives à chaque réactif affectées des coefficients $(1-\theta_{H_2O})/(1+\theta_{CO_2}\cdot\theta_{H_2O})$ et $(1-\theta_{CO_2})/(1+\theta_{CO_2}\cdot\theta_{H_2O})$.

En remplaçant les taux de recouvrement θ_{CO_2} et θ_{H_2O} par leurs expressions respectives de l'équation (Eq. 115), la cinétique que nous proposons pour la réaction C-[H₂O+CO₂] peut finalement se mettre sous la forme :

$$r_{[H_2O]+[CO_2]}^{mix} = C_t \cdot \frac{k_1 P_{CO_2} + k_2 P_{H_2O}}{1 + (k_1 / k_3) P_{CO_2} + (k_2 / k_4) P_{H_2O} + 2(k_1 k_2 / k_3 k_4) P_{CO_2} P_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 125})$$

où

C_t est la concentration totale des sites actifs disponibles dans le char

k_1 et k_2 [$atm^{-1} \cdot s^{-1}$] sont respectivement les constantes d'adsorption du CO₂ et H₂O

k_3 et k_4 [s^{-1}] sont les constantes de désorption du CO₂ et H₂O respectivement.

III.4.5.1.c/- *Procédure de calage des paramètres cinétiques et des facteurs de forme pour les transferts*

Avant le lancement des simulations en vue de la validation du modèle, nous avons procédé à des vérifications. Celles-ci consistent à vérifier que le modèle converge et qu'il n'est pas sensible au pas de temps ni au nombre de nœuds.

Le calage des paramètres a été réalisé de la façon suivante, pour chacune des atmosphères considérées :

(1). *Calage des constantes pré-exponentielles d'Arrhenius (A_i)*

Sur le même graphe, nous mettons les résultats ($X=f(t)$), expérimentaux à une certaine température et une certaine taille, puis les résultats de leurs simulations numériques. Les constantes pré-exponentielles (A_i) du modèle cinétique sont ajustées de façon à superposer les courbes du modèle à celles de l'expérience. Les valeurs de A_i pour lesquelles les deux courbes se superposent constituent une première approche des valeurs de ces paramètres.

(2). *Calage du facteur de correction pour les transferts (ξ)*

Sur le même graphe, il est superposé les résultats expérimentaux et les simulations numériques relatives aux différentes épaisseurs de la particule. En faisant varier par tâtonnement la constante ξ , la valeur pour laquelle on reproduit la sensibilité à l'épaisseur est retenue.

Ensuite, on fait de nouvelles simulations dans les conditions de référence ; on réajuste alors uniquement les constantes A_i . On effectue les "va-et-vient" jusqu'à la superposition des résultats du modèle à la courbe expérimentale de référence.

(3). *Calage des énergies d'activation (E_{a_i})*

Les données expérimentales obtenues à différentes températures sont mises sur un même graphe ainsi que les résultats des simulations numériques correspondantes. On fait ainsi plusieurs simulations en tâtonnant uniquement sur les valeurs des énergies d'activation E_{a_i} des constantes cinétiques k_i (les A_i restant constants à leurs valeurs finales de l'étape (2)). Les valeurs des E_{a_i} pour lesquelles, on a la même sensibilité à la température que celle de l'expérience constituent alors les premières approches des valeurs des énergies d'activations.

(4). *Calage final des paramètres cinétiques (A_i et E_{a_i})*

Les derniers calages sont réalisés en superposant les courbes expérimentales et celles issues des simulations numériques à différentes concentrations de réactifs (vapeur d'eau). En ajustant prioritairement les A_i , on parvient à faire coller les différentes courbes ; le modèle est alors déclaré calé.

Il est important de noter que pour que les paramètres du modèle soient efficacement calés, il est nécessaire de faire plusieurs allers-retours entre les étapes (1) et (4).

III.4.5.2 Présentation des résultats

III.4.5.2.a/- *Gazéification à la vapeur d'eau*

Au regard des résultats obtenus (*Figure 53*), nous pouvons dire que les données expérimentales permettent de valider le modèle numérique, du moins pour ce qui est de l'influence de la dimension caractéristique de la particule. Le modèle traduit bien les effets de résistance diffusionnelle, ce qui témoigne de la bonne modélisation des transferts (externes et/ou internes) de chaleur et/ou de matière.

Concernant la température d'une part et des concentrations de vapeur d'eau d'autre part (*Figure 54* et *Figure 55*), le modèle reproduit de façon acceptable les résultats expérimentaux. Ceci témoigne non seulement du bon choix du modèle cinétique de gazéification, mais également des valeurs des constantes cinétiques y afférant, ainsi que du modèle de fonction de surface utilisée (voir *Tableau 15*).

Ainsi, nous avons pu déterminer les paramètres cinétiques (constantes pré exponentielles d'Arrhenius et énergies d'activation) de la réaction de gazéification de notre char à la vapeur d'eau (*Tableau 16*). Ce résultat est important dans la mesure où dans la littérature, on retrouve une diversité de paramètres cinétiques suivant différents modèles.

Tableau 16: Paramètres cinétiques utilisés

<i>Paramètres cinétique</i>		<i>Valeurs utilisées dans le modèle</i>
k_1	A_1 ($s^{-1}.atm^{-1}$)	$7,4084 \times 10^3$
	E_{a1} ($kJ.mol^{-1}$)	130
k_2	A_2 (atm^{-1})	$3,5809 \times 10^3$
	E_{a2} ($kJ.mol^{-1}$)	61,5
k_3	A_3 (atm^{-1})	$2,85 \times 10^3$
	E_{a3} ($kJ.mol^{-1}$)	80,67
k_4	A_4 ($s^{-1}.atm^{-2}$)	$0,159 \times 10^2$
	E_{a4} ($kJ.mol^{-1}$)	105,231
k_5	A_5 ($s^{-1}.atm^{-2}$)	$3,58672 \times 10^{-6}$
	E_{a5} ($kJ.mol^{-1}$)	186,22

Au regard de ce tableau, on se rend compte que la constante cinétique k_2 ($6,535 \text{ atm}^{-1}$) est importante comparé à k_3 ($3,714.10^{-7} \text{ atm}^{-1}$) par exemple ; ceci témoigne de la prise en compte de l'inhibition par l'hydrogène de la gazéification à la vapeur d'eau (Eq. 81) ($r_{H_2O} = \frac{k_1 p_{H_2O} + k_4 p_{H_2O} p_{H_2} + k_5 p_{H_2O}^2}{1 + k_2 p_{H_2} + k_3 p_{H_2O}}$). La faible valeur de l'énergie d'activation E_{a2} montre que cet effet (inhibition) n'est pas très sensible à la température. C'est donc la pression totale et la concentration de H_2O qui détermineraient d'inhibition par les produits gazeux [49, 51, 64, 73, 80, 82, 98, 102].

Par ailleurs le facteur de correction des transferts déterminé vaut : $\xi = 1,098$. Le facteur de forme compensant les erreurs de choix de la dimension caractéristique de l'écoulement, a été fixé à : $\chi = 0,75$.

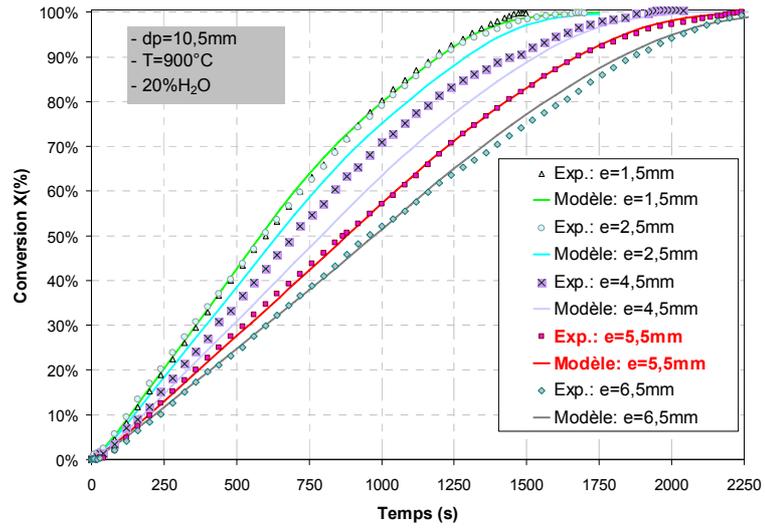


Figure 53: Influence de la dimension caractéristique

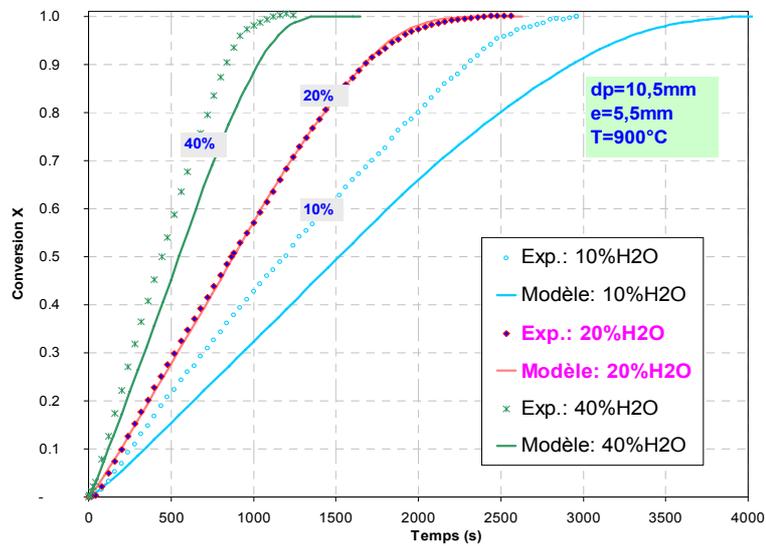


Figure 54: Influence de la concentration de vapeur d'eau

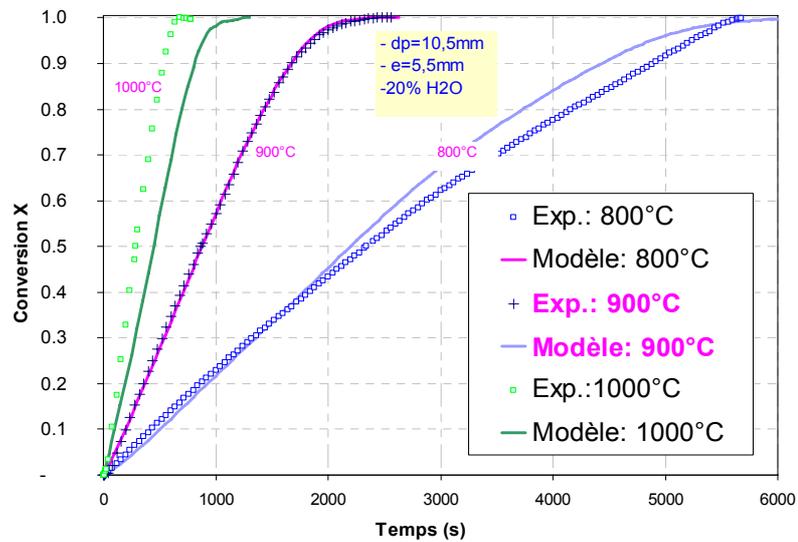


Figure 55: Influence de la température

III.4.5.2.b/-Oxydation à l'oxygène

Comme le montrent les résultats obtenus (**Figure 56**) les courbes des simulations théoriques se superposent correctement aux courbes expérimentales.

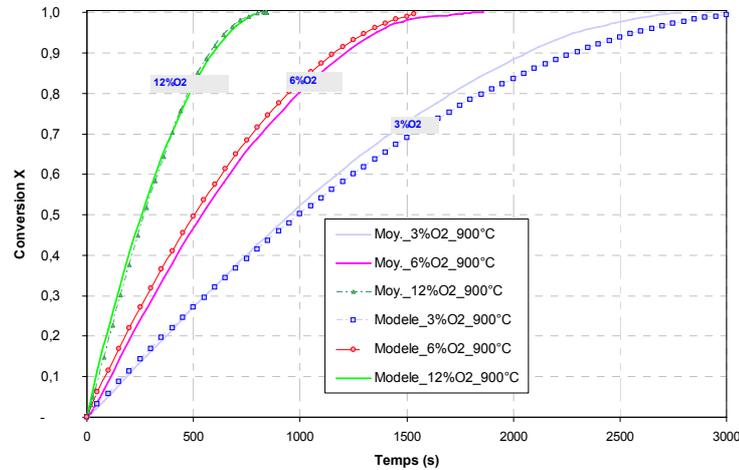


Figure 56: Influence de la concentration d'Oxygène

La validation de ce modèle cinétique (Eq. 85) ($r_{O_2} = k_1 p_{O_2}^n$) de combustion nous a permis de déterminer l'ordre n de la réaction ainsi que les constantes cinétiques (**Tableau 17**) :

Tableau 17 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction de combustion

Paramètres cinétiques		Valeurs
k_1	A_1 ($s^{-1} \cdot atm^{-0,626}$)	$5,27 \times 10^9$
	E_{a1} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	214
n		0,626

III.4.5.2.c/-Gazéification au dioxyde de carbone

La superposition des courbes expérimentales et théoriques (**Figure 57**) montre que le modèle cinétique au CO_2 (Eq. 83) ($r_{CO_2} = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{CO}}$) est valide. Les résultats numériques et expérimentaux se superposent mieux lorsque les concentrations de CO_2 sont élevées (40%).

L'influence de la température est assez bien prise en compte par le modèle (**Figure 58**). Nous remarquons que pour ce paramètre, un léger décalage subsiste pour la température élevée. Nous n'avons pas pu trouver d'explication, mais ceci pourrait s'expliquer par la sensibilité de la fonction de surface à la température.

Les paramètres cinétiques que nous avons déterminés dans ce cas sont répertoriés dans le **Tableau 18**. Nous remarquons que la valeur de la constante cinétique k_3 est importante ($9,63 \cdot 10^6 atm^{-1}$) (Eq. 83), et indépendante de la température (énergie d'activation associée nulle). Ce paramètre permet par ailleurs de prendre en compte l'effet d'inhibition par le CO. Ceci nous montre donc que cet effet ne dépend pas de la température. Il dépend principalement de la pression et des concentrations des réactifs comme rapporté dans la littérature [49, 51, 64, 73, 80, 82, 98, 102].

Tableau 18 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction de Boudouard

Paramètres cinétiques		Valeurs
k_1	A_1 ($s^{-1} \cdot atm^{-1}$)	$1,4135 \times 10^7$
	E_{a1} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	220,5
k_2	A_2 (atm^{-1})	$4,3 \times 10^{-1}$
	E_{a2} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	188
k_3	A_3 (atm^{-1})	$9,63 \times 10^3$
	E_{a3} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	0

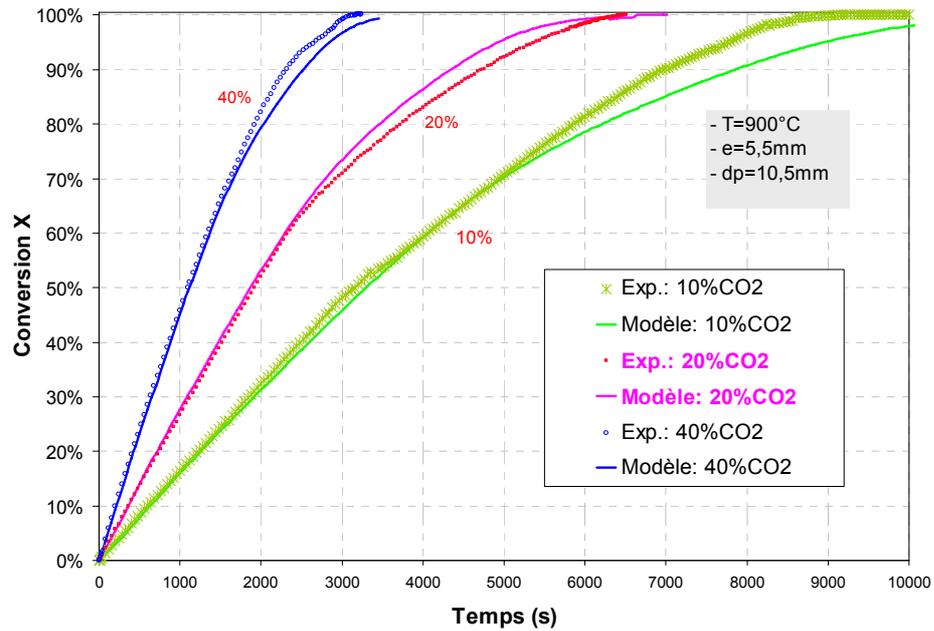


Figure 57 : Influence de la concentration de CO_2

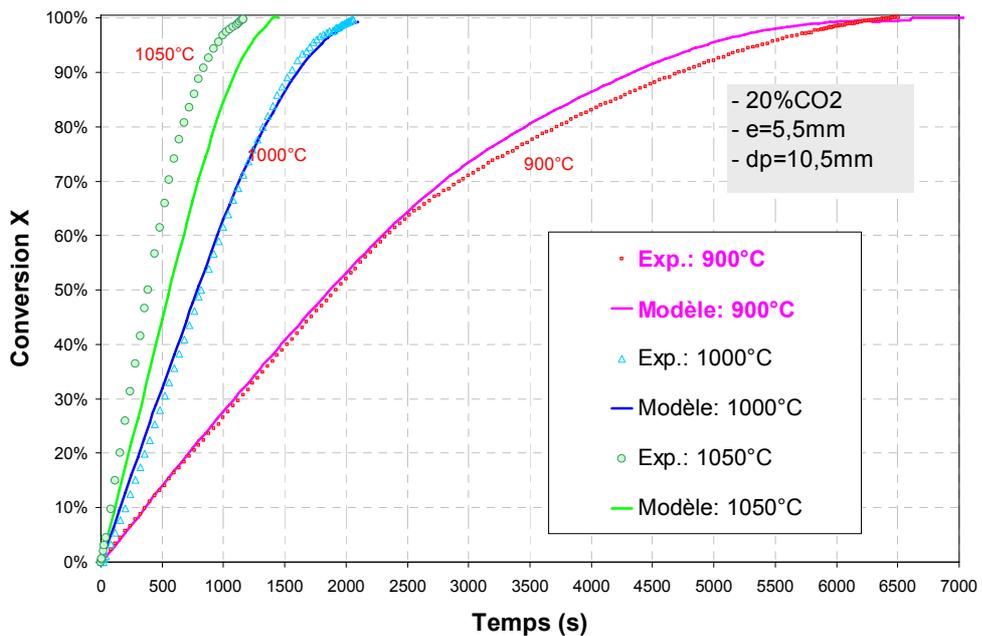


Figure 58 : Influence de la température

III.4.5.2.d/- *Gazéification en atmosphère mixte (CO₂+H₂O)*

En utilisant le modèle proposé en page 128 (§III.4.5.1.b/-) et défini par l'équation (Eq. 124), nous avons réalisé des simulations numériques et comparé aux données expérimentales obtenues. Aucun paramètre cinétique n'a été déterminé dans ce cas, le modèle utilisant les paramètres cinétiques déterminés dans les cas du H₂O et du CO₂ respectivement. La fonction de surface déterminée à partir des données expérimentales (cf *Tableau 15*) permet de prendre en compte l'évolution des sites actifs dans ce cas.

Les résultats (*Figure 59*) montrent comment le modèle permet de décrire les résultats expérimentaux. Les écarts entre les courbes expérimentales et numériques sont en partie dus au fait que toutes les interactions entre CO₂ et H₂O ne sont pas prises en compte dans les hypothèses admises lors du développement du modèle cinétique. Par ailleurs, les oscillations sur les courbes du modèle sont directement liées à celles du polynôme de degré 5 d'interpolation de la fonction de surface.

Cependant les hypothèses émises dans notre modèle sont acceptables au regard de ces résultats ; celles-ci sont donc en accord avec les observations expérimentales.

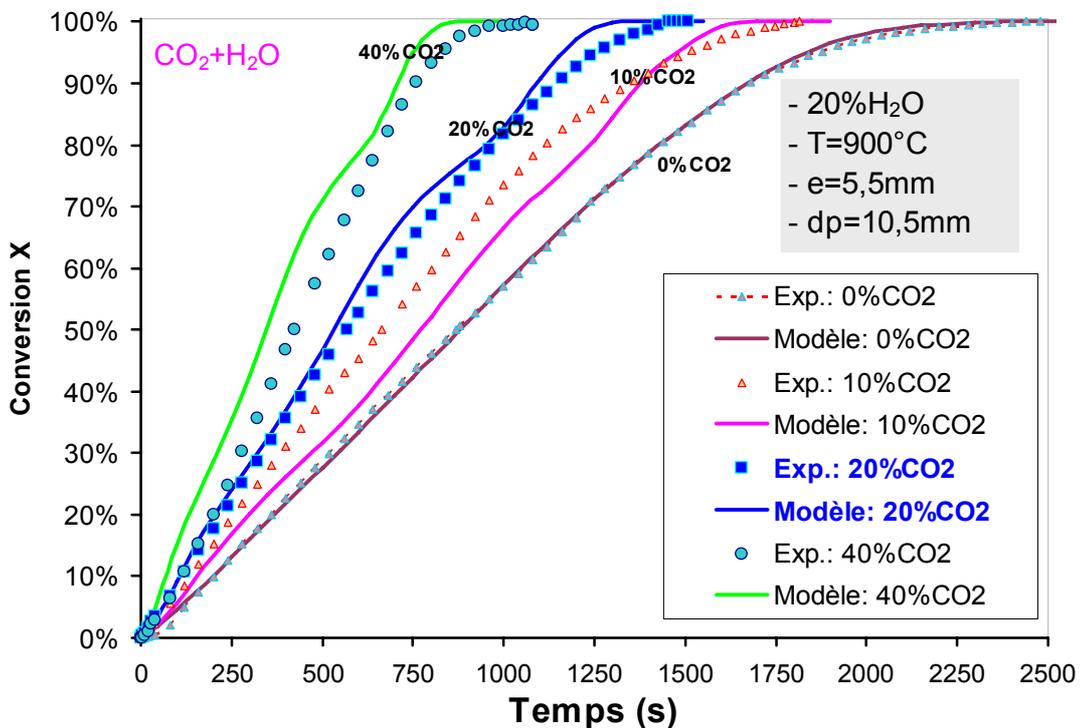


Figure 59 : Validation du modèle en atmosphère mixte : influence du CO₂ sur la gazéification en présence de 20% H₂O

III.4.6 Exploitation du modèle

Une fois le modèle validé pour différentes atmosphères réactives, nous pouvons l'utiliser pour analyser la situation thermochimique de la particule durant la réaction. Pour apprécier l'importance des transferts internes de chaleur et/ou de matière, nous pouvons établir les champs de température et de concentration d'espèces en différents points de la particule.

La **Figure 60** présente les champs de température obtenus pour la gazéification à la vapeur d'eau d'une part et au dioxyde de carbone d'autre part, à 25%, 50%, 75% et 95% de taux de conversion pour une particule de 5,5 mm d'épaisseur. Les niveaux de température dans la particule dépendent du réactif : même si les différences entre les deux cas restent négligeables (~ quelques °C), ils sont plus faibles pour la gazéification au H₂O que pour la gazéification au CO₂. Il n'existe pas de différence entre la température de la surface et celle du cœur de la particule : les résistances internes à la diffusion de la chaleur sont négligeables et la particule est isotherme dans les deux cas. Le même constat a été fait dans les études précédentes dans le cas des particules sphériques de hêtre [2, 38, 100].

En comparant la température de l'atmosphère et la température de la surface de la particule, on remarque qu'il y a une différence négligeable, traduisant la non limitation par les transferts externes.

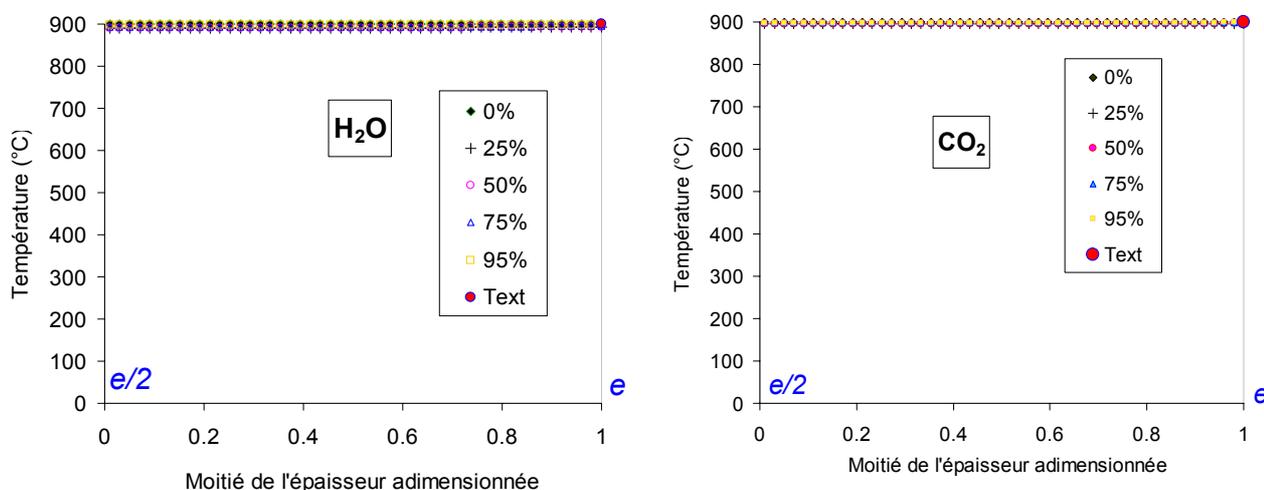


Figure 60 : Champs de température dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au H₂O (20%) et au CO₂ (20%) à 900°C

La **Figure 61** présente les champs de pression partielle de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone respectivement pour la gazéification au H₂O et au CO₂ ; ces champs sont donnés à différents taux de conversion (25%, 50%, 75% et 95%) pour une particule de 5,5 mm d'épaisseur.

A 25% de conversion, la concentration de vapeur d'eau décroît d'environ 30% entre la surface et le cœur de la particule, alors que ce chiffre passe à moins de 2% au delà de 75% de conversion. En ce qui concerne la gazéification au dioxyde de carbone, la concentration de

CO₂ chute de 20% environ entre la surface et le cœur de la particule pour une conversion de 25% alors qu'à partir de 75% cette baisse se trouve en deçà de 2%. La structure poreuse de la particule est déjà détériorée à des taux de conversion élevés, ce qui a pour conséquence de faciliter la diffusion des réactifs au sein de celle-ci. La particule est plus résistante à la diffusion de la vapeur d'eau qu'elle ne l'est en ce qui concerne le dioxyde de carbone. Evidemment, cette résistance est plus importante lorsqu'on est à des taux de conversion faibles et s'annule presque au-delà de 95% de conversion du char. Tout ceci est lié au fait que la gazéification à la vapeur d'eau étant plus rapide, le réactif est largement consommé avant d'atteindre le cœur de la particule alors que pour les réactions lentes, une proportion plus importante du réactif a le temps de diffuser jusqu'au cœur de la particule avant d'être consommée. Les diffusions internes de gaz réactifs sont donc limitantes pour le processus de gazéification.

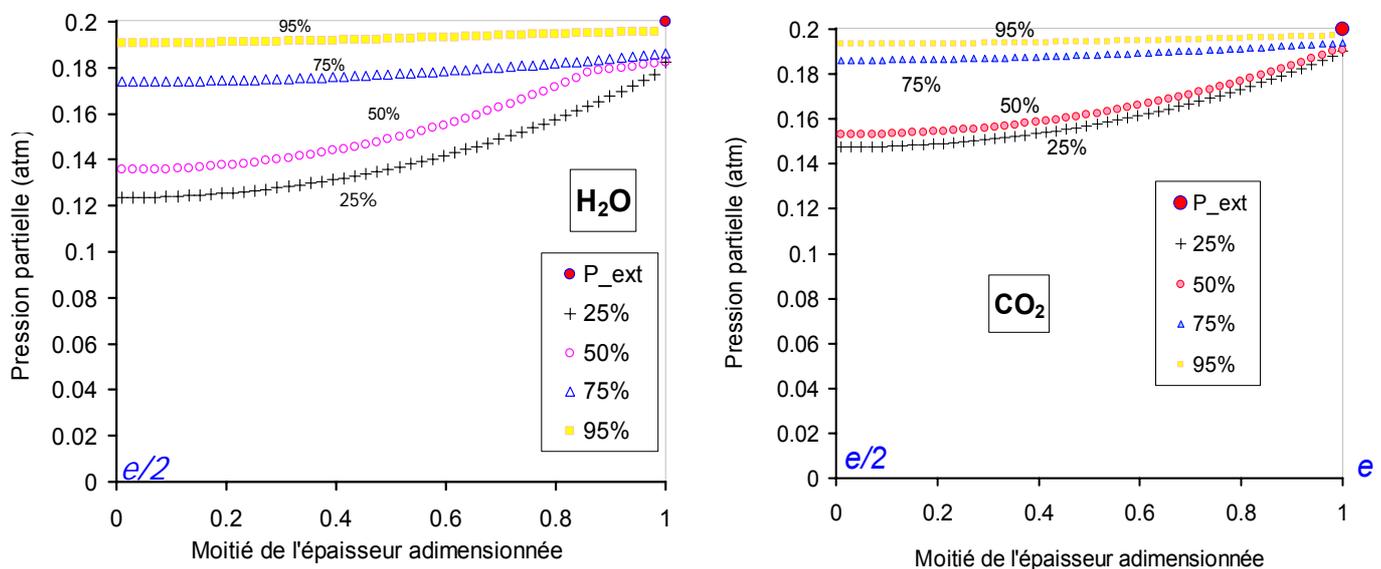


Figure 61 : Pression partielle des réactifs dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au H₂O, puis au CO₂

En ce qui concerne la diffusion externe des réactifs, on peut remarquer qu'il y a une décroissance d'environ 12% (respectivement 7%) de la concentration de H₂O (respectivement CO₂) entre l'atmosphère de réaction et la surface de la particule. Cette différence est le résultat de la diffusion externe de matière. Bien entendu, ce sont les réactions endothermiques hétérogènes qui contrôlent les concentrations des réactifs à la surface de la particule. Les concentrations sont donc d'autant plus faibles que les réactions sont plus rapides, comme celle au H₂O comparée à celle du CO₂.

La **Figure 62** présente les champs de température et de concentration à 25%, 50%, 75% et 95% de conversion dans le cas de la gazéification en atmosphère mixte (H₂O+CO₂).

En observant les courbes des champs de température, on remarque que les niveaux de température sont légèrement plus faibles que dans le cas où les réactifs agissent seuls. Mais

cette différence reste globalement négligeable. La différence entre la température de surface et celle du cœur de la particule est faible ($<17^{\circ}\text{C}$).

De même la différence entre la température de l'atmosphère réactive et la température de surface de la particule est faible ($<15^{\circ}\text{C}$). Nous pouvons donc conclure que dans le cas de la gazéification en atmosphère mixte, on n'est que très légèrement limité par les transferts externes et les transferts internes de chaleur.

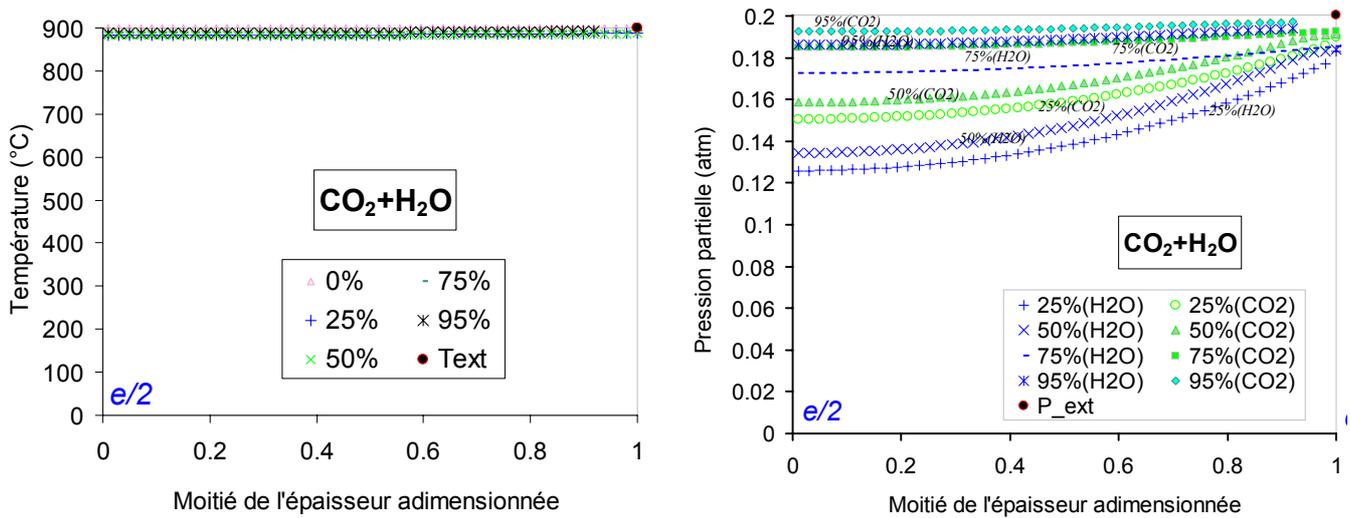


Figure 62 : Champs de température et de pression partielle de H₂O dans la particule de char à différents taux de conversion lors de la gazéification au mélange H₂O + CO₂

Les champs de pression partielle des réactifs montrent une même allure que dans le cas où les réactifs agissent individuellement. A 25% de conversion, la concentration de vapeur d'eau décroît d'environ 30% entre la surface et le cœur de la particule alors que la concentration de CO₂ décroît de 20% environ. Ceci montre logiquement qu'en situation de mélange, la vapeur d'eau est consommée plus rapidement que le dioxyde de carbone. La différence de pression partielle dépend du taux de conversion et tend même à s'annuler aux taux de conversion élevés. En effet, lorsque la particule se trouve à un taux de conversion élevés, les réactions endothermiques hétérogènes sont moins importantes et en plus du fait que la structure poreuse du char favorise la diffusion de la matière, on n'observe presque pas de gradient de concentration.

La différence de concentration entre l'atmosphère réactive et la surface de la particule est d'environ 10% de la concentration du réactif dans l'atmosphère de réaction. Ce chiffre chute à moins de 5% pour des taux de conversion élevés. Ces résultats permettent de mettre en évidence une faible limitation par les transferts externes de matière.

Nous pouvons donc conclure qu'il y a une limitation par les transferts de matière, interne, mais aussi externe.

CONCLUSION

Dans cette phase de nos investigations, nous avons étudié à l'échelle de la particule la gazéification du charbon issu des plaquettes de pin maritime. La caractérisation du charbon de bois pyrolysé dans le cadre de cette étude a mis en évidence la forme très irrégulière de nos particules. Ceci rendait ainsi difficile l'identification de leur dimension caractéristique vis-à-vis du processus de gazéification. Nous avons démontré à partir des expériences de gazéification à la vapeur d'eau que l'épaisseur de la particule (plus petite dimension) constituait sa dimension caractéristique pour la réaction de gazéification.

Une étude paramétrique suivant la température et les pressions partielles des espèces dans plusieurs atmosphères réactives différentes (H_2O , O_2 , CO_2) a été réalisée. Nous avons de plus réalisé des expériences de gazéification dans un mélange de H_2O et de CO_2 . Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence le caractère coopératif des deux gaz lorsque ceux-ci interagissent dans le processus de gazéification malgré la compétition pour l'accessibilité aux sites actifs. Nous avons constaté que dans ces interactions, la présence du CO_2 favorisait la gazéification au H_2O et vice-versa, contrairement aux conclusions de certains chercheurs qui prédisent plutôt une inhibition du CO_2 sur la gazéification à la vapeur d'eau. Nous avons essayé d'expliquer nos résultats sur la base des mécanismes d'adsorption des deux réactifs et de la coopération pour l'accessibilité aux sites actifs.

En ce qui concerne la modélisation, nous avons modifié un modèle numérique récemment développé, afin de prendre en compte les spécificités de notre étude. Les paramètres cinétiques des différentes réactions mises en jeu ont été déterminés.

Pour la gazéification dans une atmosphère mixte, la cinétique globale s'est avérée être de loin différente d'une part de la somme des cinétiques individuelles relatives au H_2O et CO_2 respectivement, et encore moins leur moyenne. Ceci a mis en relief la nécessité de développer un nouveau modèle cinétique pour le mélange sur la base de la combinaison des différentes cinétiques. De façon satisfaisante, ce modèle cinétique a été validé avec les résultats expérimentaux obtenus.

L'exploitation du modèle numérique a permis de remarquer que, quelque soit l'atmosphère considérée, la gazéification est limitée par les transferts internes et externes de gaz réactifs, et pas par les transferts de chaleur.

Par ailleurs, pour notre matière première (charbon de pin maritime), il serait plus avantageux d'opérer en atmosphère mixte, CO_2+H_2O plutôt que de le faire en atmosphère individuelle (CO_2 seul ou H_2O seul).

CHAPITRE IV : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA GAZEIFICATION D'UN LIT DE CHARBON DE BOIS

IV.1 INTRODUCTION

Dans les procédés à lits fixe et étagé, le lit de charbon est gazéifié par des gaz réactifs tels que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone qui le traversent verticalement à des températures élevées (800-1000°C). Au sein de ce lit, si les niveaux de température le permettent, les gaz réactifs sont consommés par la réaction chimique de gazéification durant leur traversée. Ces réactions endothermiques vont entraîner une chute de la température le long du lit et donc un ralentissement de la gazéification (*Figure 63*). Il y a un couplage fort entre les réactions chimiques et les transferts thermiques et massiques dans le lit.

Les réactions chimiques sont celles existantes au niveau de chaque particule et qui ont été largement discutées dans les chapitres précédents.

Les transferts thermiques et massiques sont quant à eux, beaucoup plus complexes dans ce milieu poreux constitué d'un ensemble de particules.

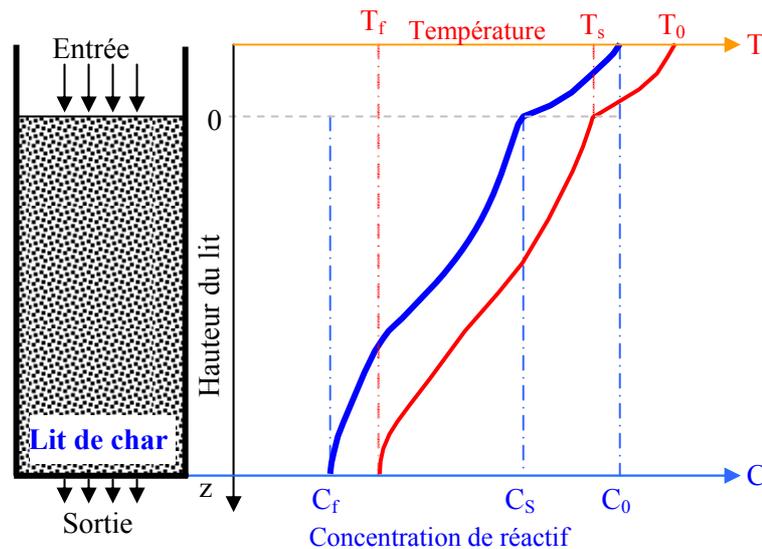


Figure 63 : Gradients longitudinaux de température et de concentration de réactif dans un lit fixe de char pendant la gazéification

Les transferts externes se font par convection et rayonnement pour la chaleur alors que la matière se transporte uniquement par convection. Les transferts de chaleur inter-particules se font principalement par rayonnement. La conduction est peu influente du fait des faibles surfaces de contact mises en jeu entre les particules.

Les transferts internes de chaleur se font par conduction et advection alors que la matière se transporte suivant les mécanismes de diffusion et d'advection. Ces phénomènes

dépendent fortement de la porosité du lit, de la vitesse d'écoulement des gaz et de la température.

La porosité du lit est constituée de la porosité des particules d'une part (microporosité) et des espaces inter-particulaires (macro-porosité) d'autre part. Cette porosité du lit est liée au taux de conversion des particules de charbon qui le composent. La porosité est croissante le long du lit. Des données existent dans la littérature et permettent dans certaines conditions expérimentales de trouver des corrélations définissant le profil axial de la porosité [102, 240].

La porosité moyenne du lit dépend du ratio diamètre réacteur sur diamètre particule, ainsi que de la distribution de la taille des particules [241]. Une distribution de particules avec une faible dispersion va former un lit de porosité plus élevée, même constat pour les lits formés de particules de diamètre moyen assez faible [241]. Concernant la porosité moyenne d'un lit, plusieurs auteurs proposent des valeurs allant de 0,35 [242] à 0,6 [225] en passant par 0,4 [241] et 0,5 [243]. Sharma a récemment proposé de déterminer la porosité globale du lit ε_{lit} en utilisant une corrélation suggérée par Chen et Gunkel [244, 245] et donnée par la relation :

$$\varepsilon_{lit} = 0,5 - 0,2 \left(1 - \frac{d_p}{d_R}\right) \quad (\text{Eq. 126})$$

où d_p est le diamètre d'une particule et d_R celui du réacteur

La perte de charge causée par un lit fixe est un paramètre important de contrôle des procédés. Dans un lit fixe de taille industrielle, il existe un gradient plus ou moins important de pression à cause de la densification du lit due à l'avancement de la conversion, au tassement du lit ou encore à l'accumulation des cendres. Par conséquent, la perte de charge de ce dernier est susceptible de varier significativement. Ces fortes pertes de charge sont à l'origine de la formation de passages préférentiels au sein du lit, qui rappelons le sont responsables d'une mauvaise conversion du charbon et qualité de gaz en sortie.

A cause de tous ces phénomènes (inexistant au niveau de la particule), la seule loi de Darcy ne suffit plus pour décrire les variations de pression le long du lit ; il faut en effet tenir compte des forces inertielles qui sont de loin supérieures aux forces de viscosité ($Re \gg 1$). En effet, du fait de la faible porosité du lit, les vitesses d'écoulement des gaz sont assez importantes ; les forces d'inertie sont alors aussi importantes puisqu'elles sont proportionnelles à la vitesse d'écoulement des gaz. Au final, le gradient de pression totale le long d'un lit s'exprime en fonction des forces de frottement (ou de friction) et des forces de viscosité. Plusieurs corrélations existent dans la littérature, exprimant la perte de charge le long d'un lit [79, 166, 241, 245-248]. Elles expriment généralement le gradient de pression en fonction de la porosité du lit, de la taille moyenne des particules, de la vitesse de l'écoulement et des propriétés du fluide.

Dans la littérature, la plupart des études du comportement d'un lit fixe pendant sa gazéification traitent du procédé dans sa globalité (lit fixe co-courant ou contre-courant) [133, 240, 249-253] sans distinction des différentes zones de réaction.

A partir d'un réacteur de type contre courant en fonctionnement batch, Yang [252] a développé un modèle numérique lui permettant de calculer des profils de température et la perte de masse globale du lit. Son modèle a été validé par des mesures sur un pilote de gazéification de 20 kg de plaquettes forestières. Les mesures étaient réalisées uniquement en sortie du procédé pour différentes conditions opératoires de températures et débits d'air à l'entrée.

Di Blasi [15] a développé un modèle plus complexe de gazéification de bois à lit fixe contre courant continu qui intègre l'ensemble des transformations fortement couplées (pyrolyse, oxydation homogène, craquage, oxydation hétérogène, ...). En plus des données en sortie, son dispositif expérimental rapporte des profils de température au sein du lit grâce auxquels il est possible d'identifier les différentes transformations. Cependant la compréhension de la zone de gazéification hétérogène n'est pas l'objet central des travaux. Un réacteur pilote en fonctionnement continu du même type a également été développé et caractérisé par Lv Pengmei et al. [253] qui présente des profils axiaux de température. Une caractérisation fine d'un lit fixe co-courant continu a été proposée par Krishnudu et al. [240], sur un pilote de 1 t/h de charbon minéral. Les auteurs ont notamment échantillonné le solide dans le lit par tranche de 250 mm après refroidissement rapide du réacteur. Ils ont ainsi pu mesurer des profils de densité (porosité), de répartition granulométrique, de composition du charbon à travers les 3 mètres de réacteur.

Généralement, ces études globales de procédés s'appuient sur des résultats de modèles numériques validés à partir de données expérimentales. Ces dernières sont souvent mesurées en entrée et en sortie du procédé, si bien que la description des phénomènes au sein du procédé fait appel à de nombreuses hypothèses dont la validation n'est pas possible. Ainsi la compréhension fine de chaque réaction et l'identification des mécanismes limitants restent problématique en raison des nombreux couplages mis en jeu. Ce type d'étude présente l'avantage d'évaluer les performances globales du procédé, mais ne permet pas une caractérisation fine des mécanismes et des couplages mis en jeu en raison de la difficulté à maîtriser des conditions opératoire de chaque transformation. Par exemple l'étude de la réaction hétérogène de gazéification dans un lit nécessite le contrôle de la température d'attaque du lit, de la concentration en gaz réactifs et du débit de résidu carboné (charbon) entre autres.

Peu d'auteurs ont caractérisé la zone de gazéification en la découplant complètement du procédé global. Bhattachaya [254] a mesuré les températures tous les 10 cm dans un lit fixe de char (de charbon minéral). Mais ces travaux concernaient la caractérisation d'un lit fixe co-courant en fonctionnement batch, difficilement comparable à un procédé continu.

L'étude la plus pertinente est celle de Gobel et al, [255] dans leurs travaux sur le procédé étagé Viking. Sans découpler la zone de gazéification de leur procédé, ils ont toutefois proposé une caractérisation fine de leur lit fixe de charbon de bois par des mesures des profils de températures et de concentrations des espèces gazeuses. Ils ont développé un modèle numérique destiné à optimiser le fonctionnement et le contrôle de leur installation pilote.

Ainsi, au regard de la complexité du comportement du lit fixe pendant sa gazéification et du peu d'études existantes dans la littérature, un réacteur a été développé et destiné à la caractérisation fine d'un lit de charbon pendant sa gazéification grâce à une maîtrise des conditions opératoires et une instrumentation précise. L'objectif de cette étude expérimentale est la compréhension du comportement du lit de char au cours de la gazéification.

Par la suite, nous présentons ce réacteur, sa caractérisation et les résultats expérimentaux des différentes campagnes d'essais menées.

IV.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV.2.1 Description générale

Dans le cadre de l'étude expérimentale à l'échelle du lit de la gazéification du charbon de bois, un réacteur baptisé CFiBR ("Continuous Fixed Bed Reactor") a été développé dans le cadre de la thèse de Mlle Floriane Mermoud. La conception et le dimensionnement de l'installation ont été réalisés au CIRAD et l'entreprise *Femag Industries* a été chargée de la construction. Nous avons poursuivi dans le cadre de nos travaux son instrumentation et sa mise au point. Il est conçu sur le principe d'un lit fixe continu avec à cet effet un dispositif d'alimentation continu en matière première et un dispositif d'extraction des résidus. Une importance significative a été accordée à son instrumentation. Les gaz réactifs sont constitués d'un mélange d'azote, d'oxygène, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau fournis par deux brûleurs au propane et un générateur/surchauffeur de vapeur d'eau. Les *Figure 64* et *Figure 65* présentent le schéma de conception et une vue d'ensemble de l'installation.

Le réacteur est un tube en acier inoxydable réfractaire (4) de 20 cm de diamètre et de 160 cm de hauteur. Il comporte des piquages disposés suivant une forme hélicoïdale le long du réacteur pour le prélèvement des gaz et les mesures de température et de pression. L'isolation thermique (5) du réacteur est réalisée à l'aide d'une couche de 20 cm d'épaisseur de laine céramique qui recouvre entièrement sa surface latérale. La couche de laine est protégée à l'extérieur par une tôle d'aluminium.

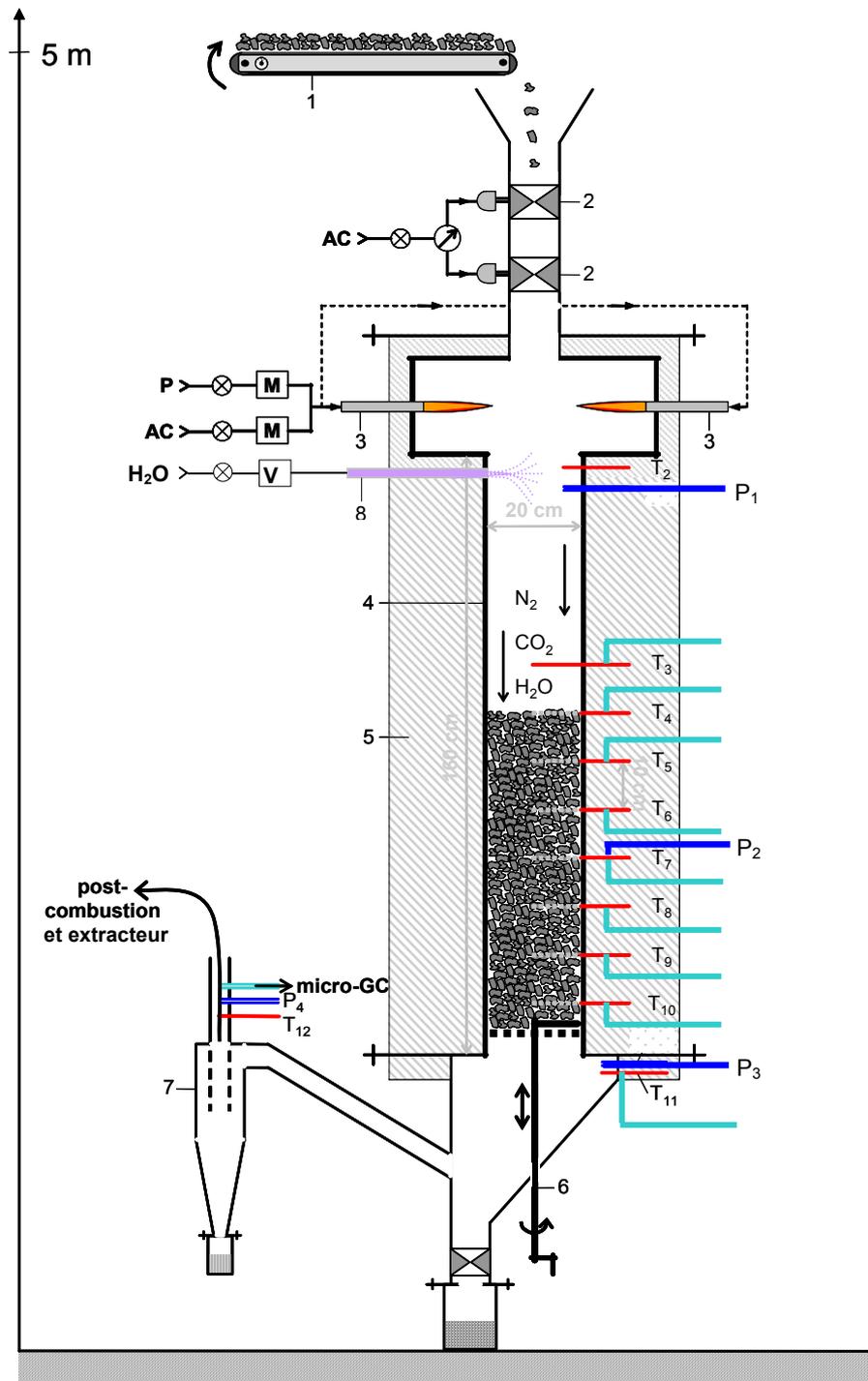
Un convoyeur à bande (1) permet l'alimentation en char par le haut du réacteur. Un système de sas constitué de deux vannes pneumatiques (2) assure l'étanchéité du réacteur pendant l'alimentation.

L'atmosphère réactive est simulée par les fumées de combustion du propane et un générateur de vapeur d'eau. La chambre de combustion (3), constituée de deux brûleurs, ainsi que le générateur de vapeur ont fait l'objet d'une conception particulière dans le cadre de cette étude et seront présentés en détail par la suite.

Un dispositif de décendrage (6) constitué d'une grille perforée et d'un bras "racleur" actionné manuellement permet l'extraction des résidus de gazéification par le bas du réacteur.

A la sortie du réacteur, les gaz passent par un cyclone (7) où ils sont dépourvus de particules solides avant d'être envoyés dans un réacteur de post combustion.

Le schéma général du réseau d'approvisionnement en gaz (air comprimé, propane, azote, vapeur d'eau) de l'installation complète (*Figure 87*) est présenté en détail en annexe de ce document (annexe 2).



(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 ; (8) : Injecteur de vapeur d'eau ; (AC) : Air comprimé ; (P) : Propane ;
 (H₂O) : Vapeur d'eau

— Thermocouple
 — Capteur de pression
 — Echantillonnage des gaz pour analyse

M Débitmètre régulateur massique
V Débitmètre régulateur volumique

Figure 64 : Schéma de principe du réacteur CFiBR

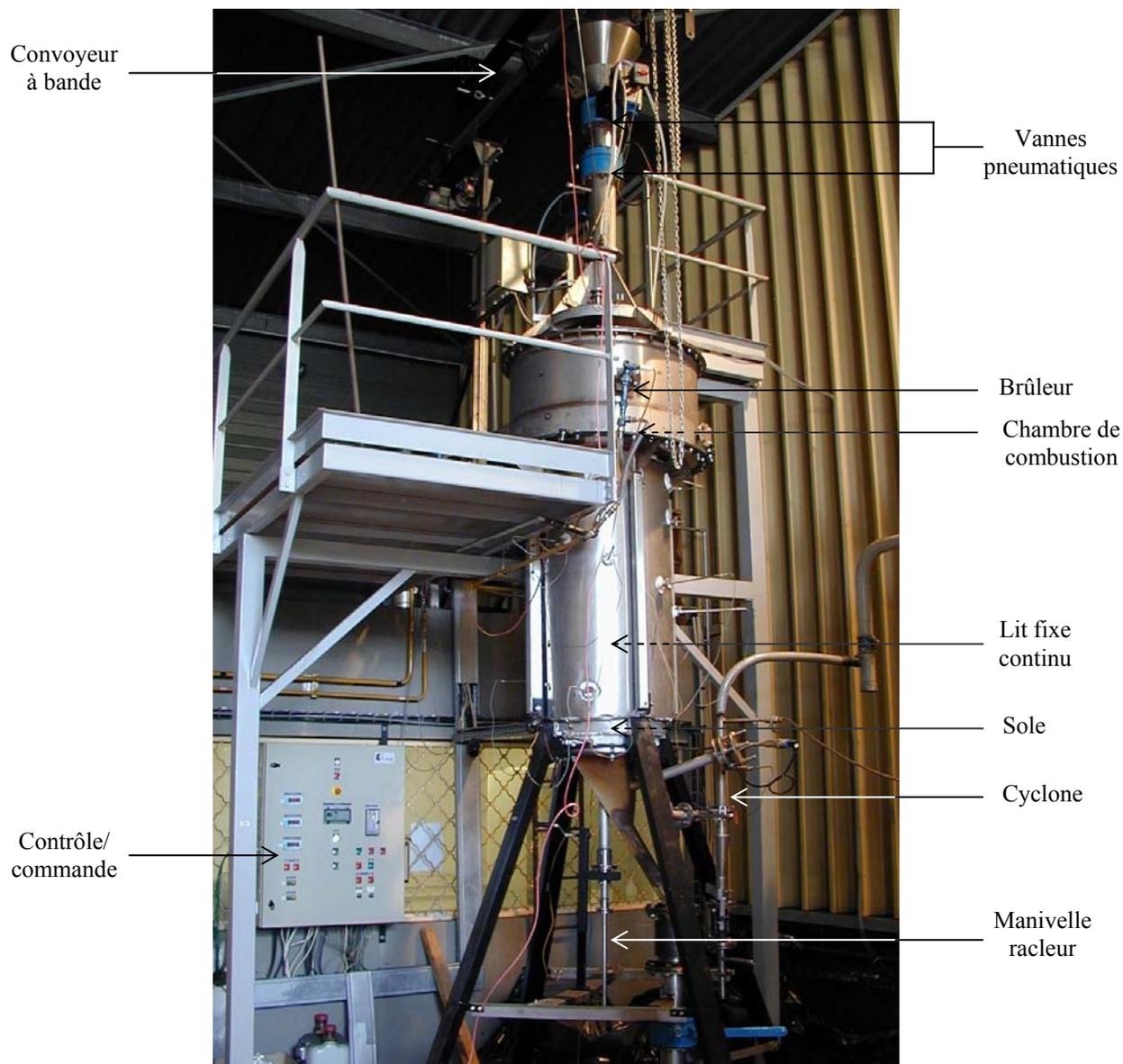


Figure 65 : Vue d'ensemble du réacteur CFiBR

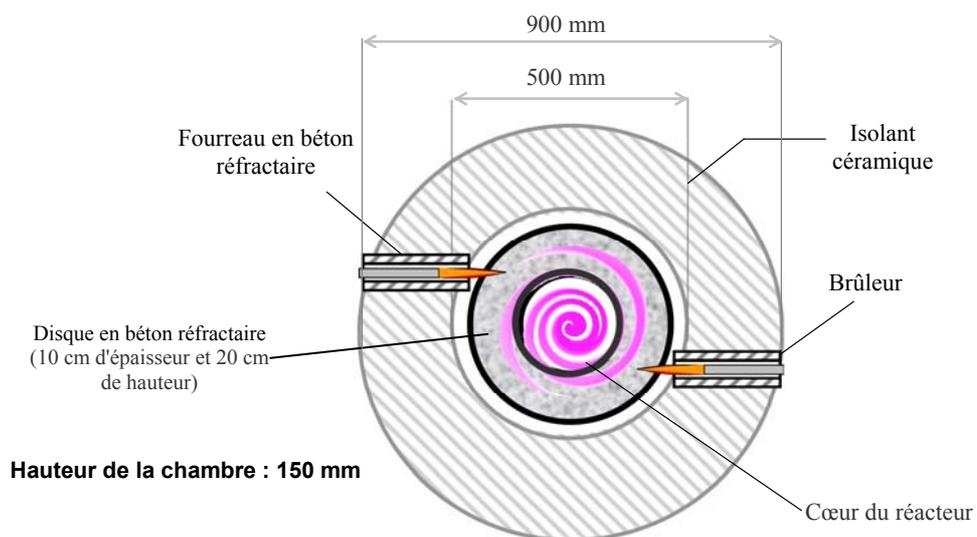


Figure 66 : Disposition des brûleurs dans la chambre de combustion

IV.2.2 Atmosphère réactive

L'atmosphère réactive est constituée d'un mélange gazeux constitué de fumées de combustion du propane (O_2 , CO_2 , H_2O , N_2) d'une part et d'un ajout de vapeur d'eau fournie par un générateur de vapeur d'eau d'autre part.

IV.2.2.1 Chambre de combustion

La chambre de combustion est constituée de 2 brûleurs de 15 kW permettant de fournir l'énergie nécessaire pour le chauffage du réacteur ainsi que pour la conduite de la réaction de gazéification.

Chacun des deux brûleurs est disposé tangentiellement à la paroi de la chambre et protégé dans deux fourreaux en béton réfractaire. Cette disposition retenue à la suite de plusieurs tests a pour but de créer un régime tourbillonnaire aux flammes et aux gaz provenant des deux brûleurs, permettant ainsi d'assurer une bonne homogénéité du mélange gazeux avant son entrée dans le réacteur (*Figure 66*).

La chambre elle-même est construite à l'aide de plaques rigides de laine céramique servant en même temps d'isolation thermique. Une pièce en béton réfractaire sert de protection thermique du réacteur contre les très fortes températures existant dans cette zone. Cette pièce, sous forme de disque de 10 cm d'épaisseur et de 20 cm de hauteur, est directement posée au-dessus du réacteur (*Figure 66*).

L'alimentation des brûleurs en gaz (air et propane) est contrôlée de façon précise par deux débitmètres massiques respectivement étalonnés pour le propane et l'air (M). La puissance des brûleurs est réglée par le débit de propane. Le débit d'air fixe le pourcentage d'excès d'air dans les fumées de combustion. Cet excès d'air va permettre d'alimenter de l'oxygène dans le gaz réactif. Ceci permettra la combustion d'une petite fraction du char dans le réacteur, fournissant ainsi une partie d'énergie nécessaire pour la gazéification.

IV.2.2.2 Générateur de vapeur

Le générateur de vapeur (*Figure 67*) a été dimensionné pour fournir jusqu'à 6 kg/h de vapeur d'eau à une température pouvant atteindre 1050°C. Il est constitué d'un four et d'un échangeur, et équipé d'un système de commande.

Le four est une chambre chauffée électriquement avec une puissance installée de 10 kW et dont la température intérieure peut atteindre 1150°C. Il est assez encombrant (dimension extérieure : 700 mm x 880 mm x 1600 mm) et sa masse avoisine les 350 kg.

L'évaporateur est un échangeur constitué d'un tube en "Inconel 600"⁽⁷⁾ de 10 mètres de longueur, de 20 mm de diamètre extérieur et de 16 mm de diamètre intérieur. Il est roulé sous forme de serpent (*Figure 67*) et placé dans le four. L'eau liquide entre dans le serpent par

⁽⁷⁾ L'inconel est un super-alliage constitué principalement de nickel, mais aussi des métaux tels que le chrome, le magnésium, de fer et le titane ; il est extrêmement résistant à la corrosion et résiste à des températures supérieures à 800°C.

sa partie inférieure et en ressort par la partie supérieure sous forme vapeur à la température de consigne. La partie du tube sortant du four a une longueur de 1425 mm; elle est tracée thermiquement sur une longueur de 1200 mm jusqu'à la bride de raccord au réacteur.

L'eau utilisée provient du réseau domestique. Elle est préalablement purifiée à l'aide d'un déminéralisateur d'eau à lit mélangé. Cet équipement permet de produire de l'eau déminéralisée par échange d'ions. Suivant ce principe, tous les sels dissouts ainsi que les acides carbonique et silicique contenus dans l'eau domestique sont supprimés avant son entrée dans le préchauffeur. Ceci permet de prévenir les risques de corrosion du tube d'évaporation/préchauffage et de garantir une vapeur d'eau pure sans d'autres éléments susceptibles de perturber le processus de gazéification.

Le débit de vapeur est contrôlé et régulé à l'aide d'un débitmètre volumique à affichage numérique. Il est placé après le déminéralisateur et permet de contrôler des débits d'eau liquide de 0 à 6 kg/h ($\sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ à 20°C et 1 atm). En fonction des conditions ambiantes de température et de pression, ce débit volumique est automatiquement calculé et régulé afin de s'affranchir des incertitudes de mesures de débit qu'aurait pu causer la variation de la masse volumique de l'eau liquide due aux conditions ambiantes. La régulation peut se faire manuellement ou via un logiciel servant d'interface avec l'utilisateur.

En définitive, le contrôle des paramètres de combustion (% excès d'air, température des fumées, débits air et propane) et du débit supplémentaire de vapeur d'eau permettent de définir précisément les paramètres opératoires (vitesse débitante des gaz, concentrations des gaz réactifs, température dans la chambre) nécessaires au contrôle du procédé de gazéification.



(A) : Aperçu général



(B) : Aperçu intérieur du four

Eléments
Chauffants



Vapeur
d'eau

Eau
liquide

(C) : Echangeur en Inconel

Figure 67 : Générateur de vapeur

IV.2.3 Le lit fixe continu de charbon

Le réacteur CFiBR est conçu sur le principe d'un "lit fixe à fonctionnement continu", la hauteur du lit devant rester constante au cours de la gazéification. Pour ce faire, l'alimentation tout comme le décendrage doivent se faire en continu ou en semi-continu.

IV.2.3.1 Dispositif d'alimentation en char

Le dispositif d'alimentation est constitué d'un convoyeur à bande et d'un système de 2 vannes pneumatiques fonctionnant sur le principe d'un sas (ouverture et fermeture alternées) afin d'assurer l'étanchéité du réacteur pendant son alimentation. Le convoyeur a une longueur totale de 200 cm, une hauteur de 11 cm et une largeur de 12 cm (*Figure 68*). Son mouvement de translation est assuré par un moteur à vitesse variable. Celle-ci a été réglée de façon à avoir une vitesse linéaire d'entraînement de 2,7 cm/min, soit une autonomie d'environ 1 heure. Le convoyeur peut donc fonctionner dans une plage de débit de matière première allant de 0 à ~10,5kg/h de notre char de plaquettes forestières.

D'après la littérature, la plupart des installations de gazéification fonctionnent à un débit surfacique variant entre 25 et 75 kg.m⁻².h⁻¹ [2]. Nous avons choisi de rester dans ces plages de débits pour notre installation et d'opérer avec un débit variant entre 0,8 et 2,4 kg/h compte tenu du diamètre du réacteur (20 cm).

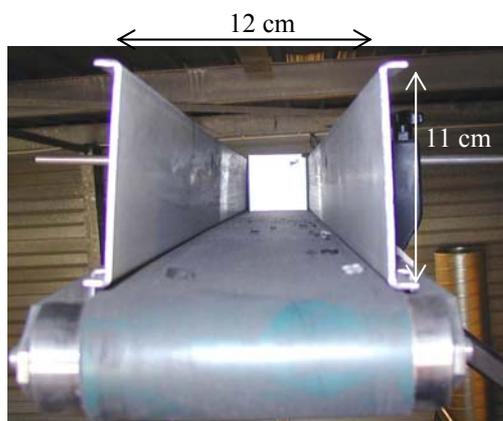


Figure 68 : Vue de face du convoyeur à bande

Les vannes pneumatiques fonctionnent suivant des cycles d'une période de 1 minute, permettant ainsi une alimentation semi-continue du réacteur toutes les minutes.

Pour protéger les vannes contre les remontées de chaleur par conduction, un échangeur à eau assure le refroidissement permanent du tube intermédiaire entre les vannes et la chambre de combustion. Cet échangeur est une double enveloppe constituée de pales hélicoïdales à l'intérieur de laquelle circule de l'eau froide.

Tout le système d'alimentation est automatiquement contrôlé à partir d'une armoire électrique.

IV.2.3.2 Hauteur du lit

La hauteur du lit est maintenue constante au cours de la gazéification par la maîtrise du débit d'extraction des résidus. Le temps de séjour des particules dans le réacteur est estimé à plusieurs heures alors que les gaz ont un temps de séjour de moins d'une seconde. Nous reviendrons en détail sur la méthode d'estimation du temps de séjour du solide dans le réacteur au §IV.5.4.

IV.2.3.3 Dispositif de décendrage

Le dispositif de décendrage situé en partie inférieure du réacteur est constitué d'une grille (plaque perforée de trous de 1 cm de diamètre) munie d'un racleur. Cette sole (grille + racleur) peut se déplacer verticalement avec une course de 10 cm. En position de fonctionnement normale, la sole est en position haute (5 cm dans le réacteur) et seules les particules de moins de 1 cm de taille peuvent traverser. En revanche, la position basse (5 cm en dessous du réacteur) permet d'extraire les particules de plus de 1 cm ou à la fin de l'expérience pour vidanger le réacteur (*Figure 69*).

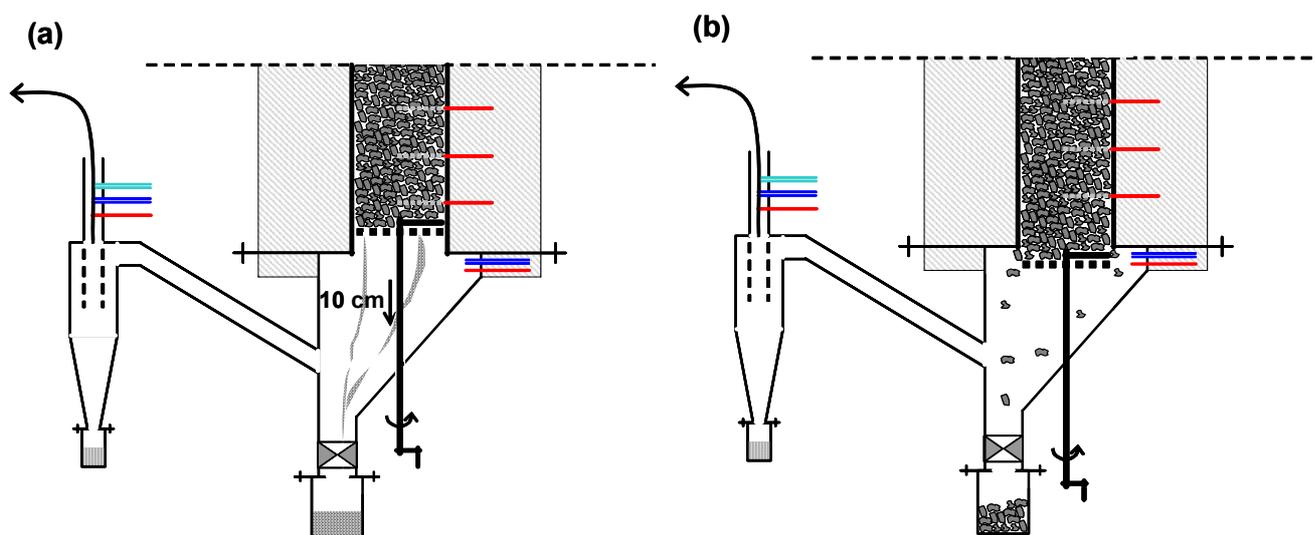


Figure 69 : Système de décendrage avec la sole en position haute (a) ou basse (b)

IV.2.4 Instrumentation / métrologie

Le contrôle du procédé de gazéification est basé sur une métrologie précise. Les mesures expérimentales permettent ainsi de contrôler les paramètres d'entrée du procédé (débits d'alimentation, concentration des réactifs, puissance des brûleurs, hauteur du lit). L'enregistrement et la sauvegarde des données des différentes pressions et températures se font toutes les 10 secondes à l'aide d'un module d'acquisition de données permettant le traitement et l'affichage continus des données collectées.

Les gaz sont prélevés à plusieurs hauteurs le long du lit et analysés par chromatographie en phase gazeuse en ce qui concerne les fractions incondensables, l'analyse selon la méthode "Karl-Fisher" permettant de déterminer la teneur en eau de la fraction condensable.

IV.2.4.1 Température

L'installation comporte 12 thermocouples de type K repartis comme suit :

- dans la chambre de combustion (T_2) ;
- à la sortie du générateur de vapeur (T_{vap}) ;
- dans l'atmosphère ambiante du réacteur à 10 cm au dessus du lit (T_3) ;
- tous les 10 cm dans le lit, depuis la surface du lit (T_4) jusqu'à 5 cm au dessus de la sole (T_{10}) ;
- en dessous de la sole de décendrage, pour les gaz de sortie (T_{11}) ;
- en sortie du cyclone (T_{12}).

En dehors de cette disposition longitudinale fixe, tous les thermocouples du lit (T_3 à T_{10}) peuvent coulisser de façon transversale suivant le diamètre du tube, permettant ainsi en cas de besoin d'avoir un profil radial des températures du lit. La disposition longitudinale des thermocouples est hélicoïdale, permettant ainsi de limiter les perturbations du lit de char.

IV.2.4.2 Pression

Trois capteurs de pressions (0-500 mbar) permettent de mesurer les pressions, au dessus du lit (P_1), à 30 cm de la surface du lit (P_2) et à la sortie du lit (P_3) de façon à déterminer la perte de charge induite par le lit de char au cours de la gazéification (voir **Figure 64**). Toutefois, il reste possible d'avoir des profils plus affinés de perte de charge dans le lit par l'intermédiaire des piquages de thermocouples.

IV.2.4.3 Composition des gaz

Les gaz sont prélevés à l'aide d'une ligne d'échantillonnage spécifique qui permet de séparer la phase incondensable (O_2 , CO_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , et autres C_xH_y légers) et la phase condensable (eau et éventuels goudrons).

La phase incondensable est ensuite analysée par un appareil de chromatographie en phase gazeuse de marque "Varian" et de type "Chrompack CP-2003" alors que la teneur en

eau de la phase condensable est obtenue par analyse selon la méthode "Karl-Fischer". Nous reviendrons amplement sur les méthodes d'analyse au § IV.3.2.

L'échantillonnage des gaz peut se faire au niveau des piquages pour les thermocouples. En effet les thermocouples sont insérés dans les tubes d'échantillonnage. Ainsi, il est possible de réaliser des profils de concentration des espèces gazeuses en différents points du lit. Les profils transversaux peuvent également être réalisés en faisant coulisser les piquages suivant le diamètre du réacteur.

IV.2.4.4 Caractérisation du résidu solide

Pendant la gazéification, les échantillons des résidus solides sont prélevés toutes les 10 minutes par le bas du réacteur à l'aide d'un dispositif étanche constitué d'une jupe "accordéon" en aluminium et d'un vase en acier muni d'un couvercle (*Figure 70*). Ce dispositif permet d'éviter la poursuite de la conversion du résidu pendant son refroidissement. Le taux de conversion est déterminé directement par la pesée des masses des échantillons ou indirectement par l'analyse de leurs taux de cendres. Nous reviendrons plus amplement sur ces deux méthodes au §IV.3.1.

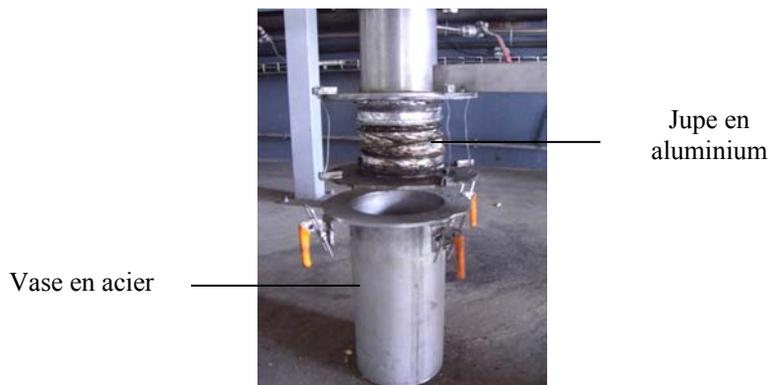


Figure 70 : Dispositif de collecte des résidus solides

IV.2.5 Conditions opératoires (paramètres d'étude)

IV.2.5.1 Nature de la biomasse et conditions de pyrolyse

La matière première utilisée dans cette phase d'expérimentation est du charbon de bois issu de la pyrolyse des plaquettes forestières de pin maritime. C'est le même charbon qui a été utilisé pour l'étude à l'échelle de la particule. Les conditions de pyrolyse ainsi que leurs caractéristiques ont été présentées en détail au chapitre III. A titre de rappel, les conditions de pyrolyse sont : 750°C de température, 1 h de temps de séjour et 15 kg/h de débit de bois. Le charbon de bois final (voir *Figure 71*) se trouve sous forme dispersée en taille et en épaisseur. Les tailles et épaisseurs moyennes de ces particules sont respectivement 5,6 mm et 1,6 mm, avec comme coefficient de dispersion respectifs 1,74 et 1,17. Les autres caractéristiques ont été présentées au paragraphe III.2.3 du chapitre III.



Figure 71 : Charbon de bois utilisé

De plus, un tamisage a été réalisé afin d'éliminer toutes les particules de taille inférieure à 1 mm. Ceci a eu pour conséquence de ramener la densité vrac à 180 kg/m^3 , alors qu'elle était d'environ 280 kg/m^3 avant tamisage.

IV.2.5.2 Débit de charbon

Dans la nouvelle configuration de l'installation (ajout du générateur de vapeur, amélioration de l'isolation et du régime de propagation des flammes dans la chambre de combustion), nous avons retenu comme débit de référence celui conduisant à un taux de conversion suffisamment élevé (~92%). Ce débit de char est de $1,680 \text{ kg/h}$ (28 g/min) ; il est équivalent à un débit surfacique de $53,47 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, c'est-à-dire une valeur moyenne pour ce type de réacteur.

Dans un second temps, au cours de l'étude paramétrique nous avons fait varier ce débit de 0,8 à 2,1 kg/h (de 26,5 à $66,8 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

IV.2.5.3 Atmosphère réactive

La température en entrée du lit, la vitesse débitante des gaz et les concentrations des réactifs sont imposés par le réglage des brûleurs de propane et le débit de vapeur d'eau supplémentaire provenant du générateur de vapeur. Dans les conditions dites de références, la puissance des brûleurs est réglée à 9 kW, la combustion se faisant avec 21% d'excès d'air ; le débit de vapeur d'eau supplémentaire est réglé à $35 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'eau liquide à 20°C

(soit 2,1 kg/h de vapeur), ce qui apporte une puissance supplémentaire d'environ 2 kW. Au final, la puissance totale de fonctionnement dans les conditions de référence est d'environ 11 kW. Les paramètres opératoires de référence qui en résultent sont définis dans le **Tableau 19**.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la concentration de vapeur d'eau entre 12% et 30%. Ces conditions sont obtenues en faisant varier le débit de vapeur d'eau.

L'influence du ratio H₂O/C a été étudiée entre 1,25 et 3. Pour ce faire, nous avons fait varier le débit d'alimentation du char tout en maintenant la composition de l'atmosphère réactive à 30% de vapeur d'eau. Les autres conditions sont maintenues quasiment constantes, et notamment les concentrations de O₂ (~3%), CO₂ (~8%) et vitesse des gaz (~0,6 m/s).

Pendant toutes ces variations, toutes les précautions ont été prises pour ne perturber ni l'apport énergétique au lit, ni les conditions de transfert et de diffusion. A cet effet, la chaleur spécifique supplémentaire apportée par la vapeur d'eau a été prise en compte et le débit total des gaz maintenu constant par l'ajustement de la puissance des brûleurs. Par exemple, lorsque l'on passe de la concentration de vapeur d'eau de 13% à 30%, nous faisons passer la puissance des brûleurs de 11 kW à 9,3 kW puisque la vapeur d'eau supplémentaire apporte environ 1,7 kW de puissance. L'humidité contenue dans la matière première est aussi prise en compte dans le bilan de vapeur d'eau apportée au réacteur.

L'analyse des gaz de l'atmosphère réactive au dessus du lit est réalisée systématiquement avant chaque expérience pour valider les résultats de calculs qui nous permettent de déterminer les conditions de combustion, ce qui nous permet de valider les paramètres d'entrée du lit.

Tableau 19 : Paramètres opératoires de la gazéification dans les conditions de référence

Paramètres		Conditions de références	
Réactifs gazeux	H₂O	30 %	3,02 mol/min
	CO₂	8 %	0,81 mol/min
	O₂	2,7 %	0,274 mol/min
	N₂	59,3 %	5,98 mol/min
Solides	C (*)	25 g/min	2.1 mol/min
Ratios molaires	H₂O/C	1,45	
	CO₂/C	0,4	
	O₂/C	0,13	
Température		~1020 °C	
Vitesse débitante		0,6 m/s	
Pression totale		~1 atm.	
Période de décentrage		10 minutes	
Hauteur du lit		65 cm	
Niveau de surface du lit		Thermocouple T ₄	

(*) : ce débit de carbone équivaut à un débit de charbon de 28 g/min.

Dans le tableau, "C" désigne le carbone fixe contenu dans le char après soustraction de l'humidité, des cendres et des matières volatiles résiduelles. Dans la littérature, les ratios stœchiométriques sont le plus souvent présentés par rapport à la biomasse brute [13, 256, 257]. Mais pour plus de précisions, nous avons jugé intéressant de les présenter par rapport au carbone fixe contenu dans le char comme beaucoup d'autres auteurs [194].

IV.2.5.4 Temps de séjour du char dans le réacteur

Le temps de séjour du char dans le réacteur est un paramètre qui résulte de la méthode de conduite du procédé. Il est difficile à déterminer dans notre cas où le procédé est conduit suivant une méthode semi-continue. Par la suite, nous montrerons comment nous avons estimé et mesuré ce temps de séjour (§IV.5.4).

IV.3 METHODE DE DIAGNOSTIC DE LA GAZEIFICATION

Les informations recherchées sont nombreuses et leur détermination pas toujours directe. Il s'agit des informations concernant :

- Le taux de conversion du char ;
- les quantités des gaz produits ;
- la caractérisation des résidus solides.

IV.3.1 Mesure du taux de conversion

La mesure du taux de conversion X du char se fait suivant deux méthodes parallèles.

IV.3.1.1 Méthode directe

La conversion est donnée par comparaison des débits de charbon à l'entrée et des résidus solides collectés.

Le décendrage se faisant toutes les 10 minutes, on peut déduire le débit de décendrage par pesée des résidus. Les poussières piégées par le cyclone sont quant à elles récupérées toutes les 30 minutes et pesées. Connaissant ensuite le débit d'alimentation en char, le taux de conversion peut être calculé à chaque instant de décendrage par la relation suivante :

$$X = \frac{\dot{m}_{char(e)} - \dot{m}_{résidus(s)} - \dot{m}_{pous.(s)}}{\dot{m}_{char(e)}} \quad (\text{Eq. 127})$$

Où $\dot{m}_{char(e)}$, $\dot{m}_{résidus(s)}$ et $\dot{m}_{pous.(s)}$ représentent respectivement les débits d'alimentation du char, décendrage du résidu solide et d'accumulation des poussières dans le cyclone.

IV.3.1.2 Méthode indirecte

La méthode indirecte de calcul du taux de conversion repose sur la conservation de la masse des matières minérales à travers le réacteur. Elle est basée sur le principe d'un traceur : La principale hypothèse faite ici est que les cendres contenues dans le charbon de départ ne participent pas à la réaction et se retrouvent entièrement dans les résidus solides récupérés.

Connaissant donc le taux de cendres dans le char de départ et celui des résidus à l'arrivée on peut écrire :

$$\dot{m}_{cendres} = Ce_{char} \dot{m}_{char} = Ce_{résidus} \dot{m}_{résidus} + Ce_{pous.} \dot{m}_{pous.} \quad (\text{Eq. 128})$$

Où les Ce_j et \dot{m}_j représentent respectivement le taux de cendres et le débit de la matière j ($j = char, résidus\ solide\ ou\ poussières\ du\ cyclone$).

Par définition du taux de conversion, celui-ci est déduit par la relation suivante :

$$X = \frac{1 - Ce_{char(e)}/Ce_{rés.(s)}}{1 - Ce_{char(e)}} \quad (\text{Eq. 129})$$

Où $C_{e_{res.(s)}} = \frac{C_{e_{résidus}} \dot{m}_{résidus} + C_{e_{pous.}} \dot{m}_{pous.}}{\dot{m}_{résidus} + \dot{m}_{pous.}}$ est le taux de cendres équivalent aux résidus et aux poussières du cyclone.

IV.3.2 Mesure des concentrations des gaz

IV.3.2.1 Echantillonnage des gaz

Le prélèvement des gaz se fait à l'aide d'une ligne d'échantillonnage (*Figure 72*) conçue sur la base de protocoles internationaux d'échantillonnages normalisés ("*tar Protocol*" par exemple). Cette ligne est constituée d'une canne d'échantillonnage (1), d'un filtre à particule (2), d'un condenseur (3) et d'un dispositif de contrôle des conditions de prélèvement et de mesure de débit (4).

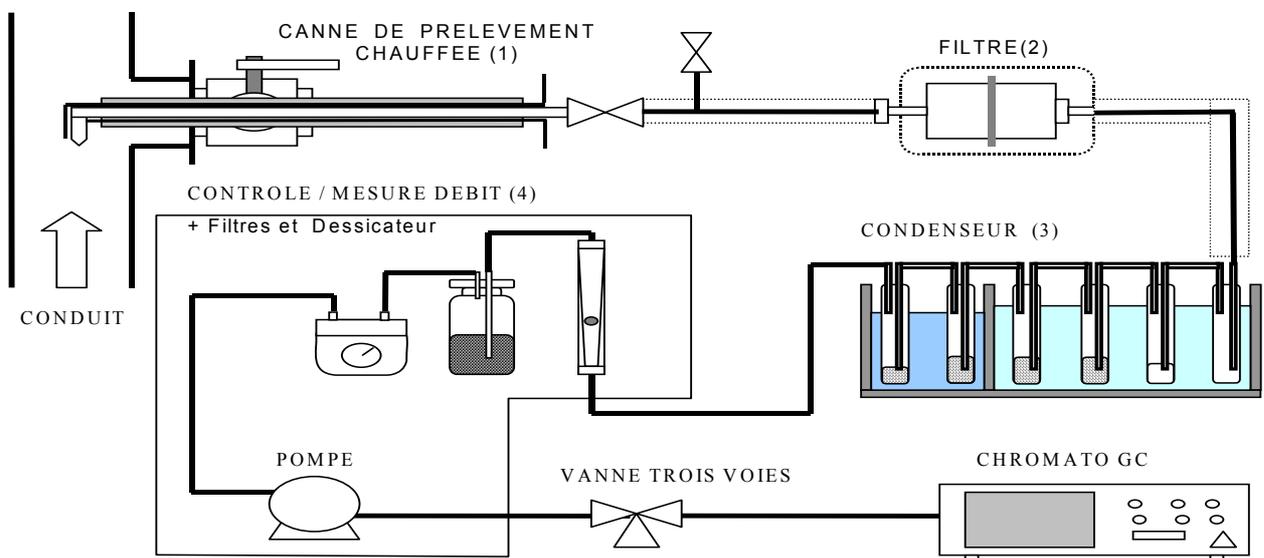


Figure 72 : Schéma de principe de la ligne d'échantillonnage des gaz

La canne de prélèvement doit en principe être chauffée et assurer des conditions de prélèvement iso-cinétique pour l'échantillonnage des poussières. Dans notre cas, les gaz sont suffisamment chauds et ne condensent pas ; de plus, l'échantillonnage des poussières ne constituent pas l'objectif de nos travaux.

Le filtre à particule permet de retenir les grosses particules de solide éventuellement entraînées dans le gaz prélevé.

Le condenseur permet la séparation des gaz condensables (H_2O + goudrons) des incondensables (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , C_xH_y légers). Il est constitué de bulleurs immergés dans un bac contenant du liquide de refroidissement, l'ensemble étant maintenu à une température basse ($<0^\circ C$) à l'aide d'un cryostat. La température du bain est contrôlée en permanence à l'aide d'un thermocouple de type N. Les bulleurs contiennent un solvant (Isopropanol) qui piège l'eau et les autres condensats.

En sortie du condenseur, les gaz incondensables passent par un compteur volumétrique qui mesure les débits prélevés. Une pompe permet le prélèvement à des débits relativement faibles (~10L/min) pendant une durée déterminée par un chronomètre dont le déclenchement et l'arrêt sont commandés par la mise en marche et l'arrêt de la pompe. Ceci permet de mieux synchroniser le prélèvement (pompe) et la mesure des débits prélevés (compteur).

Une partie des gaz incondensables est envoyée en continu vers les colonnes de la "micro-GC" pour analyse.

IV.3.2.2 Analyse des gaz incondensables

Les gaz incondensables sont analysés à l'aide de la "micro-GC" (micro-Chromatographe en phase gazeuse). Cet appareil échantillonne les gaz toutes les 180 secondes et les répartit sur deux colonnes. Les colonnes fonctionnent sur la base du principe de tamis moléculaire séparant les espèces gazeuses en fonction de leur temps de rétention. Chaque colonne est reliée à un catharomètre (*Thermal Conduction Detector*) qui détecte une différence de conductivité thermique lors du passage du gaz. Chaque colonne disposant de caractéristiques spécifiques est destinée à l'analyse d'espèces bien précises :

- La colonne A fonctionne avec l'Argon comme gaz vecteur, à une température de 120°C et une pression de 100 kPa ; cette colonne permet de séparer les espèces suivantes : N₂, O₂, H₂, CO, CH₄.
- La colonne B, quant à elle, fonctionne avec l'Hélium comme gaz vecteur, à une température de 45°C et une pression de 75 MPa ; cette colonne permet de séparer les espèces suivantes : CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆.

La micro-GC est préalablement étalonnée à l'aide des gaz étalons spécifiques pour chaque espèce et dans les gammes d'étalonnage bien précises. Cet étalonnage est réalisé régulièrement tous les trois mois environ en fonction de la fréquence d'utilisation et de la qualité des gaz analysés.

Cet analyseur de gaz donne au final la fraction molaire de chaque espèce gazeuse par rapport à la quantité totale des incondensables échantillonnés. Pour avoir la composition finale du gaz produit, il est nécessaire de prendre en compte la fraction représentant les condensats (vapeur d'eau et éventuels goudrons).

IV.3.2.3 Analyse des condensats

Les bulleurs permettent de récupérer les condensats dissouts dans l'isopropanol. Par différence entre la masse du mélange et la masse du solvant introduit dans les bulleurs, on obtient la masse des condensats. En rapportant ensuite la masse des condensats à la durée de prélèvement, on obtient le débit moyen des condensats. Ceux-ci sont ensuite analysés en laboratoire par dosage Karl-Fischer. Cette méthode est basée sur la réaction de Bunsen entre l'iode et le dioxyde de soufre dans un milieu aqueux :



Le dosage Karl-Fisher permet de déterminer la teneur massique en eau du mélange récupéré dans les bulleurs, et donc le débit d'eau prélevé. En additionnant cette quantité d'eau à la quantité totale des gaz incondensables, on détermine la composition centésimale du gaz issu du réacteur.

Par la suite, l'azote, inerte par rapport à la réaction de gazéification, est utilisé comme traceur. A partir du débit d'air d'entrée \dot{Q}_{air} et de la fraction d'azote dans cet air $x_{N_2}^{air}$, le débit total du gaz au point de prélèvement \dot{Q}_{gaz} est alors calculé par :

$$\dot{Q}_{gaz} x_{N_2}^g = \dot{Q}_{air} x_{N_2}^{air} \quad (\text{Eq. 131})$$

Où $x_{N_2}^g$, est la fraction molaire d'azote dans le gaz humide au point de prélèvement, obtenue après analyses chromatographique et Karl-Fisher.

Connaissant le débit total des gaz, et les fractions molaires, les débits volumique et massique de chaque espèce peuvent être calculés.

Les échantillons de condensats sont également passés dans un d'analyse spectrométrique à masse (GC-MS) afin de déterminer le taux de goudrons éventuels.

IV.3.2.4 Problème d'échantillonnage lié à l'évaporation de l'isopropanol

Pendant l'échantillonnage des gaz, nous avons détecté un problème non négligeable lié à l'évaporation de l'Isopropanol. En effet, si les débits d'échantillonnage ne sont pas très élevés et/ou la température du bain de refroidissement des condenseurs pas suffisamment faible, il y a évaporation de l'Isopropanol. Si cela survient, le solvant en phase gazeuse se retrouve alors mélangé au gaz analysé par la "micro-GC". Etant donné que cet appareil ne permet pas de détecter ce genre de composé, les fractions molaires des espèces gazeuses renvoyées sont alors sous-estimées, puisqu'elles sont rapportées à une quantité totale de gaz prenant en compte le solvant évaporé.

Face à ce problème, nous avons proposé une méthode permettant d'estimer et de prendre en compte la quantité de solvant évaporée, afin d'affiner les résultats fournis par la "micro-GC".

En supposant que la production de goudrons est négligeable, on peut admettre que le contenu des bulleurs comprend de l'eau et du solvant. Le résultat de l'analyse Karl-Fischer permet d'obtenir alors la masse d'eau et celle du solvant non évaporé. La masse du solvant évaporée est alors obtenue par différence avec la masse initiale du solvant introduite dans les bulleurs. Cette masse peut être ramenée à un débit volumique d'évaporation du solvant en prenant en compte la durée de prélèvement. Finalement ce débit d'évaporation est utilisé pour corriger les résultats de la composition des gaz secs (incondensables).

Les différents tests de vérification effectués ont montré que la non prise en compte de ce phénomène entraînait une erreur d'environ 5% sur les mesures des concentrations.

A noter que cette erreur peut être réduite par la bonne maîtrise des conditions d'échantillonnage (débit et pression d'échantillonnage, température du bain). Pour baisser au mieux la température sans risque de congélation, nous avons choisi d'utiliser un bain de liquide de refroidissement, qui peut atteindre -10°C en restant en phase liquide. Par ailleurs, l'instrumentation de la ligne d'échantillonnage a été améliorée dans le cadre de ce travail pour permettre un bon contrôle, un accès facile et des mesures précises des paramètres de contrôle de l'échantillonnage (**Figure 73**). Ces paramètres sont essentiellement la température du bain, la pression des gaz, la température des gaz, le débit d'échantillonnage, le débit de prélèvement de la micro-GC, la pression d'aspiration de la micro-GC.

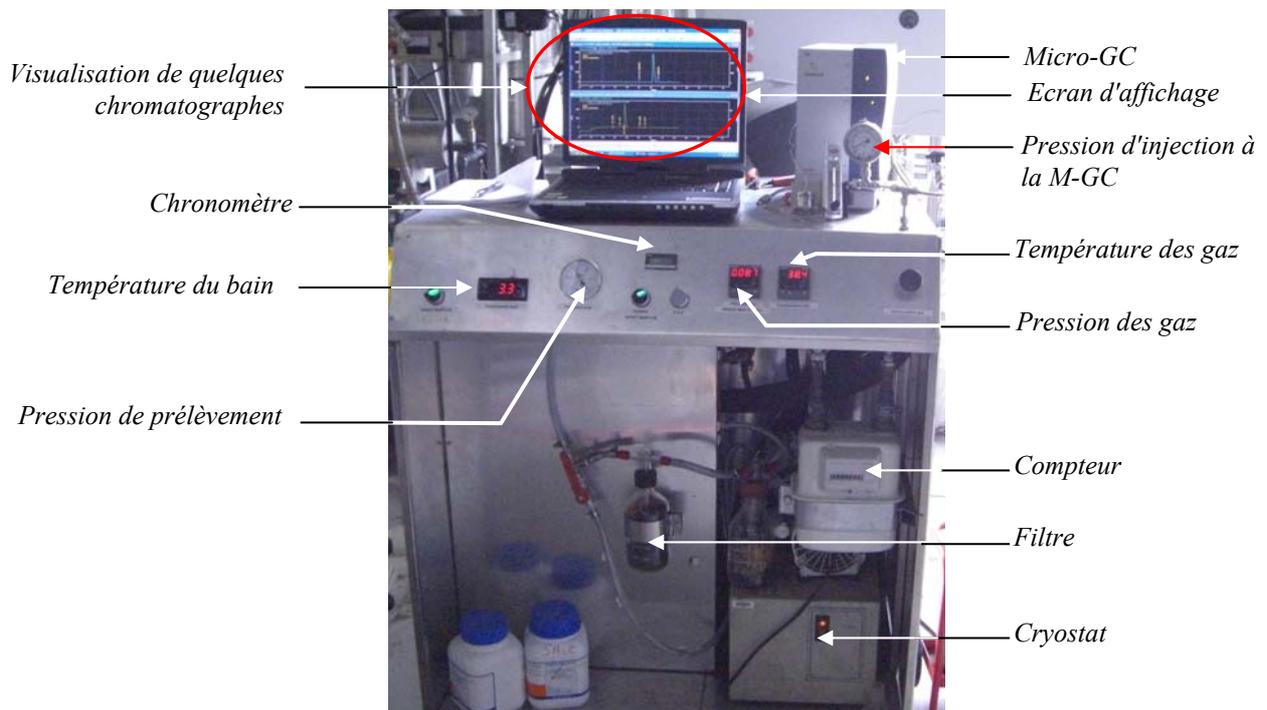


Figure 73 : Vue de face de la ligne d'échantillonnage pendant les analyses.

IV.4 DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

Un premier objectif est de parvenir à un régime permanent, ce qui reste très complexe dans ce genre d'installations :

- ☞ les conditions opératoires doivent être stables (température d'attaque du lit, débits d'alimentation des gaz et du char) ;
- ☞ la hauteur du lit doit être maintenue constante ;
- ☞ la composition des gaz doit être constante dans le temps aux divers points de prélèvement considérés ;
- ☞ les températures doivent être constantes en divers points du lit, à l'exception de celle servant au contrôle du niveau du lit (T_4) ;
- ☞ les pertes de charge doivent rester constantes ;
- ☞ le débit de décendrage doit être constant (décendrage de la même masse à chaque période de décendrage).

IV.4.1 Procédure expérimentale

Une expérience peut durer entre 12 et 16 heures.

IV.4.1.1 Vérifications préliminaires

La phase de préparation d'une expérience est celle durant laquelle toutes les vérifications sont faites afin de s'assurer que tout fonctionne normalement ; elle a lieu la veille et consiste en les étapes suivantes :

- Vérifier la disponibilité des gaz en quantité suffisante (azote, propane) ; il convient de s'assurer de la disponibilité des réserves de bouteilles.
- Vérifier le bon fonctionnement du réseau d'air comprimé : pression située entre 2,5 et 3 bars pour le premier réseau et entre 5 et 6 bars pour le second réseau.
- Vérifier le bon fonctionnement des différents débitmètres (vapeur d'eau, propane, air comprimé, azote), des différentes interfaces de gestion (Flow vision, Smart DDE, Smart Control, LB2) et de l'interface d'acquisition des données (Agilent Benchlink Data Logger).
- Vérifier le bon fonctionnement des vannes (vannes d'alimentation et vannes de décendrage) et du convoyeur à bande.
- Réaliser un test de fuite de l'installation ; nous fixons comme limite le maintien de l'installation à une pression constante de 50 mbar avec moins de 6 NL/min de débit de fuite, soit moins de **2,5%** de fuite par rapport au débit nominal.
- Tester le bon fonctionnement des brûleurs ; allumer les brûleurs et vérifier qu'ils fonctionnent normalement et bien noter le bon ratio air/propane d'allumage. Ce ratio est généralement de 90/3,6 (90 NL/min d'air pour 3,6 NL/min de propane).

- Installer et vérifier le bon fonctionnement de la ligne d'échantillonnage et de la "micro-GC".

- Vérifier la disponibilité du solvant (isopropanol) en quantité suffisante.

- Réaliser un test d'analyse des fumées de la combustion du propane (réacteur à vide – sans lit de charbon), afin de s'assurer que les résultats de la "micro-GC" sont comparables avec ceux d'une simulation théorique de la combustion du propane. Les résultats que nous avons obtenus après plusieurs séries d'analyses montrent que les données issues des calculs de la combustion sont comparables à **moins de 2%** près à ceux mesurés par la "micro-GC".

IV.4.1.2 Expérience de gazéification

Pour le bon déroulement d'une expérience de gazéification, on procède suivant les étapes suivantes :

- Chargement du lit jusqu'à une hauteur d'environ 75 à 80 cm (environ 2,5 seaux de 10 litres de charbon) et du tapis avec une masse équivalant à 1 heure d'autonomie.

- Allumage des brûleurs : la puissance d'allumage des brûleurs est de 5,5 kW, équivalant à un débit de 3,6 NL/min de propane et 90 NL/min d'air.

- Augmentation graduelle de la puissance des brûleurs de la puissance d'allumage à la puissance de chauffage du réacteur (~14 kW) ; le ratio de débit d'air et propane doit alors être de 9/220 (pas d'excès d'air).

- Mise en marche de l'extracteur et allumage de la post-combustion (*Figure 64*).

- Mise en circulation de l'eau de refroidissement des vannes.

- Mise en chauffe du four du générateur de vapeur.

- Lancement de l'acquisition de données et affichage de la fenêtre de contrôle graphique des températures.

- Chauffage jusqu'à ce que la température T_2 soit proche de 1080°C, puis baisse de la puissance des brûleurs jusqu'à la puissance de fonctionnement 11 kW (~7/200); (environ 3% d'O₂ dans les fumées de combustion).

- Chauffage jusqu'à la stabilisation des différentes températures.

- Alimentation en char dès que l'on remarque l'augmentation soudaine de la température de contrôle du niveau du lit (T_4) ; la surface du lit est au niveau de T_4 (65 cm).

- Alimentation en vapeur d'eau avec le débit souhaité (générateur de vapeur).

- Décendrage à partir du moment où T_4 commence à décroître, suivant des périodes de 10 minutes, en variant à chaque fois la masse prélevée jusqu'à la stabilisation.

- Une fois le *régime permanent établi* (voir §IV.4.2), échantillonnage et analyse éventuelle des gaz en différents points du réacteur.

- Conservation en atmosphère inerte des résidus de décendrage jusqu'à leur refroidissement complet.

- Prélèvement d'échantillons des résidus de décendrage toutes les 10 minutes ainsi que les poussières du cyclone toutes les 30 minutes.

- Arrêt de l'expérience : on procède à un arrêt de la gazéification en stoppant l'approvisionnement en gaz réactif et en charbon de bois. Un débit d'azote est alors injecté pour bloquer les réactions et assurer le refroidissement du réacteur et du lit de charbon.

IV.4.1.3 Collecte de données et analyse post-expérience

Le lendemain (le lit de charbon s'étant suffisamment refroidi en atmosphère inerte), on procède à la collecte de données suivant les différentes étapes ci-dessous :

- Vidange complète et progressive du réacteur par tranches " h_z " du lit.
- Détermination de la hauteur " h_z " correspondant à chaque tranche prélevée ; " h_z " est obtenue en rapportant le volume mesuré (à l'éprouvette) pour chaque tranche à la section transversale du réacteur.
- Pesage de tous les échantillons et prélèvements pour des analyses futures.
- Calcul des "densités vrac" des résidus échantillonnés suivant les tranches et de celles des résidus de décendrage de la veille.
- Broyage, homogénéisation de tous les échantillons et analyse des taux de cendres respectifs.
- Détermination indirecte des différents taux de conversion de chaque échantillon à partir de leur taux de cendres.
- Analyse Karl-Fischer des échantillons des condensats récupérés la veille.
- Estimation de la quantité de solvant évaporée et correction des résultats de la micro-GC en conséquence.
- Intégration des données de teneur en eau dans les résultats fournis par la micro-GC et calcul de la composition humide des gaz suivant le point de prélèvement considéré. Ce calcul est effectué suivant le détail du §IV.3.2.3 en considérant l'azote comme traceur.
- Calcul des différents bilans.

IV.4.2 Etablissement d'un régime permanent

IV.4.2.1 Les différentes phases d'une expérience de gazéification

Une expérience de gazéification est conduite suivant quatre grandes phases (*Figure 74*) :

- ☞ Une phase de chauffage qui dure environ 3 à 4 heures jusqu'à la stabilisation des températures dans le réacteur.
- ☞ Une phase de stabilisation du niveau du lit qui commence avec l'alimentation en charbon et en gaz réactif, et qui dure environ 2h30 : c'est la phase de "tâtonnement" sur le débit de déchargement pour le maintien du niveau de lit constant.
- ☞ Une phase transitoire au cours de laquelle, bien que le niveau de lit soit maintenu constant, le débit de déchargement (respectivement taux de conversion) est continuellement décroissant (respectivement croissant). Cette phase peut durer 2 à 3 heures.
- ☞ Enfin une phase de régime stabilisé, où tous les paramètres de mesure sont constants ; on a alors un débit de déchargement et un taux de conversion des résidus quasiment constants.

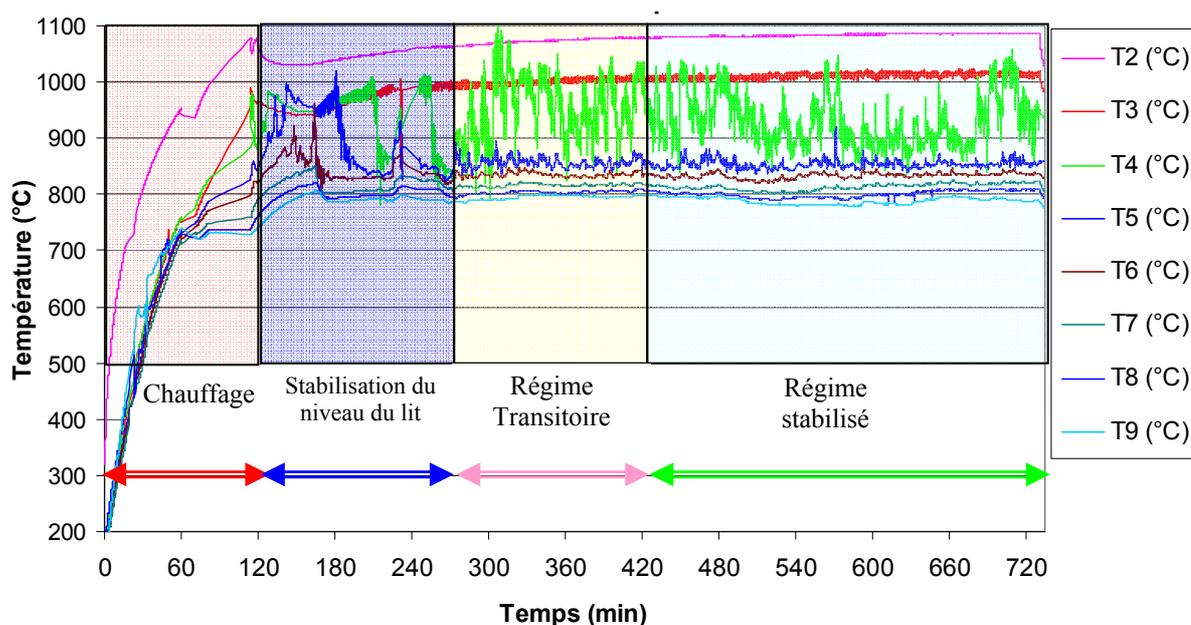


Figure 74 : Différentes phases de déroulement d'une expérience de gazéification (réacteur CFiBR)

IV.4.2.2 Contrôle du niveau du lit

Pour parvenir à un régime stabilisé, il est impératif de maîtriser le contrôle du niveau du lit. L'efficacité de plusieurs procédés à lit fixe se heurte à cette difficulté. Plusieurs moyens de détection existent : rayon laser ou infrarouge, palpeur. Nous avons testé la solution d'un palpeur à thermocouple, mais avons renoncé du fait des difficultés pratiques de mise en œuvre. Nous avons par la suite choisi de contrôler ce niveau de lit à l'aide d'un des thermocouples en occurrence le thermocouple T₄ [2, 133, 182, 249, 251, 258].

Le choix de cette méthode découle du constat selon lequel la température indiquée par un thermocouple recouvert de charbon est plus faible que celle qu'il indique quand il se retrouve dans l'atmosphère gazeuse. Ceci est donc un bon moyen de localisation de la surface du lit.

La variation du niveau du lit est la conséquence de la consommation du solide par réaction chimique, du décentrage et de l'alimentation en char. Pour contrôler le niveau du lit, il convient donc de contrôler l'un ou l'ensemble de ces trois phénomènes. Compte tenu de la difficulté de contrôle des réactions chimiques, il est plus aisé de jouer sur l'alimentation ou le décentrage. Plusieurs auteurs utilisent la variation de débit d'alimentation pour contrôler le niveau de lit dans leurs expériences [133, 249, 251]. Cette méthode a quelques lacunes dans la mesure où l'opérateur ne peut contrôler certains paramètres importants du procédé tels que les ratios réactifs/combustibles. Nous avons donc choisi de faire varier –le débit d'alimentation du char étant fixé– le débit de décentrage afin d'atteindre le régime permanent [2, 182, 258].

La **Figure 73** illustre l'évolution des températures obtenues au cours d'une expérience type avec un niveau de lit maintenu à 65 cm. Le thermocouple T₄ sert alors de thermocouple de contrôle du niveau du lit. On remarque l'oscillation périodique (période de 10 minutes) de ses valeurs entre celles des thermocouples situés directement au dessus et en dessous de la surface du lit (T₃ et T₅ respectivement).

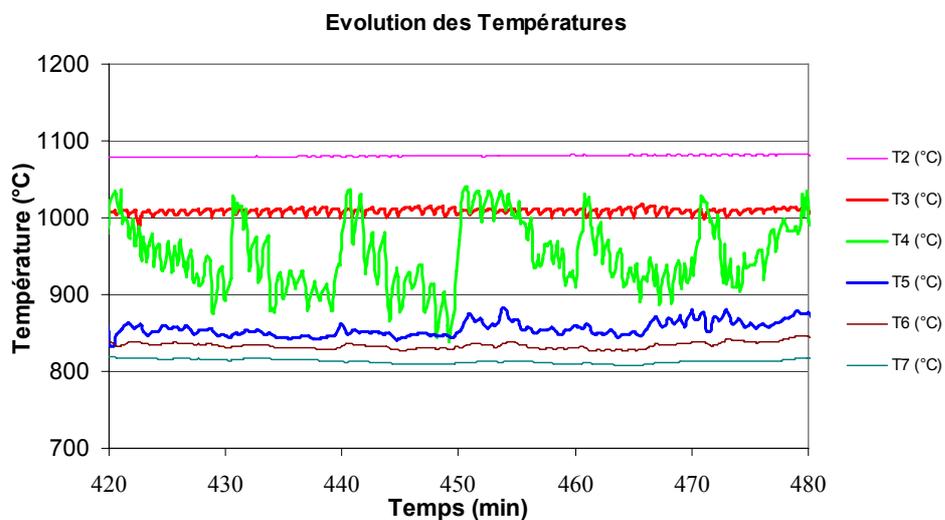


Figure 75 : Illustration du contrôle du niveau du lit par les variations des profils de température

IV.5 RESULTATS EXPERIMENTAUX : CAS DE REFERENCE

Nous avons mené une série d'expériences sous plusieurs conditions opératoires. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois. L'ensemble de ces expériences équivaut à environ 350 heures de manip. Nous nous proposons dans cette partie de présenter et analyser les résultats obtenus dans les conditions dites de références (voir § IV.2.5 page 155). Ces résultats constituent une base de données précieuse pour la validation de modèles numériques.

IV.5.1 Evolution des indicateurs de mesure dans le temps

IV.5.1.1 Température

Les résultats de l'évolution des différentes températures en régime stabilisé (*Figure 74*) montrent qu'elles sont quasiment constantes, avec un écart moyen de l'ordre de $\pm 4^\circ\text{C}$. En revanche, seul le thermocouple T_4 subit des oscillations. Cette évolution dans le temps est la même que celle obtenue dans les études précédentes [2, 182, 258]. Dans la littérature, il n'existe pas d'autres résultats comparables. En effet, quelques auteurs [96, 255] ont réalisé des profils de température durant la gazéification, mais dans des conditions "batch". Ceux-ci ne contrôlent donc pas le niveau de lit.

IV.5.1.2 Taux de conversion, débits et densité des résidus de déchargement

Le taux de conversion a été calculé suivant les deux méthodes présentées précédemment. Les résultats obtenus (*Figure 76*) par les deux méthodes sont comparables.

En régime stabilisé, le taux de conversion est de 90%.

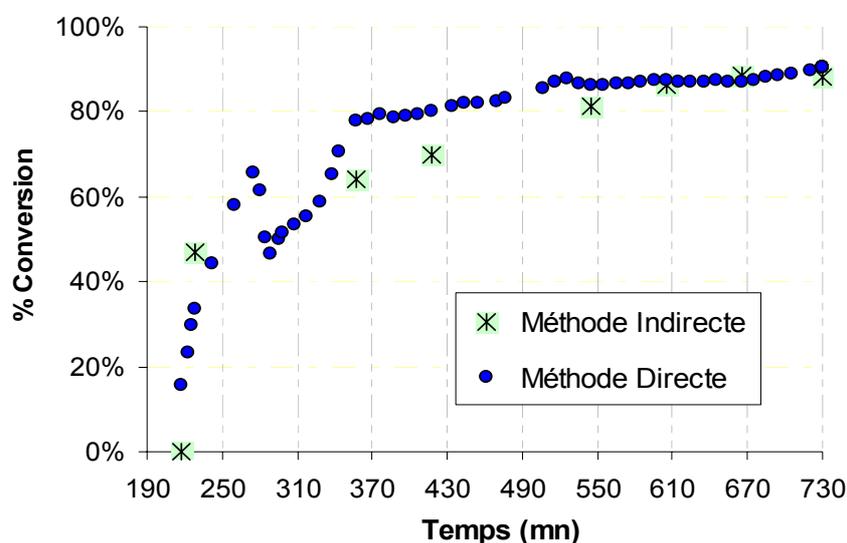


Figure 76 : Comparaison des deux méthodes de mesure du taux de conversion ($[H_2O]=30\%$ et débit de char = 28 g/min)

La *Figure 77* montre l'évolution des débits de déchargement et de la densité vrac des résidus solides de déchargement. Le débit de déchargement décroît considérablement avec le temps allant de 13 g/min pour 30% de conversion à environ 2,8 g/min pour le régime stabilisé (90% de conversion).

La densité des résidus décroît avec le temps suivant une allure quasiment linéaire, puis se stabilise. Ceci montre bien que le charbon à haut taux de conversion est plus poreux, donc moins dense.

A noter enfin que la forte dispersion observée sur les valeurs de la conversion et du débit de décendrage en début d'expérimentation est liée au tâtonnement effectué pendant la phase de stabilisation.

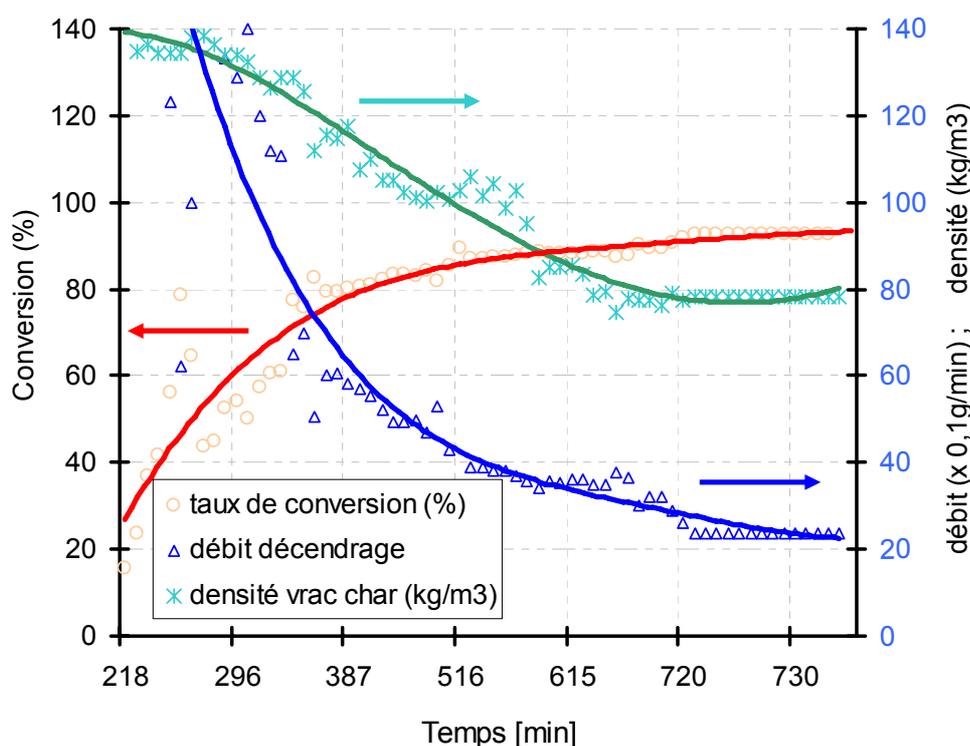


Figure 77 : Evolution du taux de conversion, du débit de décendrage et de la densité des cendres au cours du temps ($[H_2O]=30\%$ et débit de char =28 g/min)

IV.5.1.3 Composition des gaz

Les analyses chromatographiques des gaz ont été réalisées en régime permanent. Le **Tableau 20** ci-dessous présente la composition des gaz à la sortie du réacteur.

Nous constatons que nos conditions opératoires permettent de produire un mélange gazeux qui, bien qu'étant dilué par la vapeur d'eau et l'azote, est constitué de plus de 25% de gaz de synthèse (H_2+CO).

Ce gaz contient une faible quantité d'oxygène résiduel (0,6% molaire).

Les ratios de gaz produits sont $H_2/CO=1,67$ et $CO/CO_2=0,9$.

Le rendement de production du gaz de synthèse est d'environ 1,3 kg gaz/kg char.

Le ratio H₂/CO est élevé : 1,67 comparé à celui obtenu dans les précédentes études sur le même réacteur, où ce ratio n'était que de 0,6 [2]. Ceci est une preuve que l'ajout de la vapeur d'eau contribue à améliorer la production de H₂.

Tableau 20 : Composition des gaz produits à la sortie du réacteur

Espèces	H ₂	CO	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	N ₂	Total	
% molaire (%)	15,9%	9,8%	0,6%	0,2%	10,8%	9,8%	52,9%	100%	
%molaire gaz secs hors inerte (%)	42.5%	26.4%	1.5%	0.5%	29.1%	-	-	100%	
Débit molaire (mol/min)	1,88	1,17	0,067	0,023	1,29	1,16	6,26	11,8	
Débit volumique (NL/min)	41,9	26,0	1,6	0,5	28,6	26,0	140,3	265,2	
Débit massique (g/min)	3,77	32,56	2,36	0,35	56,45	20,9	175,0	291,8	
Rendement de production (*)	(mol/kg _{char})	+67,27	+41,76	-7,02	+0,83	-17,15	-68,27	-	-
	(g/kg _{char})	+134,54	+1169,3	-224,6	+13,3	-754,6	-1228,9	-	-

(*) signe (-) pour espèces consommées et signe (+) pour espèces produites.

On observe que le méthane n'est produit que sous forme de traces (0,2% molaire) et que les autres hydrocarbures n'existent pratiquement pas (100 à 150 ppm⁽⁸⁾ pour l'éthane et l'éthylène).

Le gaz produit est un gaz propre en raison de la faible teneur en matières volatiles dans notre charbon initial. Ce point a été d'ailleurs vérifié en passant les échantillons de condensats récupérés dans un appareil d'analyse spectroscopique de masse (GC-MS) ; l'ensemble des goudrons détectés représente une fraction très faible, voire négligeable des gaz produits (~4,78 mg/Nm³ de gaz au dessus du lit contre moins de 2,65 mg/Nm³ de gaz à la sortie du réacteur). Nous avons ensuite remarqué qu'au dessus du lit, on a essentiellement des HAP (goudrons tertiaires) alors qu'au sein du lit et à la sortie du réacteur, on n'a obtenu que des traces de benzène. Ceci est une preuve du craquage thermique (au dessus du lit) et catalytique (au sein du lit) des HAP (goudrons lourds) en molécules plus légères (benzène). Notons que dans les réacteurs étagés industriels comme "Viking", le taux de goudrons à la sortie est estimé à environ 25 mg/Nm³ [37].

⁽⁸⁾ ppm = parties par million (1ppm = 10⁻⁴ % molaire).

IV.5.2 Validation de l'expérience : bilans globaux

Afin de valider nos expérimentations, nous nous proposons dans ce paragraphe de réaliser des bilans de matière et d'énergie. Pour ce faire, nous avons retenu comme système le volume de charbon allant de la surface du lit à la sortie du réacteur.

IV.5.2.1 Bilan de matière

Pour effectuer le bilan massique, on comptabilise les produits entrants et sortants.

- Les *produits entrants* sont :
 - Le charbon de bois ;
 - les réactifs gazeux (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O).
- les *produits sortants* sont :
 - Les cendres ;
 - les poussières du cyclone ;
 - les produits/réactifs gazeux (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2O , CO_2 et N_2).

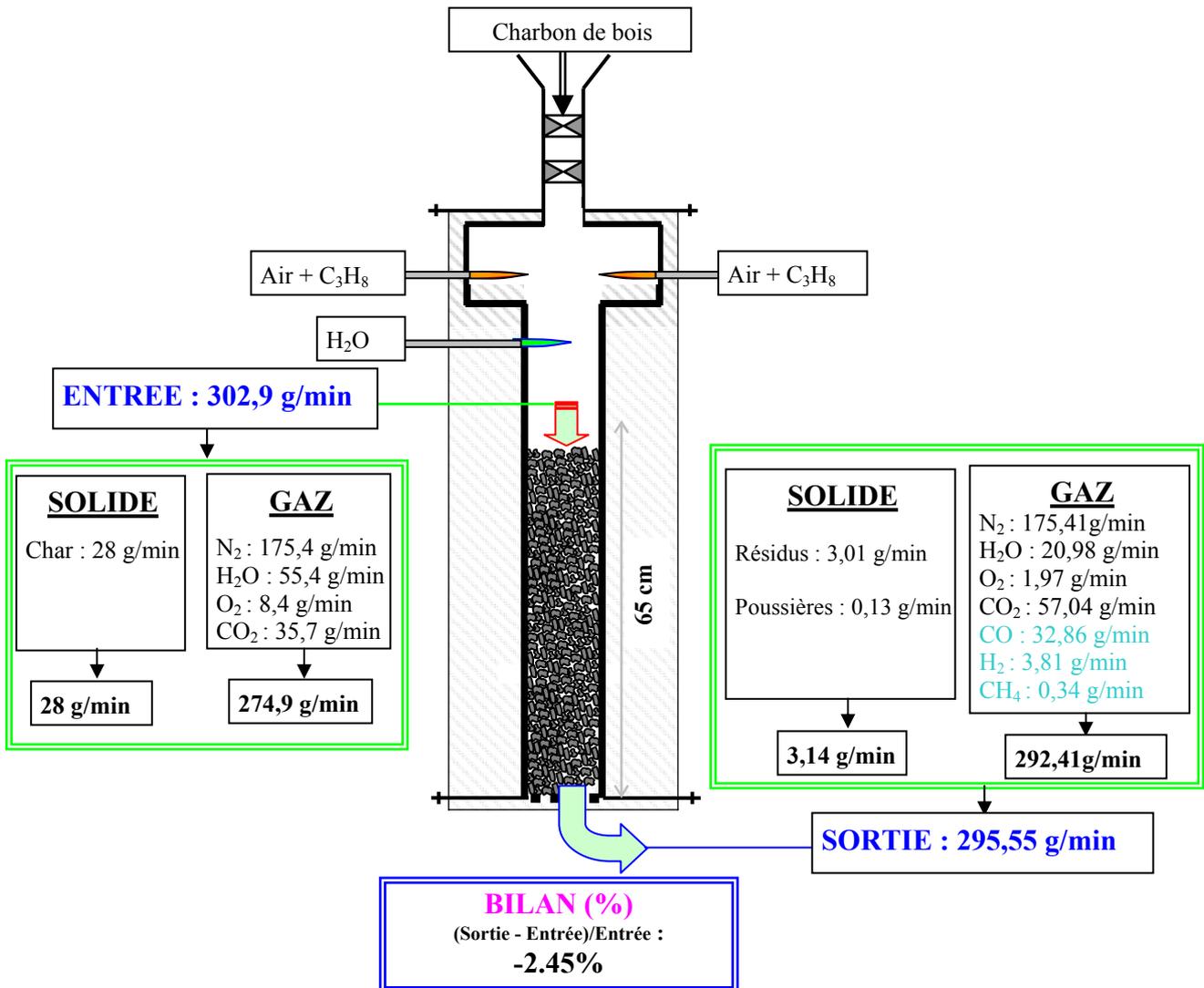


Figure 78 : Bilan massique du lit de gazéification

Le bilan massique (*Figure 78*) boucle globalement à **-2,45%**. Cet écart pourrait s'expliquer par l'envol des particules fines, difficile à comptabiliser. A cette erreur, il convient d'ajouter les incertitudes dans l'échantillonnage des gaz. Ce bilan boucle donc de façon très satisfaisante ; ce qui témoigne de la fiabilité des données collectées.

IV.5.2.2 Bilan d'énergie

Dans ce système, suivant le principe de conservation de l'énergie, la variation temporelle de l'énergie interne (U) du système est égale à la somme des variations du travail mécanique (W) et des chaleurs échangées par le système. La chaleur échangée par le système est par ailleurs constituée des pertes par les parois du réacteur (Q) et des enthalpies spécifiques des différentes espèces en entrée et en sortie (Eq. 132).

$$\frac{dU}{dt} = \dot{W} + \dot{Q}_{\text{perte}} + \sum \text{flux enthalpiques} \quad (\text{Eq. 132})$$

Etant donné le régime permanent, le premier terme de l'équation (Eq. 132) est nul ; il n'existe par ailleurs pas de travail mécanique ($W = 0$). L'équation bilan peut alors se réduire à l'équation suivante :

$$\dot{Q}_{\text{perte}} + \sum \text{flux enthalpiques} = 0 \quad (\text{Eq. 133})$$

Dans cette équation (Eq. 133), les flux enthalpiques sont considérés en entrée et en sortie du système.

Flux en entrée :

- Flux d'énergie spécifique du charbon ;
- flux d'énergie spécifique des espèces gazeuses (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O).

Flux en sortie :

- Flux d'énergie spécifique des cendres ;
- flux d'énergie spécifique des poussières du cyclone ;
- flux d'énergie spécifique des espèces gazeuses (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , O_2 , H_2O , CO_2 et N_2).

Finalement, l'équation bilan d'énergie peut alors s'écrire (Eq. 134) :

$$\underbrace{+\dot{m}_{\text{char}} h_{\text{char}} + \sum_j \dot{m}_j h_j}_{\text{Entrée}} - \underbrace{\dot{m}_{\text{cendres}} h_{\text{cendres}} - \dot{m}_{\text{pous.}} h_{\text{pous.}} - \sum_j \dot{m}_j h_j}_{\text{Sortie}} - \dot{Q}_{\text{perte}} = 0 \quad (\text{Eq. 134})$$

Les h_j représentent les enthalpies spécifiques de chaque composé ; ils sont calculés en fonction de la température et des capacités calorifiques à pression constante par :

$$h_j(T) = h_j^{(0)}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p(j)}(T) dT \quad (\text{Eq. 135})$$

Où : - $h_j^{(0)}$ est l'enthalpie standard de formation du composé j ;

- $C_{p(j)}$ est la capacité calorifique à pression constante du composé j ;
- T est la température du milieu.

Les enthalpies standards de formation ainsi que les capacités calorifiques sont données dans des tables en fonction de la température. Nous avons choisi les formulations polynômiales permettant de les calculer de façon précise (ces formulations se trouvent en annexe 3 de ce document).

Par ailleurs, les composés à l'entrée du lit sont à la température de 1020°C pour les composés gazeux et 520°C en moyenne pour le char ; les résidus et les produits gazeux à la sortie sont à la température du bas du réacteur, c'est-à-dire 560°C.

Par la suite, nous avons estimé les pertes thermiques à la paroi (Q_{perte}) en mesurant la température de paroi pendant l'expérience (62°C). La température ambiante est de 20°C (expériences conduite en été). Le coefficient de transfert convectif de chaleur (convection naturelle) est considéré comme ayant la valeur 10 W/m²/K. Connaissant enfin les dimensions extérieures du domaine considéré (0,65 m de hauteur et 0,6 m de diamètre externe), nous avons estimé les pertes thermiques pariétales comme ayant pour valeur :

$$Q_{perte} = h.S.\Delta T = 0,515kW \quad (\text{Eq. 136})$$

En intégrant cette valeur dans notre bilan (*Figure 79*), et en considérant les chaleurs des différentes réactions chimiques (exothermiques et endothermiques), nous remarquons que celui-ci boucle à **-1,8% près**, ce qui est très satisfaisant.

La réalisation avec succès de ces bilans témoigne de la précision des méthodes et des équipements métrologiques mis en œuvre dans la collecte de nos données.

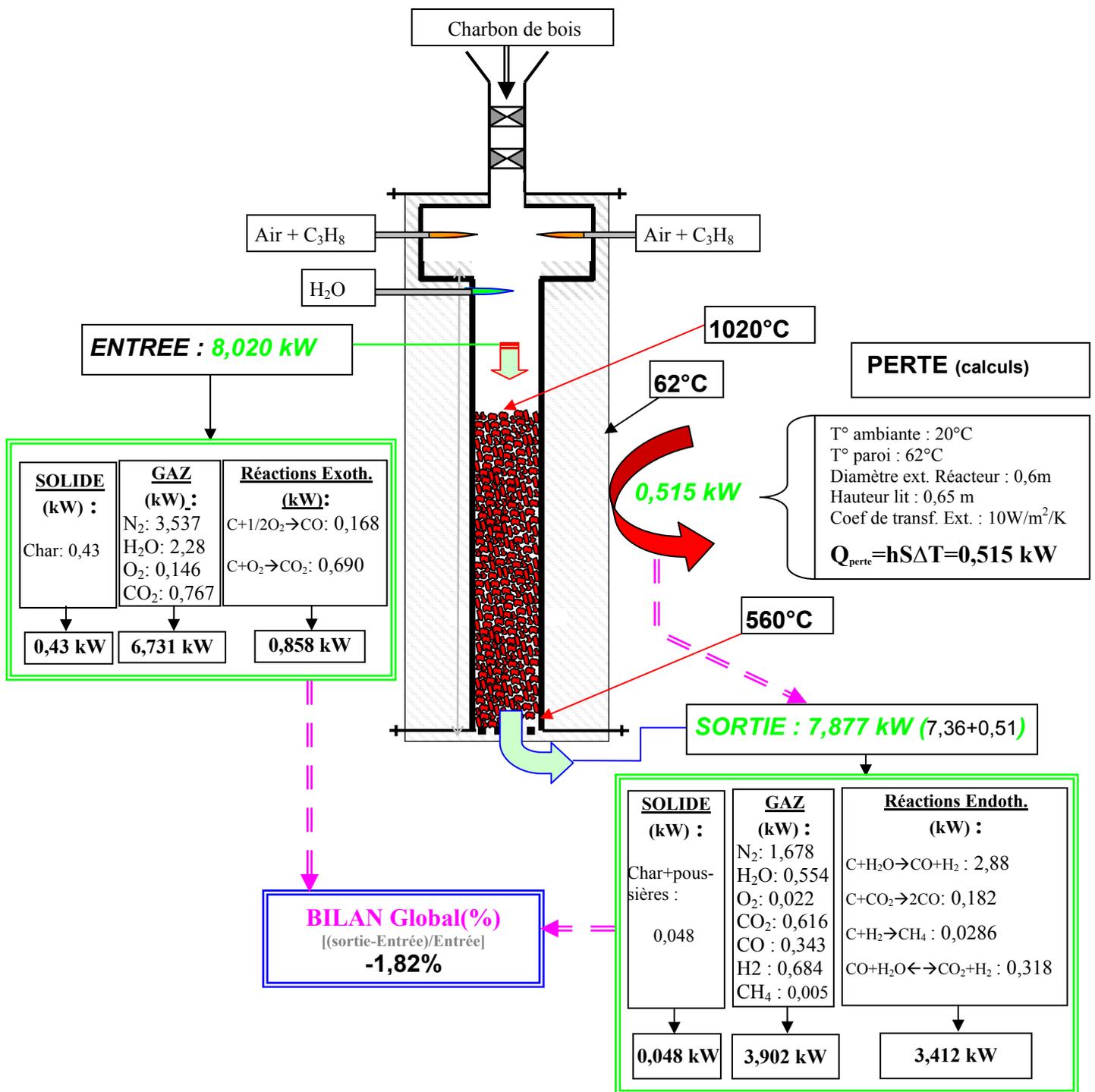


Figure 79 : Bilan énergétique du lit de gazéification

IV.5.3 Evolution des grandeurs physiques le long du réacteur

Des profils des grandeurs physiques suivantes ont été réalisés et permettent de mieux appréhender les différents phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans le réacteur :

- Température ;
- perte de charge (pression) ;
- consommation / production des réactifs / produits en régime stabilisé ;
- taux de conversion ;
- densité vrac.

Les deux derniers profils ont été réalisés en prélevant des tranches de lit après refroidissement rapide ("trempe") du réacteur en régime stabilisé.

IV.5.3.1 Profil de température

Au regard des résultats de profil de température (*Figure 80*), on peut distinguer trois zones principales :

❖ **Zone 1** : Avant la surface du lit [-10 cm et 0], on note une décroissance liée aux pertes thermiques pariétales.

❖ **Zone 2** : Le thermocouple T_4 qui sert de contrôle de niveau du lit subit de fortes fluctuations liées au caractère oscillatoire de la surface du lit autour de celui-ci. Au sein du lit, dans les 15 premiers cm du lit environ, on observe une diminution rapide de la température. Ceci est dû au caractère endothermique de la réaction de gazéification.

❖ **Zone 3** : Au-delà de 15 cm à partir de la surface du lit, la décroissance de la température est moins prononcée (le gradient longitudinal devient alors plus faible).

Ces observations ont également été faites par plusieurs auteurs dans la littérature. Certains auteurs ont observé qu'au sein d'un lit fixe de gazéification, le profil longitudinal de température du réacteur passait par un maximum situé à environ $1/5^e$ de la hauteur totale du lit avant de décroître graduellement le long du reste du lit [102, 240, 251]. Parmi ces auteurs, Di-Blasi a présenté des résultats théoriques alors que les deux autres groupes de chercheurs présentent des résultats de température obtenus indirectement par une corrélation (Eq. 137) donnant la température en fonction du taux de matières volatiles contenues dans les échantillons de tranches de lit [102, 240].

$$\log MV = 5,689 - 1,613 \log T \quad (\text{Eq. 137})$$

Mais nous ne pouvons pas envisager ce genre de corrélation dans notre cas, dans la mesure où notre étude est basée sur du charbon de bois comportant très peu de matières volatiles.

Les données expérimentales obtenues pour du charbon minéral sur des réacteurs de type Lurgi à tirage ascendant permettent à leurs auteurs de conclure que la principale zone réactive de gazéification représente $1/3$ de la hauteur du lit de 3,5 m de hauteur pour Krishnu et al, et dans les 50 premiers centimètres du lit de 2,5 m (20%) pour Hobbs et al, [102, 240].

Nous constatons donc que les résultats que nous avons obtenus par des mesures directes permettent de confirmer les prédictions théoriques où indirectes de ces différents auteurs qui se sont préoccupés des profils de température au sein d'un lit.

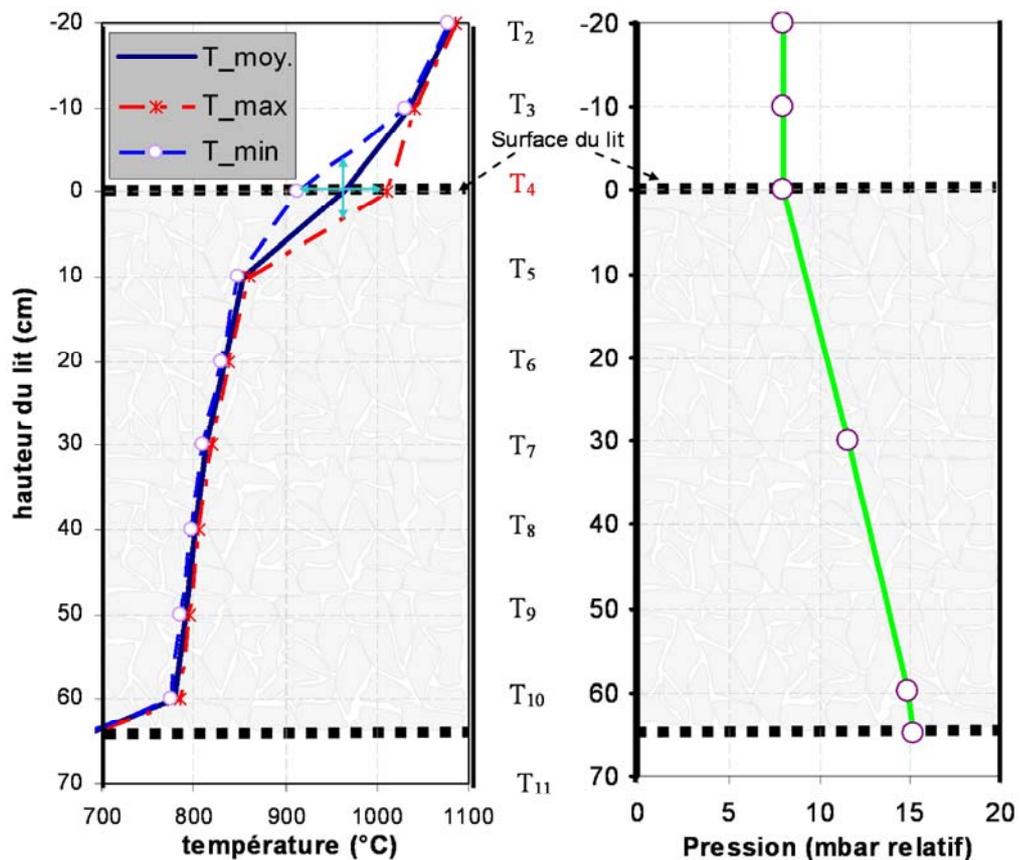


Figure 80 : Profils de température et de perte de charge dans le réacteur

IV.5.3.2 Profil des compositions des gaz

La détermination des concentrations en réactifs et produits gazeux peut permettre de localiser les zones des réactions chimiques. Nous avons réalisé des profils de concentrations des composés gazeux le long du lit. Les valeurs ont été traduites en débits molaires.

Nous remarquons (Figure 81) que l'atmosphère réactive en entrée du réacteur est composée d'O₂ (2,7%), de H₂O (30%), de CO₂ (8%) et de l'azote (59,3%).

On observe clairement la variation des composés gazeux le long du lit suivant les trois zones que nous avons définies par les profils de température :

- **Zone 1** : Elle située juste au dessus du lit, où on note une chute de la concentration de H₂O et d'O₂ tandis qu'on observe une apparition de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'une zone turbulente qui est en permanence influencée par les réactions chimiques à la surface du lit. Les conditions d'échantillonnage de gaz à cet endroit sont discutables.

- **Zone 2** : Dans les 15 premiers centimètres du lit, les concentrations de CO et H₂ augmentent considérablement, à l'inverse des concentrations de vapeur d'eau et d'oxygène. La concentration de CO₂ reste quasiment constante. C'est une zone où il y a compétition entre la

réaction exothermique de combustion et les réactions endothermiques aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. C'est donc la principale zone des réactions chimiques : 85% des gaz y sont produits.

- **Zone 3** : Dans la troisième zone (les 50 cm restant du lit, soit environ 80% de la hauteur totale), les variations des fractions molaires des gaz ne sont plus très importantes.

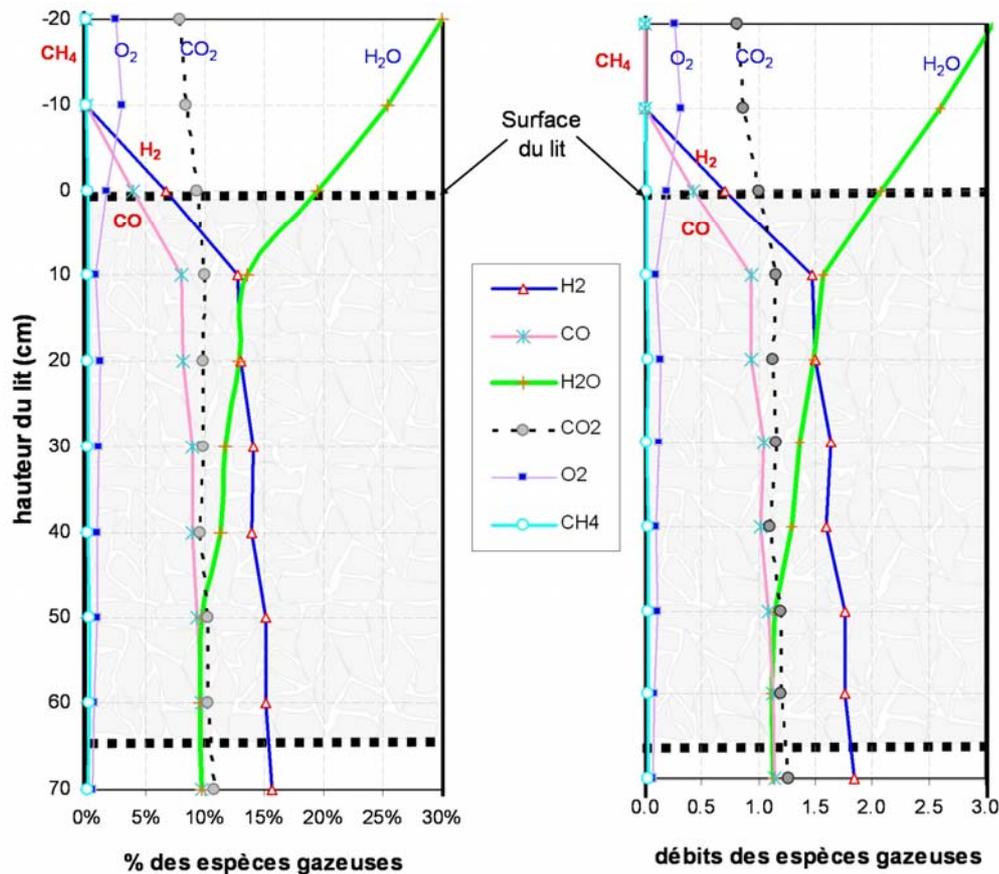


Figure 81 : Profil longitudinal de la fraction molaire et de débit molaire (mol/min) des gaz dans le réacteur (en régime stabilisé)

Le profil quasi-constant du CO_2 mérite que l'on s'y attarde. En effet, cette observation pourrait faire croire hâtivement que le CO_2 ne participe pas à la réaction. En réalité, il est en même temps consommé par certaines réactions (réaction de Boudouard) et produit par d'autres (oxydation du C et du CO, réaction de conversion déplacée au H_2O ou réaction de shift). Nous y reviendrons par la suite de façon plus explicite.

D'autre part, ces résultats nous confirment que la chute de température observée dans la zone 2 (**Figure 80**) est bien liée aux réactions chimiques de gazéification.

Comme l'indiquent plusieurs auteurs dans la littérature, les réactions homogènes jouent ici un rôle non négligeable. Il s'agit en particulier de la réaction de conversion déplacée à la vapeur d'eau ("Water Gas Shift") et de l'oxydation du monoxyde de carbone qui consomment toutes les deux du CO et produisent du CO_2 en retour. Il faut noter que ces réactions sont par ailleurs très sensibles à la température, donc plus probables à des niveaux de température élevés [13, 102, 192-194, 240, 259, 260].

IV.5.3.3 Profil du taux de conversion du char

A la fin de l'expérience, en régime stabilisé, le réacteur est refroidi rapidement par arrêt de l'alimentation en gaz réactif et en charbon, puis balayage par de l'azote. Le refroidissement dure plusieurs heures, jusqu'à atteindre la température ambiante. Le réacteur est ensuite déchargé de son contenu suivant des tranches d'épaisseurs de lit bien précises. Ces tranches de charbon issues du lit sont pesées et analysées. Nous nous intéressons particulièrement à leur taux de cendres.

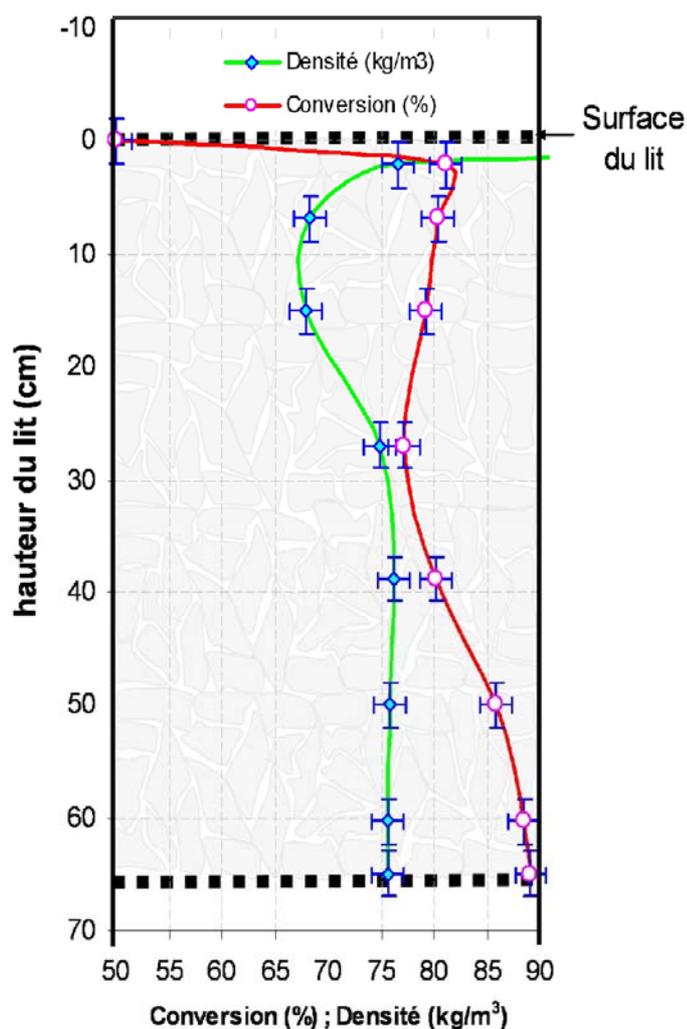


Figure 82 : Profil du taux de conversion et de densité dans le lit ($30\%H_2O$; $H_2O/C=1,5$)

Les résultats obtenus permettent de calculer suivant la méthode indirecte le taux de conversion. Nous avons ensuite déterminé la densité vrac à l'aide d'une balance et d'une éprouvette.

On peut remarquer (**Figure 82**) que dès la première tranche du lit, le charbon a un taux de conversion d'environ 80%. Ce taux de conversion évolue ensuite autour de cette valeur jusqu'à 30 cm dans le lit avant d'augmenter sensiblement pour atteindre 90%, taux de conversion final.

On notera que le charbon séjourne plus longtemps dans les zones basses du réacteur que dans les couches supérieures. Ainsi, malgré le fait que les réactions sont plus lentes dans les zones basses, une consommation du Carbone peut s'expliquer par un temps de séjour élevé.

La densité vrac quant à elle est plus importante ($\sim 150 \text{ kg.m}^{-3}$) à la surface du lit et diminue ensuite en passant par un minimum à environ 20 cm. Ensuite, elle augmente jusqu'à une valeur asymptotique d'environ 75 kg.m^{-3} . Les données expérimentales obtenues par Krishnu sur un réacteur Lurgi à tirage ascendant évoluent suivant cette même allure [240]. Cette évolution est liée à la consommation du carbone du char qui laisse une matrice plus poreuse, et par conséquent moins dense. Ce phénomène est observé malgré le tassement lié à la diminution du volume des particules.

IV.5.3.4 Profil de pression

Nous avons établi un profil de pression relative à l'aide des capteurs de pression placés respectivement dans l'atmosphère réactive au dessus du lit, à 30 cm dans le lit, à 60 cm dans le lit et à la sortie du lit. Nous avons ainsi pu constater que dans nos conditions opératoires, nous n'avons pas de perte de charge significative (*Figure 80*). En effet, entre l'entrée et la sortie du réacteur, nous avons noté une chute de pression de l'ordre de 7 mbar.

Ceci montre que même à 90% de conversion, l'accumulation des cendres n'est pas significative et ne perturbe pas la conduite du réacteur. Il se peut aussi que l'envol des cendres dans notre réacteur ne permette pas leur accumulation (et donc l'augmentation de la perte de charge) contrairement à ce qui est observé sur certains réacteurs "industriels". Dans tous les cas, nos observations ne permettent pas de mentionner une grande perte de charge. Dans la littérature, Hobbs et al, [102] rapportent à la suite de leurs travaux sur un réacteur de gazéification à lit fixe de type Wellman-Galusha, que la chute de pression mesurée est de l'ordre de 1100 Pa (11 mbar), valeur proche de celle que nous avons mesurée dans notre réacteur.

IV.5.4 Estimation du temps de séjour du char dans le réacteur

Nous avons déterminé le temps de séjour des particules de charbon dans le réacteur. Cette détermination s'est faite théoriquement et expérimentalement. Le principe de calcul est basé sur le fait que l'évolution d'une particule dans le réacteur est la conséquence de deux phénomènes :

- les réactions chimiques qui consomment le charbon et font baisser le niveau du lit par tassement ;
- les opérations de décendrage qui entraînent elles aussi la baisse de hauteur du lit.

Nous pouvons dans notre calcul suivre de façon isolée une particule depuis son entrée dans le réacteur jusqu'à la sortie, comme l'illustre la **Figure 83**.

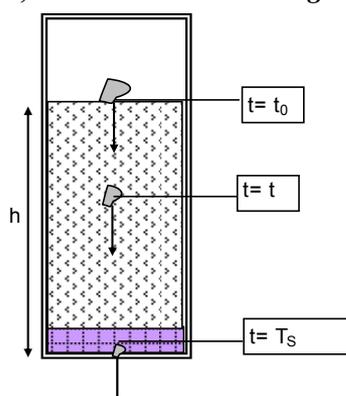


Figure 83 : Illustration de l'évolution d'une particule de char au sein du lit dans le réacteur

Dans la pratique, connaissant le débit d'alimentation et le débit de décendrage, on peut connaître le débit consommé par gazéification [249, 250]. Par ailleurs, nous supposons en première approche que la densité vrac du lit reste constante le long du réacteur. En effet, nous venons de montrer précédemment (§IV.5.3.3) que celle-ci variait en passant par un minimum dans les premières parties du lit et restait constante sur près de 70% de la hauteur du lit. La densité vrac mesurée des résidus est retenue comme valeur moyenne. Sur la base de cette hypothèse on peut donc écrire :

$$v_d = \frac{\dot{m}_{\text{résidus}}}{\rho_{\text{vrac}} S_{\text{Réacteur}}} \quad (\text{Eq. 138})$$

où v_d est la vitesse d'évolution de la particule en absence de réaction chimique, c'est-à-dire la vitesse d'évolution due au décendrage. Elle se calcule aisément à partir du débit de décendrage.

Un bilan de matière réalisé sur le lit permet de déduire la vitesse d'écoulement du solide suivant la relation :

$$v_s(z, t) = v_d + v_r(z, t) \quad (\text{Eq. 139})$$

où $v_r(z, t)$ est la vitesse d'évolution de la particule due à la réaction chimique (en absence de décendrage). Nous l'avons estimée expérimentalement par la mesure du temps de déplacement du lit en condition "batch" (sans alimentation et sans décendrage). Ainsi, la surface du lit mettait 47 minutes pour descendre de 10 cm (entre les thermocouples T_4 et T_5).

Ceci équivaut donc à une vitesse d'évolution de 2,12 mm/min due aux seules réactions chimiques. A noter que ceci constitue une estimation, qui suppose que dans les conditions "batch", on a les mêmes profils de conversion et de température que les profils en régime semi-continu (notre cas).

Connaissant les dimensions du réacteur et le débit de déchargement, nous avons finalement trouvé un temps de séjour moyen de 197 min, soit un peu plus de 3h15 min.

Dans la littérature, il existe peu de résultats concernant le calcul du temps de séjour des combustibles solides dans les réacteurs fonctionnant en régime continu. Cependant, Hobbs et al, [102] indiquent que le temps de séjour dans les réacteurs commerciaux à lit fixe (réacteur Wellman-Galusha) est de quelques heures, alors que le temps de séjour des gaz est de l'ordre de la seconde. Pour ces mêmes auteurs, le temps de séjour du solide dépend de la vitesse d'évolution du solide due aux réactions chimiques qui est généralement faible (inférieure à 0,1 mm/s). Celle-ci dépend alors de la perte de masse du char et donc de son taux de conversion. Notre estimation expérimentale de la vitesse d'évolution du lit due aux réactions chimiques (0,035 mm/s) est donc en adéquation avec les indications de Hobbs et al.

Par ailleurs, en vue d'une confirmation de nos calculs et estimations, nous avons par la suite utilisé de la laine de verre et des grains de sable comme traceur pour estimer le temps de séjour. Les grains de sable ont ainsi été enroulés dans de la laine afin d'avoir une densité proche de celle de notre charbon. Il était donc question d'introduire le traceur avec le charbon pendant l'alimentation à un moment précis et de chronométrer la durée mise par le traceur pour traverser tout le réacteur. Nous avons ainsi constaté qu'après 190 minutes, notre traceur se retrouvait en bas du réacteur (dans les résidus de déchargement). Etant donné que la période de déchargement est de 10minutes, nous pouvons donc considérer le temps de séjour mesuré par cette méthode avec une erreur de ± 10 min, soit donc **$T_s = 3h10min \pm 10min$** . Ce résultat est donc conforme au calcul que nous avons préalablement réalisé ci-dessus.

IV.5.5 Contribution des différentes réactions mises en jeu

Un bilan molaire des différents composés est fait en vue d'interpréter la contribution des différentes réactions chimiques au procédé global.

Pour réaliser ce bilan, seules les réactions listées dans le *Tableau 21* ont été prises en compte. En plus des quatre réactions hétérogènes - combustion **(a)**, vapo-gazéification **(b)**, réaction de Boudouard **(c)**, méthanation **(d)** -, la réaction homogène de shift **(e)** est également considérée. Au regard de nos conditions opératoires (faible pression), la réaction de vapo-reformage du méthane est négligée. Nous n'avons pas aussi pris en compte la réaction homogène de l'oxygène avec le monoxyde de carbone (oxydation du CO) jugée peu probable dans nos conditions opératoires.

Par la suite, un seul jeu de rapport de production /consommation des différentes espèces dans chaque réaction permet de boucler le bilan. Les débits molaires d'O₂, de H₂O et de CH₄ sont fixés à leurs différentes valeurs expérimentales tandis que les débits molaires des autres espèces impliquées sont obtenus par calcul.

Le bilan des espèces gazeuses est exprimé en moles/min consommées (-) ou produits (+). Les fractions molaires sont obtenues en minimisant l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, ce qui permet de boucler au mieux les bilans. Les résultats sont regroupés dans le *Tableau 21*.

Tableau 21 : Bilans molaires comparatifs théoriques et expérimentaux

Réactions considérées	Débits molaires des espèces gazeuses (mol/min)						Débit Solide (mol/min)
	H ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	Carbone (C)
(a) $C + O_2 \rightarrow CO_2 / CO$		-0.198		0.091	0.106		-0.198
(b) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	1.473			1.473		-1.473	-1.473
(c) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$				0.137	-0.069		-0.069
(d) $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-0.046		0.023				-0.023
(e) $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	0.456			-0.456	0.456	-0.456	
Valeurs calculées	1.893	-0.198	0.023	1.245	0.494	-1.929	-1.762
Total mesures expérimentales	1.883	-0.198	0.023	1.152	0.461	-1.929	-1.878
Bilan (Exp.-Théorie)	-1.5%	-	-	-7.8%	-6.8%	-	+6.3%

Il ressort de ce bilan que dans nos conditions opératoires, la réaction de shift (réaction de conversion déplacée à la vapeur d'eau et monoxyde de carbone) est une réaction importante. De plus, l'ensemble des réactions considérées permet de décrire de manière satisfaisante les différents phénomènes ayant lieu dans le réacteur.

Les principales conclusions que nous pouvons tirer sont :

- ☞ Le char est consommé à hauteur de :
 - 11% par la réaction de combustion,
 - 83,5% par la vapo-gazéification,
 - 4% par la réaction de Boudouard,
 - 1,5% par la réaction de méthanation.

Mermoud [2] avait déjà annoncé que la part de char oxydée par la réaction de combustion dans une atmosphère réactive à 2,5% d'oxygène était de 11%, mais n'avait pas pu estimer la contribution des autres réactions. La contribution de la réaction de gazéification au CO₂ est faible ; ceci est justifié par sa faible cinétique devant celle de la combustion ou de la vapo-gazéification (voir **Tableau 21**). La réaction de méthanation (ou hydro-gazéification) est négligeable dans nos conditions opératoires puisqu'elle ne consomme que 1,5% de char.

☞ Près de 26% du CO est converti en hydrogène par la réaction de shift dans nos conditions. Ce monoxyde de carbone est produit par la vapo-gazéification (86%), par la réaction de Boudouard (8%) et par la combustion (6%).

☞ La réaction de shift utilise 23% de la vapeur d'eau consommée dans tout le procédé convertissant ainsi près de 26% de CO en H₂. Cette réaction produit en outre 24% de l'hydrogène généré par tout le procédé.

Liinanki et al, [261] en travaillant sur la production du méthane par gazéification ont observé que seulement 10% du CO était converti en H₂ par la réaction de shift à 1300°C. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec les conclusions de plusieurs auteurs qui estiment que dans les conditions de haute température (conditions proches de celles de l'équilibre thermodynamique), c'est la réaction de shift qui détermine la production des gaz et en occurrence celle de l'hydrogène [192-194, 260, 262].

☞ La vapo-gazéification produit 86% du CO et plus de 76% de l'hydrogène.

☞ La réaction de Boudouard est la seule qui consomme le CO₂ (8,5% du CO₂ initial), convertissant ainsi 4% de carbone pour produire 8% du CO généré par le procédé.

☞ La combustion est la seule réaction consommant de l'oxygène, produisant ainsi 5,3% de CO et 19% de CO₂.

☞ Enfin, la plus grande incertitude obtenue dans l'estimation des contributions des réactions est de moins de 8% (débit molaire de CO). Elle peut être justifiée par la non prise en compte de certaines réactions homogènes telles que le craquage des goudrons, d'autres réactions de formation et de craquage du méthane [263] et la formation des suies en phase gazeuse.

Ces résultats sont illustrés sur la **Figure 84**.

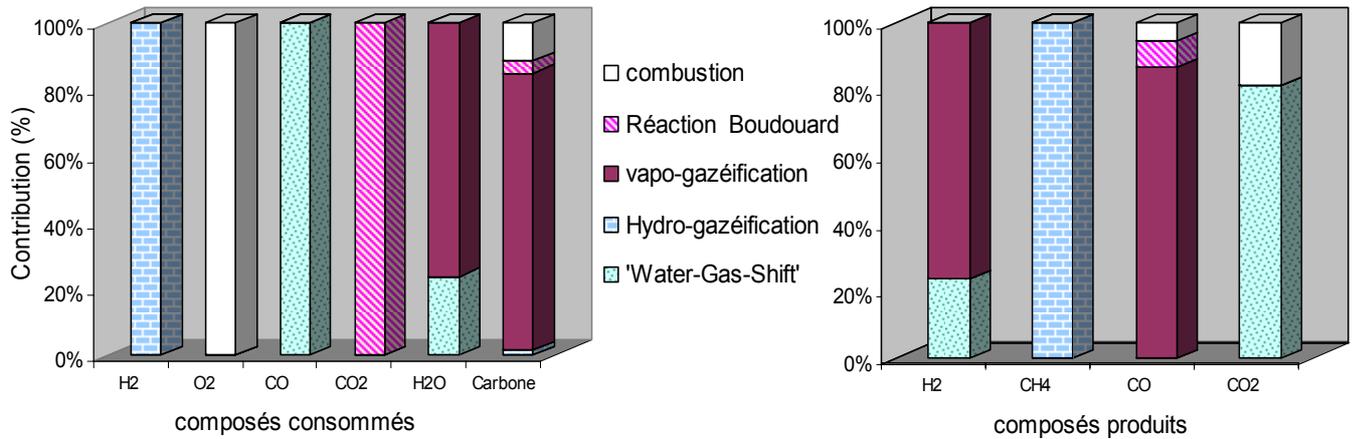


Figure 84 : Contribution des différentes réactions mises en jeu dans la consommation des réactifs (A) et la génération des produits gazeux (B)

Sur le plan énergétique, le bilan effectué (cf **Figure 79**) nous amène aux conclusions ci-dessous :

- ☞ L'énergie entrante (8,02 kW) dans le système provient à :
 - 66,1% des brûleurs ;
 - 17,8% du générateur de vapeur ;
 - 10,7% de la combustion partielle du char ;
 - 5,4% par la chaleur spécifique du charbon.

- ☞ L'énergie consommée par les réactions chimiques (3,41 kW) est due à :
 - 84,6% à la réaction de vapo-gazéification ;
 - 9,3% à la réaction de Shift ;
 - 5,3% à la réaction de Boudouard ;
 - 0,8% à la méthanation.

L'énergie récupérée sous forme de chaleur spécifique des différents composés à la sortie du réacteur est de 3,95 kW, soit 49,3% de l'énergie entrante ; les pertes thermiques aux parois du réacteur (0,515kW) représentent quant à elles 6,4% de l'énergie entrante.

La réaction de vapo-gazéification est la plus énergétivore tandis que, la réaction de shift consomme très peu d'énergie, malgré sa grande contribution à la production du gaz de synthèse. En effet, cette dernière réaction contribue à 24% à la production d'hydrogène du procédé et ne consomme que 9,3% de l'énergie dépensée par l'ensemble des réactions chimiques mises en jeu.

IV.6 RESULTATS EXPERIMENTAUX : VARIATION DES PARAMETRES

Nous proposons ici d'étudier l'influence de la concentration de vapeur d'eau et du ratio réactif / carbone (H_2O/C) sur la production de gaz de synthèse.

Le paramètre H_2O/C est important parce qu'il définit la quantité de vapeur d'eau disponible (en excès ou en défaut) par rapport à la quantité de carbone. Ce paramètre est couramment utilisé dans la littérature pour analyser les performances thermochimiques des réacteurs de gazéification ainsi que pour optimiser la production d'hydrogène [13, 133, 193, 194, 249, 250, 253, 257, 260, 262, 264-266].

Nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur le taux de conversion et la production du gaz de synthèse.

IV.6.1 La concentration de vapeur d'eau

L'influence de la concentration de vapeur d'eau a été étudiée en réalisant deux expériences à 13% et à 30% de H_2O dans l'atmosphère réactive (*Figure 85*). La valeur 13% de concentration est imposée par la limite minimale des brûleurs alors que celle de 30% est couramment utilisée dans les procédés. Les autres paramètres étaient maintenus constants (22,5 g/min de débit de char, 3% O_2 et 8% CO_2).

Le taux de conversion du char (non représenté sur la figure) augmente avec la concentration en H_2O , en passant de 85% à 100% lorsque la concentration de H_2O passe de 13% à 30%. Ceci est le résultat du défaut de vapeur d'eau (vis-à-vis de la réaction) pour des faibles concentrations de ce réactif.

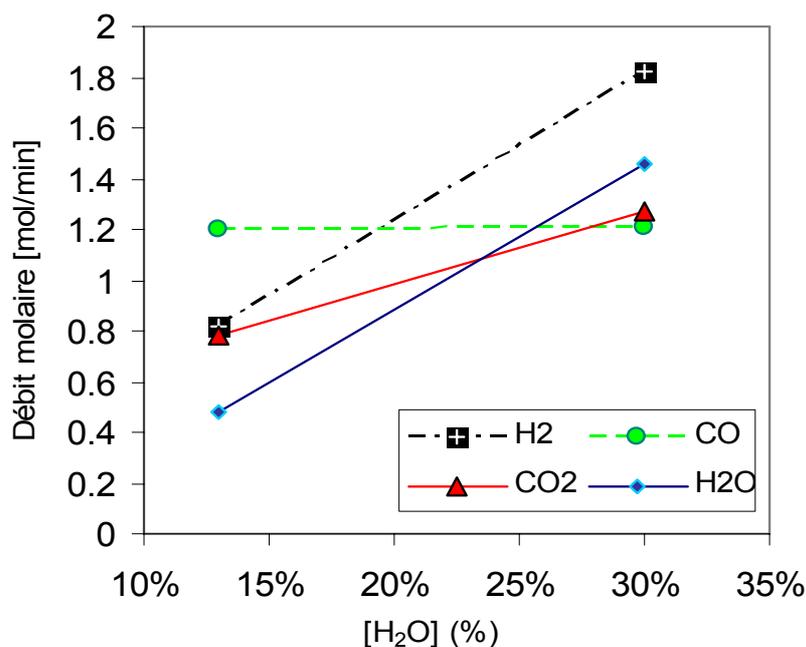


Figure 85 : Influence de la concentration de vapeur d'eau sur les débits molaires des espèces gazeuses

Comme le montre la **Figure 85**, l'augmentation de la concentration en vapeur d'eau a pour effet d'augmenter la production de H₂ de plus de 135%. Par contre, il n'y a pas d'effet sur la production de CO, tandis qu'une augmentation de CO₂ est mesurée. Ceci s'explique par l'influence significative de la réaction de Shift qui consomme le CO formé au profit de la production de H₂ et CO₂.

Par ailleurs, l'augmentation de H₂ ne se traduit pas par une augmentation du PCI du mélange gazeux ; on observe même une légère baisse qui passe de 8,5MJ/Nm³ à 8,1MJ/Nm³ (sur gaz sec) lorsque l'on augmente la concentration de H₂O. Cette légère baisse du PCI avec l'augmentation de la concentration de vapeur d'eau, est la conséquence de l'accroissement de la teneur en CO₂ dans les gaz ; le CO₂ a ainsi un effet de dilution du gaz produit. De plus, la réaction de shift favorise la production de H₂ au détriment du CO dont le pouvoir calorifique est plus élevé. Nous pouvons conclure qu'il n'est pas avantageux d'augmenter les concentrations de vapeur d'eau si l'objectif est la production d'un gaz à PCI élevé.

IV.6.2 Ratio vapeur/carbone (H_2O/C)

L'influence du rapport H_2O/C sur la production des gaz et sur le taux de conversion a été étudiée. Nous avons fait varier ce rapport de 1 à 3 en modifiant seulement le débit de char (de 35 à 13,9 g/min). Les autres paramètres opératoires étaient maintenus constants dans les conditions de référence (30% H_2O , 3% O_2 , 8% CO_2).

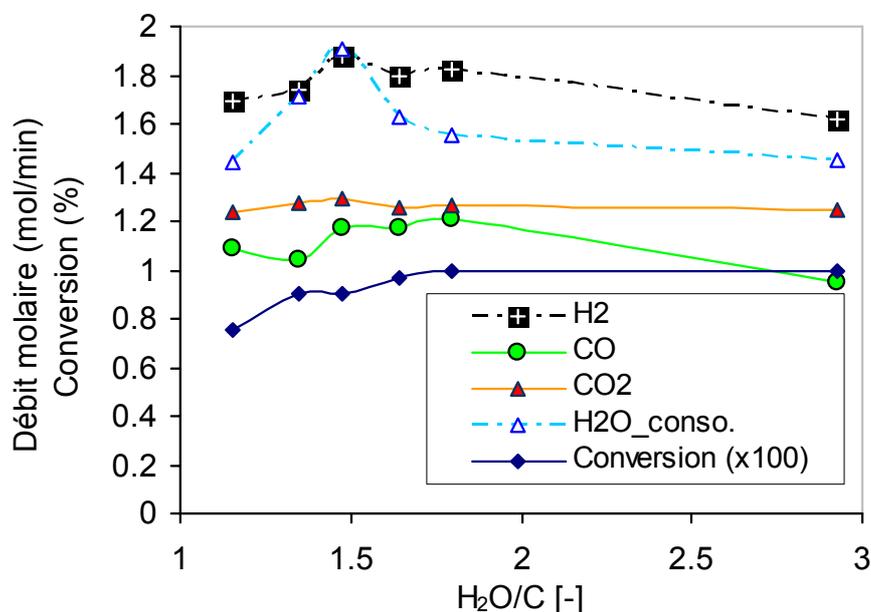


Figure 86 : Influence du ratio vapeur d'eau-carbone (H_2O/C) sur la production des gaz à 30% de H_2O

On observe que la conversion du charbon est plus importante pour les faibles débits (H_2O/C élevé) que pour des débits plus élevés (H_2O/C faible) (Figure 86). En effet, aux faibles débits, le temps de séjour du solide dans le réacteur est plus élevé et il y a suffisamment de H_2O pour consommer le char.

La consommation de la vapeur présente un maximum pour ratio H_2O/C de 1,5. Cette consommation maximale de vapeur d'eau ne correspond pas à la conversion maximale du char (Figure 86). Ceci confirme qu'il existe une réaction autre que la vapo-gazéification qui consomme la vapeur d'eau et produit de l'hydrogène : c'est la réaction de shift. Cette contribution de la réaction de shift sur l'augmentation de la production de l'hydrogène a été observée par plusieurs auteurs dans la littérature [13, 193, 257, 265, 266].

La production de H_2 (Figure 86) présente donc un maximum pour $H_2O/C \approx 1,5$. Les expériences menées ne nous permettent pas d'expliquer clairement la raison de ce maximum mais de nombreux auteurs ont fait un constat analogue et l'ont attribué aux conditions d'équilibre thermodynamique de la réaction de shift [11, 13, 192, 256, 257]. Mahishi [13] propose une valeur 2 alors que d'autres auteurs situent ce maximum entre 1 et 1,35 [11, 192, 257]. Ce maximum est davantage présenté comme un optimum vis-à-vis du rendement énergétique du procédé dans la mesure où un compromis est nécessaire entre production d' H_2 et production de H_2O dans le bilan énergétique global du procédé.

CONCLUSION

Nous avons pour objectif principal dans ce chapitre de réaliser une étude expérimentale de la gazéification du charbon de bois à l'échelle d'un lit fixe *continu*. A cet effet, un réacteur baptisé "CFiBR" fonctionnant sur la base d'un lit fixe continu et fortement instrumenté a été mis au point. Cette mise au point s'est faite à travers plusieurs centaines d'heures de fonctionnement, en vue d'atteindre un régime permanent avec un taux de conversion du charbon suffisamment élevé. Un régime de fonctionnement avec un taux de conversion de plus de 90% en régime permanent a été choisi comme régime de référence. Les données collectées dans ces conditions nous ont permis d'analyser et interpréter les phénomènes ayant lieu au sein du lit de charbon au cours de la gazéification. Par la suite, les paramètres caractéristiques tels que la concentration de l'atmosphère réactive en vapeur d'eau, ainsi que le ratio H_2O/C ont été étudiés afin de voir comment ceux-ci influencent la production et de la composition des gaz.

Dans les conditions de référence, nous avons montré comment contrôler le régime de fonctionnement et le niveau de lit à l'aide de la mesure des températures et du suivi du débit de décentrage. Nous avons réalisé et présenté d'une part l'évolution dans le temps de la température, du taux de conversion, de la composition des gaz produits, du débit de décentrage, et d'autre part les profils axiaux de température, du taux de conversion du char, de la composition des gaz ainsi que de la pression. Ces profils nous ont montré l'existence à travers le lit de charbon des gradients de température, de consommation et production de la matière ainsi que de la perte de charge. Cette approche est somme toute originale au regard du grand nombre de paramètres étudiés en même temps. Nous avons constaté que la plupart des réactions chimiques avaient lieu dans les 15 premiers centimètres de lit, confirmant ainsi les observations faites par plusieurs auteurs sur des installations similaires. En l'occurrence, le long du réacteur, trois zones principales ont été identifiées (du haut vers le bas) :

- ☞ Une première zone située juste au dessus du lit (~5cm d'épaisseur) où ont lieu les réactions hétérogènes et homogènes à la surface du lit ainsi que les phénomènes de transport externes de chaleur et de matière.
- ☞ Une seconde zone d'environ 15 cm d'épaisseur de lit (~20% de la hauteur totale du lit) où a lieu l'essentiel des réactions chimiques. Dans cette zone, on observe que 75% de l'énergie est consommée pendant qu'environ 85% (de la fraction finale) des gaz sont globalement produits ou consommés. Parallèlement, le charbon est déjà converti à 80%, ce qui représente ainsi 89% de sa conversion finale.
- ☞ La troisième et dernière zone est constituée des 50 cm suivants du lit. Ici, les réactions chimiques en phase homogène (réaction de Shift, oxydation du CO , craquage/reformage du CH_4 et des goudrons) et en phase hétérogène (vapo-gazéification, combustion du char, réaction de Boudouard, méthanation,

craquage/reformage de CH₄ et des goudrons) ne constituent plus l'essentiel des phénomènes et seuls restent prépondérants les phénomènes de transferts de chaleur et de matière à travers le milieu poreux que constitue le lit de charbon.

La réalisation des bilans massiques avec satisfaction nous a permis de nous rendre compte de l'importance de la réaction de shift, de la réaction de vapo-gazéification et de celle de combustion dans nos conditions opératoires. La réaction de shift détermine en effet la production des gaz (31% de la production d'hydrogène dans les conditions de référence) tandis que la vapo-gazéification et la réaction de combustion sont responsables de la conversion du charbon (83% et 11% respectivement). La réaction de Boudouard est à l'origine de la consommation de charbon à hauteur de 4% uniquement. La vapeur d'eau est consommée par la réaction de shift (23%) et la vapo-gazéification (77%) tandis que l'oxygène est presque entièrement consommé par la combustion.

Par la suite, une étude paramétrique a été réalisée afin de comprendre les sources de production et consommation des composés et d'apporter une contribution à l'optimisation de la production d'hydrogène. Nous avons ainsi fait varier le ratio molaire entre la vapeur d'eau et le carbone du charbon H₂O/C. En relation avec la littérature, cette analyse nous a permis de confirmer d'une part l'importance de la réaction de Shift, et d'autre part l'existence d'un optimum de production d'hydrogène pour un ratio H₂O/C proche de 1,5.

Au final, nous pouvons dire que nous disposons désormais de résultats et données importantes nous permettant d'interpréter les différents phénomènes mis en jeu au cours de la gazéification en lit fixe continu. Plusieurs analyses et interprétations ont été faites en vue de la compréhension de la contribution des différentes réactions chimiques intervenant dans le procédé. Ces données devraient permettre de valider le modèle numérique de lit en cours de développement, qui à terme, constituera une contribution efficace à la conception, au dimensionnement et au développement des réacteurs de gazéification.

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux s'inscrivent dans un projet de recherche ambitieux qui vise à développer un modèle numérique d'aide à la conception de nouveaux réacteurs de gazéification de biomasse à lit fixe étagé. L'objectif de cette thèse était d'améliorer la compréhension d'une étape essentielle de ce procédé : la gazéification du charbon.

Ainsi, les résultats présentés fournissent des informations nécessaires à l'élaboration du modèle numérique de lit et en particulier :

- les réactivités intrinsèques des réactions mises en jeu ;
- l'identification des zones réactionnelles au sein du lit ;
- l'estimation de l'influence de chaque réaction sur la conversion du carbone, la production du gaz de synthèse et la consommation d'énergie.

Le premier point a été atteint à partir d'une étude expérimentale et numérique à l'échelle de la particule isolée. Des avancées significatives ont été réalisées pour les deux points suivants, grâce à l'étude expérimentale menée à l'échelle du lit fixe continu. Les conclusions de chacune de ces études sont détaillées ci-dessous.

Les expériences de gazéification de particules isolées de charbon de plaquettes forestières montrent que :

- l'épaisseur de la particule est la dimension caractéristique ; lorsque cette grandeur est inférieure à 2,5 mm, la gazéification se produit en régime chimique ;
- la réaction de gazéification est 3 fois plus rapide en présence de H₂O seule qu'elle ne l'est avec du CO₂ seul, dans nos conditions opératoires (T=900°C ; [H₂O]=[CO₂]=20%) ;
- dans une atmosphère mixte, il n'y a pas d'effet inhibiteur du CO₂ sur la gazéification à la H₂O. Mais au contraire, il y a "accélération" de la vitesse de gazéification dans le cas du mélange, comparé aux cas de chacun des deux gaz H₂O et CO₂ pris séparément ;
- l'étude paramétrique complète constitue une base de données précieuse ; elle a permis, par confrontation au modèle numérique, de déterminer les constantes cinétiques intrinsèques pour chaque gaz.

Le modèle numérique a été modifié de manière à prendre en compte les éléments suivants :

- la non sphéricité des particules ; les paramètres de transferts thermiques et massiques ont été modifiés en conséquence ;
- des nouvelles cinétiques des réactions hétérogènes intégrant la notion de "*fonction de surface*" ;

- les fonctions de surface spécifiques à chaque réactif ; celles-ci ont été calculées et permettent de prendre en compte l'évolution de la réactivité pendant la conversion ;
- la gazéification en atmosphère mixte (CO_2 et H_2O).

L'exploitation du modèle numérique a permis de montrer que les phénomènes de transferts externes et internes de réactifs limitent le processus de gazéification.

En ce qui concerne l'étude expérimentale à l'échelle du lit, des améliorations importantes ont été apportées au Réacteur à Lit Fixe Continu (RLFiC) du CIRAD. Un générateur/surchauffeur de vapeur d'eau a été installé. Par ailleurs, l'instrumentation a été améliorée afin de permettre le prélèvement de gaz et les mesures de la pression tous les 10 cm le long du lit, en même temps que les prises de température.

Une caractérisation complète du lit a été réalisée. Nous avons mesuré le long du lit :

- des profils de température ;
- des profils de concentration des espèces gazeuses ;
- des profils de pression totale ;
- des profils du taux de conversion du charbon ;
- des profils de la densité vrac du solide.

Une conversion du charbon supérieure à 95% a pu être atteinte dans les conditions opératoires : 25g/min de débit de char, 30% H_2O ; 2,7% O_2 ; 8% CO_2 ; $T \approx 1020^\circ\text{C}$.

Nous avons montré à partir des bilans de matière et d'énergie que 85% de la conversion du carbone et de la production du gaz de synthèse se produisait dans les 15 premiers centimètres du lit, soit 20% seulement de la hauteur totale du lit.

Les données collectées nous ont permis ensuite d'évaluer la contribution des différentes réactions à la production du gaz de synthèse, ainsi que la consommation des réactifs gazeux (H_2O , O_2 , CO_2 , CO) et du char. L'importance de la réaction de shift a été mise en évidence dans nos conditions opératoires. Les principaux résultats sont :

- **le carbone** est consommé à 83,5% par la vapo-gazéification, à 11% par la combustion, à 4% par la réaction de Boudouard et à 1,5 % par la méthanation ;
- **l'hydrogène** produit provient à 76% de la vapo-gazéification et 24% de la réaction de shift ;
- **le monoxyde de carbone** est produit à 86% par la vapo-gazéification, à 8% par la réaction de Boudouard et à 6% par la combustion.

Sur le plan énergétique, nous avons montré que :

- l'énergie consommée par la gazéification provient à 66,1% des brûleurs, 17,8% du générateur de vapeur, 10,7% de la combustion partielle du char et 5,4% de la chaleur spécifique du charbon.
- l'énergie consommée par les réactions chimiques est due pour 84,6% à la réaction de vapo-gazéification, pour 9,3% à la réaction de shift, pour 5,3% à la réaction de Boudouard et pour 0,8% à la méthanation.

Par ailleurs, nous avons montré que, dans nos conditions opératoires, un rapport H_2O/C de 1,5 permettait d'optimiser la production d'hydrogène ; au-delà de cette valeur, l'ajout de vapeur d'eau n'améliore pas la quantité d'hydrogène produite.

La prochaine étape de ce projet sera l'élaboration d'un modèle de réacteur du lit fixe continu. Les travaux présentés dans ce mémoire permettront de réaliser des simplifications nécessaires et de proposer des hypothèses pertinentes. Les résultats expérimentaux dans les différentes conditions de fonctionnement permettront la validation du modèle de lit.

La caractérisation du lit pourra être complétée par des mesures des profils radiaux. Une étude spécifique du comportement des goudrons à travers le lit fixe de charbon sera menée. Elle visera à optimiser la qualité du gaz en sortie de réacteur, qui constitue un verrou majeur au développement industriel des technologies de gazéification.

Par la suite, l'étude du comportement mécanique du lit est nécessaire ; ceci concerne l'étude des phénomènes de fragmentation, fracturation, tassement du lit, passages préférentiels et pertes de charge dans le lit.

Et enfin la méthodologie développée pourra être appliquée à d'autres types de biomasse tels que résidus agricoles ou déchets.

NOMENCLATURE

A	teneur ou taux de cendres	$\%_{\text{mas}}$
A_i	facteur de fréquence	s^{-1}
c_j	concentration de l'espèce j	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
C_t	concentration totale des sites actifs	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_X, C(X)$	sites actif adsorbé par l'espèce X	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$C_f^{(i)}, C_f^{(0)}$	concentration initiale des sites actifs	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
CF	taux de carbone fixe	$\%_{\text{mas}}$
C_j	fraction massique de l'espèce j	$\%_{\text{mas}}$
C_{P_j}	capacité calorifique massique de l'espèce j	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
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	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
\mathbf{D}_j^*	diffusivité effective de l'espèce j (tenseur)	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E_i	énergie d'activation	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
h	coefficient d'échange convectif de chaleur	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
H	taux d'humidité	$\%_{\text{mas}}$
ΔH_j	enthalpie d'adsorption de l'espèce j	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
J_j	densité de flux de l'espèce j	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{eq}	constante d'équilibre	s^{-1}
k_i	paramètre ou coefficient cinétique	s^{-1}
k_{int}	réactivité intrinsèque	s^{-1}
ks_{int}	réactivité intrinsèque relative à la surface réactive	$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
m	masse	kg
MV	indice de matières volatiles	$\%_{\text{mas}}$
M_j	masse molaire de l'espèce j	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	ordre de la réaction	
N	nombre d'espèces	
Nu	nombre de Nusselt	
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_i	enthalpie de la réaction i	$J.mol^{-1}$
r	position radiale	m
r_i	cinétique de la réaction i	s^{-1}
r_p	rayon de la particule	m
r_{s1}	réactivité intrinsèque relative à la surface réactive (réaction 1)	$s^{-1}.m^{-2}$
R	constante des gaz parfaits $R = 8,31J.K^{-1}.mol^{-1}$	
R_{char}	terme de réaction	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	
R_j	terme de réaction de l'espèce j	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
S	surface	m^2
Sc	nombre de Schmidt	
Sh	nombre de Sherwood	
S_r	surface réactive	m^2
t	temps	s
T	température	K
v_{gaz}	vitesse des gaz autour de la particule	$m.s^{-1}$
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_X	Taux de recouvrement des sites actifs par l'espèce X	$\%$
ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
σ	constante de Stefan-Boltzmann : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
τ	tortuosité	-
ψ	paramètre structurel, sphéricité	-

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	Continuous Fixed Bed Reactor
décehd.	décehdage
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (goudron)
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
ppm	parties par million (1ppm= 10^{-4} % molaire)
RLFiC	Réacteur à Lit Fixe Continu
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	Temperature-Programmed Desorption
1-D	à une dimension

REFERERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - EIA, E.I.A.-. (2008): "*International Energy Outlook 2008*", in *Secondary "International Energy Outlook 2008"*. Official Energy Statistics from U.S. Government: Washington DC (USA). p. 260 pages.
- [2] - Mermoud, F. (2006): "*Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau: de la particule isolée au lit fixe continu*". **Thèse de Doctorat**, Institut Polytechnique de Toulouse; p. 221 + annexes; Toulouse (France)
- [3] - Saxena, R.C., D.K. Adhikari and H.B. Goyal, (2007): "*Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review*". **Renewable and Sustainable Energy Reviews. In Press, Corrected Proof.**
- [4] - Bridgwater, A.V., (2003): "*Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*". **Chemical Engineering Journal. 91(2-3):** p. 87-102.
- [5] - FAO, (2007): "*Situation des Forêts du Monde 2007*", in *Secondary "Situation des Forêts du Monde 2007"*. FAO - Sous-Division des politiques et de l'appui en matière de publications électroniques - Division de la communication: Rome. p. 143.
- [6] - Guille, T., (2007): "*Evaluation du Potentiel des Résidus Agricoles pour Valorisation Energétique*", in *Secondary "Evaluation du Potentiel des Résidus Agricoles pour Valorisation Energétique"*. Montpellier SupAgro et CIRAD: Montpellier (France). p. 87 pages.
- [7] - Tagutchou, J.P. (2001): "*Electrification rurale et motorisation villageoise à partir de la biomasse dans les centres isolés sous forêt : Cas de la Province du Centre*". **Mémoire de DEA (Master of Science)**, Université de Yaoundé 1; p. 80 pages + annexes; Yaoundé (Cameroun)
- [8] - Ibañez, F.E. (2002): "*Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*". **PhD thesis**, Université de Neuchâtel; p. 147 pages; Neuchâtel (Suisse)
- [9] - Di Blasi, C., V. Tanzi and M. Lanzetta, (1997): "*A study on the production of agricultural residues in Italy*". **Biomass and Bioenergy. 12(5):** p. 321-331.
- [10] - Couhert, C. (2007): "*Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés. Production de gaz de synthèse*". **These de Doctorat**, Ecole des Mines de Paris; p.; Albi
- [11] - Wang, Y. and C.M. Kinoshita, (1993): "*Kinetic model of biomass gasification*". **Solar Energy. 51(1):** p. 19-25.
- [12] - Reed, T.B. and A. Das, (1988): "*Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*". United States. p. Pages: 140.
- [13] - Mahishi, M.R. and D.Y. Goswami, (2007): "*Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production*". **International Journal of Hydrogen Energy. 32(16):** p. 3831-3840.
- [14] - Vamvuka, D., E.T. Woodburn and P.R. Senior, (1995): "*Modelling of an entrained flow coal gasifier. 1. Development of the model and general predictions*". **Fuel. 74(10):** p. 1452-1460.
- [15] - Di Blasi, C., (2000): "*Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers*". **Chemical Engineering Science. 55(15):** p. 2931-2944.
- [16] - Gerun, L. (2007): "*Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification*". **Thèse de Doctorat**, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes; p. 239; Nantes (France)
- [17] - Sales, C. (1984): "*Contribution à l'analyse des contraintes de séchage dans le bois*". **thèse de Doctorat**, Institut National Polytechnique de Lorraine; C360-SAL; p.; Nancy

- [18] - Bryden, K.M. and M.J. Hagge, (2003): "*Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle**". **Fuel**. **82**(13): p. 1633-1644.
- [19] - Lu, H., J. Scott, K. Echols, P. Foster, B. Ripa, R. Farr and L.L. Baxter. (2004): "*Effects of Particle Shape and size on biomass & Black Liquor Reactivity*". in *Proceedings of Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. 2004, Victoria BC, CANADA. p.
- [20] - Bowersox, T.W., P.R. Blankenhorn and W.K. Murphey, (1978): "*Heat of combustion, ash content, nutrient content, and chemical content of Populus hybrids*". **Wood Sci. ; Vol/Issue: 11:4**. **11**(4): OSTI ID: 5113178; p. Pages: 257-262.
- [21] - Ragland, K.W., D.J. Aerts and A.J. Baker, (1991): "*Properties of wood for combustion analysis*". **Bioresource Technology**. **37**(2): p. 161-168.
- [22] - Di Blasi, C. and M. Lanzetta, (1997): "*Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere*". **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; PYROLYSIS '96**. **40-41**: p. 287-303.
- [23] - Broust, F. (2003): "*Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse*".**Thèse de Doctorat**, Institut National Polytechnique de Lorraine; p.; Nancy
- [24] - Gronli, M.G., G. Varhegyi and C. Di Blasi, (2002): "*Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **41**(17): p. 4201-4208.
- [25] - Rousset, P. (2004): "*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; p. 203; Nancy
- [26] - Antal, M.J., S.G. Allen, D. Schulman, X. Xu and R.J. Divilio, (2000): "*Biomass Gasification in Supercritical Water*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **39**(11): p. 4040-4053.
- [27] - Antal, M.J.J. and G. Varhegyi, (1995): "*Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **34**(3): p. 703-717.
- [28] - Janse, A.M.C., R.W.J. Westerhout and W. Prins, (2000): "*Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle*". **Chemical Engineering and Processing**.
- [29] - Baumlin, S., F. Broust, F. Bazer-Bachi, T. Bourdeaux, O. Herbinet, F. Toutie Ndiaye, M. Ferrer and J. Lede, (2006): "*Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis*". **International Journal of Hydrogen Energy**. **31**(15): p. 2179-2192.
- [30] - Lédé, J., H.Z. Li, J. Villermaux and H. Martin, (1987): "*Fusion-like behaviour of wood pyrolysis*". **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. **10**(4): p. 291-308.
- [31] - Lédé, J., F. Blanchard and O. Boutin, (2002): "*Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions*". **Fuel**. **81**(10): p. 1269-1279.
- [32] - Lédé, J., J.P. Diebold, G.V.C. Peacocke and J. Piskorz, (1997): "*The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials*", in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors. Blackie Academic & Professional. p. 27-42.
- [33] - Hemati, M. (1984): "*Etude de la pyrolyse et de la gazeification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidisé de catalyseur*".**Ph.D. thesis**, Institut National Polytechnique de Toulouse; 350; p.; Toulouse (France)
- [34] - Di Blasi, C., (2008): "*Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*". **Progress in Energy and Combustion Science**. **34**(1): p. 47-90.
- [35] - McKendry, P., (2002): "*Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*". **Bioresource Technology**. **83**(1): p. 55-63.
- [36] - Beenackers, A.A.C.M., (1999): "*Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies*". **Renewable Energy**. **16**: p. 1180-1186.

- [37] - Henriksen, U., J. Ahrenfeldt, T.K. Jensen, B. Gøbel, J.D. Bentzen, C. Hindsgaul and L.H. Sørensen, (2006): "*The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier*". **Energy; ECOS 2003**. **31**(10-11): p. 1542-1553.
- [38] - Golfier, F., F. Mermoud, S. Salvador, J.L. Dirion and L. Van de Steene. (2004): "*Modeling of char gasification at particle scale: how to select the best assumptions in the scope of fixed bed modeling*". in *2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. May 10-14, 2004, Rome, Italy. p.
- [39] - Scacchi, G., M. Bouchy, J.-F. Foucaut and O. Zahraa, (1996): "*Cinétique et Catalyse*". Lavoisier, Edition TEC & DOC (Techniques et Documentations) ed. Lavoisier, Edition TEC & DOC (Techniques et Documentations); Paris, Londres, New York.
- [40] - Wicke, E. (1955): "*Contributions to the combustion mechanism of carbon*". in *Fifth Symposium (International) on Combustion, 1955*, p.245-252. 1955. p. 245-252
- [41] - Van de Steene, L. (1999): "*Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : Application à un charbon*". **Thèse de doctorat**, Institut National Polytechnique de Toulouse; p.; Albi
- [42] - Stanmore, B.R., (1991): "*Modeling the combustion behavior of petroleum coke*". **Combustion and Flame**. **83**(3-4): p. 221-227.
- [43] - Stanmore, B.R. and S.P. Visona, (1998): "*The contribution to char burnout from gasification by H₂O and CO₂ during pulverized-coal flame combustion*". **Combustion & Flame**.
- [44] - Walker, P.L.J., F.J. Rusinko and L.G. Austin, (1959): "*Gas reactions of carbon*", in *Advances in Catalysis*: New York and London. p. 133-221.
- [45] - Zeng, D. (2005): "*Effects of Pressure on coal pyrolysis at high heating rates and char combustion*". **PhD Thesis**, Brigham Young University - Hawaii; p. 244; Hawaii (USA)
- [46] - Gomez-Barea, A., P. Ollero and R. Arjona, (2005): "*Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects*". **Fuel**. **84**(12-13): p. 1695-1704.
- [47] - Gomez-Barea, A., P. Ollero and C. Fernandez-Baco, (2006): "*Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation*". **Energy Fuels**. **20**(5): p. 2202-2210.
- [48] - Gomez-Barea, A., P. Ollero and A. Villanueva, (2006): "*Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 2. Theoretical Predictions*". **Energy Fuels**. **20**(5): p. 2211-2222.
- [49] - Hemati, M. and C. Laguerie, (1988): "*Détermination de la cinétique de vapogazéification de charbon de bois en thermobalance*". **Entropie**. **142**: p. 29-40.
- [50] - Ollero, P., A. Serrera, R. Arjona and S. Alcantarilla, (2003): "*The CO₂ gasification kinetics of olive residue*". **Biomass & Bioenergy**. **24**(2): p. 151-161.
- [51] - Lahaye, J. and P. Ehrburger, (1991): "*Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*", ed. N.A.s.S.E.v. 192). Vol. **192**. 622p., Kluwer Academic Publishers in Cooperation with NATO Scientific Affairs Division : Applied Science; Dordrecht (Netherlands) / Boston / London.
- [52] - Struis, R.P.W.J., C. von Scala, S. Stucki and R. Prins, (2002): "*Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena*". **Chemical Engineering Science**. **57**(17): p. 3581-3592.
- [53] - Struis, R.P.W.J., C. von Scala, S. Stucki and R. Prins, (2002): "*Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: Metal catalysis as a function of conversion*". **Chemical Engineering Science**. **57**(17): p. 3593-3602.

- [54] - Kovacic, G., A. Chambers and B. Ozum, (1991): "*CO₂ gasification kinetics of two Alberta coal chars*". **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. **69**: p. 811-815.
- [55] - Nandi, S.P. and M. Onischak, (1985): "*Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods*", in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Editors. Elsevier: New York. p. 567-587.
- [56] - Rensfelt, E., G. Blomkvist, C. Ekstrom, S. Engstrom, B.G. Espents and L. Linnanki. (1978): "*Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes*". in *Energy for Biomass and Waste, IGT Symposium*. August 14-18, 1978, Washington D.C. p. 466-494
- [57] - Molina, A. and F. Mondragon, (1998): "*Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*". **Fuel**. **77**(15): p. 1831-1839.
- [58] - Liliedahl, T. and K. Sjöström, (1997): "*Modelling of char-gas reaction kinetics*". **Fuel**. **76**(1): p. 29-37.
- [59] - Sorensen, L.H., E. Gjernes, T. Jessen and J. Fjellerup, (1996): "*Determination of reactivity parameters of model carbons, cokes and flame-chars*". **Fuel**. **75**(1): p. 31-38.
- [60] - Bhatia, S.K. and D.D. Perlmutter, (1980): "*A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control*". **AIChE Journal**. **26**(3): p. 379-386.
- [61] - Bhatia, S.K. and B.J. Vartak, (1996): "*Reaction of microporous solids: The discrete random pore model*". **Carbon**. **34**(11): p. 1383-1391.
- [62] - Dutta, S., C.Y. Wen and R.J. Belt, (1977): "*Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere*". **Industrial and Engineering Chemistry**. **16**(1): p. 20-30.
- [63] - Johnson, J.L., (1974): "*Kinetics of bituminous coal char gasification with gases containing steam and hydrogen*". **Adv. Chem. Ser. ; Vol/Issue: 131**: OSTI ID: 7298654; p. Pages: 145-78.
- [64] - Muhlen, H.J., K.H. Van Heek and H. Juntgen, (1985): "*Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO*". **Fuel**. **64**: p. 944-949.
- [65] - Paviet, F., O. Bals and G. Antonini, (2007): "*Kinetic Study of Various Chars Steam Gasification*". **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. **05**(A80): ISSN 1542-6580; p. 16 pages.
- [66] - Paviet, F., O. Bals and G. Antonini, (2008): "*The effects of diffusional resistance on wood char gasification*". **Process Safety and Environmental Protection**. **86**(2): p. 131-140.
- [67] - Liu, G.-S. and S. Niksa, (2004): "*Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification*". **Progress in Energy and Combustion Science**. **30**(6): p. 679-717.
- [68] - Jones, J.M. and D.H. Jones, (2007): "*Modelling the competition between annealing and oxidation in the carbon-oxygen reaction*". **Carbon**. **45**(3): p. 677-680.
- [69] - Radovic, L.R., (2005): "*The mechanism of CO₂ chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study*". **Carbon**. **43**(5): p. 907-915.
- [70] - Zhu, Z.H., J. Finnerty, G.Q. Lu and R.T. Yang, (2002): "*A Comparative Study of Carbon Gasification with O₂ and CO₂ by Density Functional Theory Calculations*". **Energy Fuels**. **16**(6): p. 1359-1368.
- [71] - Montoya, A., F. Mondragon and T.N. Truong, (2002): "*Formation of CO precursors during char gasification with O₂, CO₂ and H₂O*". **Fuel Processing Technology**. **77-78**: p. 125-130.
- [72] - DeGroot, W.F. and F. Shafizadeh, (1984): "*Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide*". **Fuel**. **63**(2): p. 210-216.

- [73] - Barrio, M., B. Gobel, H. Risnes, U. Henriksen, J.E. Hustad and L.H. Sorensen, (2001): "Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics", in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. Blackwell: London. p. 32-46.
- [74] - Groeneveld, M.J. and W.P.M. van Swaaij, (1980): "Gasification of char particles with CO_2 and H_2O ". **Chemical Engineering Science**. **35**(1-2): p. 307-313.
- [75] - Standish, N. and A.F.A. Tanjung, (1988): "Gasification of single wood charcoal particles in CO_2 ". **Fuel**. **67**: p. 666-672.
- [76] - Shufen, L. and S. Ruizheng, (1994): "Kinetic studies of a lignite char pressurized gasification with CO_2 , H_2 and steam". **Fuel**.
- [77] - Slasli, A.M. (2002): "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale": **Thèse de Doctorat ès Sciences Chimie-Physique**, Université de Neuchâtel; p. 133; Neuchâtel, Suisse
- [78] - Roberts, D.G. and D.J. Harris, (2006): "A Kinetic Analysis of Coal Char Gasification Reactions at High Pressures". **Energy Fuels**. **20**(6): p. 2314-2320.
- [79] - Babu, B.V. and P.N. Sheth, (2006): "Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor". **Energy Conversion and Management**. **47**(15-16): p. 2602-2611.
- [80] - Blackwood, J.D., (1959): "The reaction of carbon with hydrogen at high pressure". **Australian Journal of Chemistry**. **12**(1): p. 14-28.
- [81] - Blackwood, J.D. and A.J. Ingeme, (1960): "The reaction of carbon with carbon dioxide at high pressure". **Australian Journal of Chemistry**. **13**(2): p. 194-209.
- [82] - Blackwood, J.D. and F. McGrory, (1958): "The carbon-steam reaction at high pressure". **Australian Journal of Chemistry**. **11**(1): p. 16-33.
- [83] - Ergun, S., (1956): "Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon". **Journal of Physical Chemistry**. **60**: p. 480-485.
- [84] - Gadsby, J., C.N. Hinshelwood and K.W. Sykes, (1946): "The Kinetics of the reactions of the Steam-Carbon System". **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)**. **187**(1009): p. 129-151.
- [85] - Long, F.J. and K.W. Sykes, (1948): "The Mechanism of the Steam-Carbon Reaction". **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)**. **193**(1034): p. 377-399.
- [86] - Von Fredersdorff, C.G., E.J. Pyrcioch and E.S. Pettyjohn, (1957): "Gasification of coal". **Inst. Gas. Technol., Research Bull.; Vol/Issue: 7**: OSTI ID: 5310730; p. Pages: 72p.
- [87] - Von Fredersdorff, C.G. and M.A. Elliott, (1963): "Coal gasification". **Chem. Coal Util., Suppl. Vol.; Vol/Issue: 1963**: OSTI ID: 5184567; p. Pages: 892-1022.
- [88] - Shaw, J.T., (1977): "Theoretical work on reaction sequences in the gasification of coke by carbon dioxide and by steam in conditions remote from equilibrium". **Fuel**. **56**: p. 134-136.
- [89] - Bayarsaikhan, B., N. Sonoyama, S. Hosokai, T. Shimada, J.-i. Hayashi, C.-Z. Li and T. Chiba, (2006): "Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal". **Fuel**. **85**(3): p. 340-349.
- [90] - Bayarsaikhan, B., J. Hayashi, T. Shimada, C. Sathe, C. Li, A. Tsutsumi and T. Chiba, (2005): "Kinetics of steam gasification of nascent char from rapid pyrolysis of a Victorian brown coal". **Fuel**. **84**(12-13): p. 1612-1621.
- [91] - Li, X. and C.-Z. Li, (2006): "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and changes in char structure during gasification in steam". **Fuel**. **85**(10-11): p. 1518-1525.

- [92] - Di Blasi, C., F. Buonanno and C. Branca, (1999): "*Reactivities of some biomass chars in air*". **Carbon**. **37**(8): p. 1227-1238.
- [93] - Wang, F.Y. and S.K. Bhatia, (2001): "*A generalised dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation*". **Chemical Engineering Science**. **56**(12): p. 3683-3697.
- [94] - Haykiri-Acma, H., S. Yaman and S. Kucukbayrak, (2006): "*Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture*". **Energy Conversion and Management**. **47**(7-8): p. 1004-1013.
- [95] - Dupont, C. (2006): "*Vapogazéification de la biomasse: Contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C*", Université Claude Bernard-Lyon 1; p. 237; Lyon
- [96] - Gobel, B., U. Henriksen, T.K. Jensen, B. Qvale and N. Houbak, (2007): "*The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control*". **Bioresource Technology**. **98**(10): p. 2043-2052.
- [97] - Goring, G.E., G.P. Curran, C.W. Zielke and E. Gorin, (1953): "*Kinetics of Carbon Gasification by Steam. Mechanism of Interaction of Low Temperature Char and Steam-Hydrogen Mixtures at 1600°F.*" **Ind. Eng. Chem.** **45**(11): p. 2586-2591.
- [98] - Dasappa, S., P.J. Paul, H.S. Mukunda and U. Shrinivasa. (1998): "*Wood-char gasification : experiments and analysis on single particles and packed beds*". in *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*. p. 1335-1342
- [99] - Dupont, C., G. Boissonnet, J.-M. Seiler, P. Gauthier and D. Schweich, (2007): "*Study about the kinetic processes of biomass steam gasification*". **Fuel**. **86**(1-2): p. 32-40.
- [100] - Mermoud, F., F. Golfier, S. Salvador, L. Van de Steene and J.L. Dirion, (2006): "*Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle*". **Combustion & Flame**. **145**(1-2): p. 59-79.
- [101] - Mermoud, F., S. Salvador, L. Van de steene and F. Golfier, (2006): "*Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*". **Fuel**. **85**(10-11): p. 1473-1482.
- [102] - Hobbs, M.L., P.T. Radulovic and L.D. Smoot, (1993): "*Combustion and gasification of coals in fixed-beds*". **Energy Combustion Science**.
- [103] - Walker, P.R., R.J.J. Foresti and C.C. Wright, (1953): "*Surface area studies of carbon-carbon dioxide reaction*". **Industrial and Engineering Chemistry**. **45**(8): p. 1703-1710.
- [104] - Radovic, L.R., P.L.J. Walker and R.G. Jenkins, (1983): "*Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars*". **Fuel**. **62**: p. 849-856.
- [105] - Sharma, A.K., H. Kyotani, T. Tomita, A., (2002): "*Effect of microstructural changes on gasification reactivity of coal chars during low temperature gasification*". **Energy & Fuels**.
- [106] - Kopsel, R. and H. Zabawski, (1990): "*Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification : 1. Gasification with carbon dioxide*". **Fuel**. **69**(3): p. 275-281.
- [107] - Zielke, C.W. and E. Gorin, (1957): "*Kinetics Of Carbon Gasification*". **Ind. Eng. Chem.** **49**(3): p. pages: 396-403.
- [108] - Salatino, P., O. Senneca and S. Masi, (1998): "*Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide*". **Carbon**. **36**(4): p. 443-452.
- [109] - Dasappa, S., P.J. Paul, H.S. Mukunda and U. Shrinivasa, (1994): "*The gasification of wood-char sphere in CO₂-N₂ mixtures : analysis and experiments*". **Chemical Engineering Science**. **49**(2): p. 223-232.
- [110] - Roberts, D.G. and D.J. Harris, (2007): "*Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: Competition and inhibition*". **Fuel**. **In Press, Corrected Proof**: p. 622.

- [111] - Tancredi, N., T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol and J.J. Rodriguez, (1996): "*CO₂ gasification of eucalyptus wood chars*". **Fuel**. **75**(13): p. 1505-1508.
- [112] - Schuster, G., G. Löffler, K. Weigl and H. Hofbauer, (2001): "*Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study*". **Bioresource Technology**. **77**: p. 71-79.
- [113] - Kumar, M., R.C. Gupta and T. Sharma, (1992): "*Influence of carbonization temperature on the gasification of Acacia wood chars by carbon dioxide*". **Fuel Processing Technology**. **32**: p. 69-76.
- [114] - Kumar, M. and R.C. Gupta, (1994): "*Influence of carbonization conditions on the gasification of Acacia and Eucalyptus wood chars by carbon dioxide*". **Fuel**. **73**(12): p. 1922-1925.
- [115] - Klose, W. and M. Wolki, (2005): "*On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam*". **Fuel**. **84**(7-8): p. 885-892.
- [116] - Aarna, I. and E.M. Suuberg. (1998): "*Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation*". in *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion* Philadelphia. p. 2933-2939
- [117] - Biggs, M.J. and P.K. Agarwal, (1997): "*The CO/CO₂ product ratio for a porous char particle within an incipiently fluidized bed: a numerical study*". **Chemical Engineering Science**. **52**(6): p. 941-952.
- [118] - Wurzenberger Johann C., W.S., Raupenstrauch Harald, Khinast Johannes G., (2002): "*Thermal conversion of biomass: Comprehensive reactor and particle modeling*". **AIChE Journal**. **48**(10): p. 2398-2411.
- [119] - Prins, W. and W.P.M. van Swaaij, (1990): "*The influence of transport phenomena on the fluidized bed combustion of a single carbon particle*". **Fuel Processing Technology**. **24**: p. 355-365.
- [120] - Commandré, J.M. (2002): "*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; p.; Albi
- [121] - Hurt, R.H. and J.M. Calo, (2001): "*Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling*". **Combustion and Flame**. **125**(3): p. 1138-1149.
- [122] - Czechowski, F. and H. Kidawa, (1991): "*Reactivity and susceptibility to porosity development of coal maceral chars on steam and carbon dioxide gasification*". **Fuel Processing Technology**.
- [123] - Rodriguez-Reinoso, F., M. Molina-Sabio and M.T. Gonzalez, (1995): "*The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons*". **Carbon**. **33**(1): p. 15-23.
- [124] - Molina-Sabio, M., M.T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso and A. Sepulveda-Escribano, (1996): "*Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon*". **Carbon**. **34**(4): p. 505-509.
- [125] - Arriagada, R., R. Garcia, M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso, (1997): "*Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach stones*". **Microporous Materials**. **8**(3-4): p. 123-130.
- [126] - Slasli, A.M., M. Jorge, F. Stoeckli and N.A. Seaton, (2003): "*Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure*". **Carbon**. **41**(3): p. 479-486.
- [127] - Slasli, A.M., M. Jorge, F. Stoeckli and N.A. Seaton, (2004): "*Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content*". **Carbon**. **42**(10): p. 1947-1952.
- [128] - Stoeckli, F., (2002): "*Water adsorption in activated carbons of various degrees of oxidation described by the Dubinin equation*". **Carbon**. **40**(6): p. 969-971.

- [129] - Stoeckli, F. and T.A. Centeno, (2005): "On the determination of surface areas in activated carbons". **Carbon**. **43**(6): p. 1184-1190.
- [130] - Stoeckli, F., L. Currit, A. Laederach and T.A. Centeno, (1994): "Water adsorption in carbons described by the dubinin–astakhov and dubinin–serpinski equations". **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. **90**: DOI:10.1039/FT9949003689; p. 3689 - 3691.
- [131] - Stoeckli, F., A. Slasli, D. Hugi-Cleary and A. Guillot, (2002): "The characterization of microporosity in carbons with molecular sieve effects". **Microporous and Mesoporous Materials**. **51**(3): p. 197-202.
- [132] - Stoeckli, F. and A. Lavanchy, (2000): "The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties". **Carbon**. **38**(3): p. 475-477.
- [133] - Barrio, M. (2002): "Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass": **Doctorate thesis**, Norwegian University of Science and Technology (NTNU); 82-471-5435-8; Dr. ingeniøravhandling, ISSN 0809-103X ; 2002:40; p. 222 pages; Trondheim, Norway
- [134] - Chilton, T.H. and A.P. Colburn, (1934): "Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction". **Ind. Eng. Chem.** **26**(11): p. 1183-1187.
- [135] - Colburn, A.P., (1930): "Relation between Mass Transfer (Absorption) and Fluid Friction". **Ind. Eng. Chem.** **22**(9): p. 967-970.
- [136] - Colburn, A.P. and O.A. Hougen, (1934): "Design of Cooler Condensers for Mixtures of Vapors with Noncondensing Gases". **Ind. Eng. Chem.** **26**(11): p. 1178-1182.
- [137] - Smith, J.M., ed. (1981): "Chemicals Engineering Kinetics". 3rd Edition ed. Chemical Engineering Series, ed. M. Grawhill.
- [138] - Whitaker, S., (1972): "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**. **18**: p. 361-371.
- [139] - Kreith, F., (1999): "Mechanical Engineering Handbook (CRC Netbase 1999)". 2466, CRC Press LLC.
- [140] - Lienhard-IV, J.H. and J.H. Lienhard-V, (2000): "A Heat Transfer Text-Book", ed. T. Edition. 696, J. H. Lienhard V; Cambridge, Massachusetts, U.S.A.
- [141] - Perry, R.H. and D.W. Green, (1997): "Perry's Chemical Engineers' Handbook". 7th edition (June 1, 1997) ed. Chemical Engineering Series, ed. C.E. Series. 2640, McGraw-Hill Professional; 7th edition (June 1, 1997).
- [142] - Kambiz Vafai, H. A. and Hadim, (2000): "Handbook of porous media". 908 pages, Marcel Dekker.
- [143] - Whitaker, S., (1967): "Diffusion and dispersion in porous media". **AIChE Journal**. **13**: p. 420-467.
- [144] - Dwivedi, P.N. and S.N. Upadhyay, (1977): "Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** **16**(2): p. 157-165.
- [145] - Woodside, W. and J.H. Messmer, (1961): "Thermal Conductivity of Porous Media. I. Unconsolidated Sands". **Journal of Applied Physics**. **32**(9): p. 1688-1699.
- [146] - Henriksen, U., C. Hindsgaul, B. Qvale, J. Fjellerup and A.D. Jensen, (2006): "Investigation of the Anisotropic Behavior of Wood Char Particles during Gasification". **Energy Fuels**. **20**(5): p. 2233-2238.
- [147] - Kantorovich, I.I. and E. Bar-Ziv, (1999): "Heat transfer within highly porous chars: a review". **Fuel**. **78**(3): p. 279-299.
- [148] - Gupta, M., J. Yang and C. Roy, (2003): "Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles*". **Fuel**. **82**(8): p. 919-927.

- [149] - Doraiswamy, L.K. and M.M. Sharma, (1984): "*Heterogeneous reactions analysis, examples, and reactor design*". Wiley; New York.
- [150] - Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss and B. R.B., (1964): "*Molecular theory of gases and liquids*". John Wiley and Sons; New York.
- [151] - Armatas, G.S., (2006): "*Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks*". **Chemical Engineering Science**. **61**(14): p. 4662-4675.
- [152] - Wheeler, A., (1955): "*Fundamental Principle (Part 2)*", in *Catalysis, vol2 p.143*, P.H. Emmett, Editor. Reinhold Publishing Corporation: New York. p. 473p.
- [153] - Oliveira, A.A.M. and M. Kaviany, (2001): "*Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media*". **Progress in Energy and Combustion Science**. **27**(5): p. 523-545.
- [154] - Zalc, J.M., S.C. Reyes and E. Iglesia, (2004): "*The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures*". **Chemical Engineering Science**. **59**(14): p. 2947-2960.
- [155] - Sbaffo, F., F. Patisson, J.L. Houzelot and D. Ablitzer, (2000): "*Modélisation d'une réaction gaz-solide poreux avec évolution de la porosité*". **La revue de Métallurgie. CIT**.
- [156] - Dias, R., J.A. Teixeira, M. Mota and A. Yelshin, (2006): "*Tortuosity variation in a low density binary particulate bed*". **Separation and Purification Technology**. **51**(2): p. 180-184.
- [157] - Boitnott, G.N., (2007): "*Method for estimating pore structure of porous materials and its application to determining physical properties of the materials*", in *Secondary "Method for estimating pore structure of porous materials and its application to determining physical properties of the materials"*. New England Research, Inc. (White River Jct., VT, US): U.S.A.
- [158] - Tiab, D., D.M. Marschall and M.H. Altunbay, (1993): "*Method for identifying and characterizing hydraulic units of saturated porous media: tri-kappa zoning process*", in *Secondary "Method for identifying and characterizing hydraulic units of saturated porous media: tri-kappa zoning process"*. WESTERN ATLAS INT INC (US).
- [159] - Miller, R.S. and J. Bellan, (1996): "*Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles*". **Combustion Science and Technology**. **119**: p. 331-373.
- [160] - Brillhac, J.F., F. Bensouda, P. Gilot, A. Brillard and B. Stanmore, (2000): "*Experimental and theoretical study of oxygen diffusion within packed beds of carbon black*". **Carbon**. **38**(7): p. 1011-1019.
- [161] - Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, (2003): "*Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char*". **Industrial Engineering Chemistry Research**. **42**(17): p. 3922-3928.
- [162] - He, R., J.i. Sato and C. Chen, (2002): "*Modeling char combustion with fractal pore effects*". **Combustion Science and Technology**. **174**(4): p. 19-37.
- [163] - He, R., X. Xu, C. Chen, H. Fan and B. Zhang, (1998): "*Evolution of pore fractal dimensions for burning porous chars*". **Fuel**. **77**(12): p. 1291-1295.
- [164] - Roberts, D.G., D.J. Harris and T.F. Wall, (2003): "*On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity*". **Energy & Fuels**. **17**: p. 887-895.
- [165] - Blanco Lopez, M.C., A. Martinez-Alonso and J.M.D. Tascon, (2000): "*N₂ and CO₂ adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars*". **Carbon**. **38**(8): p. 1177-1182.

- [166] - Kaviany, M., (1995): "*Principles of Heat Transfer in Porous Media*". Second Edition ed, ed. M.E. Series. 708 pages, Springer; University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA.
- [167] - Cetin, E., B. Moghtaderi, R. Gupta and T.F. Wall, (2004): "*Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars*". **Fuel**. **83**(16): p. 2139-2150.
- [168] - Lussier, M.G., Z. Zhang and D.J. Miller, (1998): "*Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen*". **Carbon**. **36**(9): p. 1361-1369.
- [169] - Manocha, S., V. Chauhan and L. Manocha, (2002): "*Porosity development on activation of char from dry and wet babbool wood*". **Carbon Science**. **3**(3): p. 133-141.
- [170] - Moilanen, A., (2006): "*Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes*". Technical editing Maini Manninen ed. VTT publications, ed. V.T.R.C.o. Finland. Vol. **607**. 103p. + app. 97 p., VTT publications; Espoo (Finland).
- [171] - Johnson, J.L. (1976): "*Kinetics of bituminous coal char gasification with gases containing steam and hydrogen*" United States. p. Pages: 228-268
- [172] - Goyal, A., R.F. Zabransky and A. Rehmat, (1989): "*Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char*". **Industrial Engineering Chemistry Research**. **28**(12): p. 1767-1778.
- [173] - Essenhigh, R.H., (1989): "*An integration path for the carbon-oxygen reaction with internal reaction*". **Symposium (International) on Combustion**. **22**(1): p. 89-96.
- [174] - Essenhigh, R.H., D. Fortsch and H.E. Klimesh, (1999): "*Combustion Characteristics of Carbon: Influence of the Zone I-Zone II Transition on Burn-Out in Pulverized Coal Flames*". **Energy Fuels**. **13**(5): p. 955-960.
- [175] - Fortsch, D., R.H. Essenhigh, R.W. Froberg, U. Schnell and K.R.G. Hein, (2000): "*Influence of the density profile on the combustion characteristics of carbon: A theoretical study*". **Symposium (International) on Combustion**. **28**(2): p. 2251-2260.
- [176] - Gobel, B., U. Henriksen, B. Qvale and N. Houbak, (2001): "*Dynamic modelling of char gasification in a fixed-bed*", in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. Blackwell: London. p. 92-108.
- [177] - Moilanen, A. and K. Saviharju, (1997): "*Gasification reactivities of biomass fuels in pressurised conditions and product gas mixtures*", in *Development in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. Blackie Academic & Professional. p. 828 - 837.
- [178] - Moilanen, A., K. Saviharju and T. Harju, (1993): "*Steam gasification reactivities of various fuel chars*", in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. Blackie Academic & Professional. p. 131-141.
- [179] - Risnes, H., J. Fjellerup, U. Henriksen, A. Moilanen, P. Norby, K. Papadakis, D. Posselt and L.H. Sorensen, (2003): "*Calcium addition in straw gasification**". **Fuel**. **82**(6): p. 641-651.
- [180] - Kirubakaran, V., V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha and P. Subramanian, (2007): "*A review on gasification of biomass*". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. **In Press, Corrected Proof**.
- [181] - Numazawa, S. (2000): "*Contribution à l'étude de la yrolyse lente sous pression du bois*": **Thèse de Doctorat en Génie des procédés industriels**, Université de Technologie de Compiègne (UTC); NUB302; p. 230; Compiègne (France)
- [182] - Tagutchou, J.P., L. Van de Steene, S. Salvador, F. Golfier, F. Mermoud and J. Moalic. (2007): "*Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical*

- characterisation*". in *Eurotherm Seminar N°81 (2007): Reactive Heat Transfer in Porous Media*. 2-4 june 2007, Ecole des Mines d'Albi (France): Ecole des Mines d'Albi. p. 7 pages
- [183] - Moilanen, A. and H.J. Muhlen, (1996): "Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions. Effect of product gas inhibition and inorganic material". **Fuel**. **75**(11): p. 1279-1285.
- [184] - Nishikawa, J., K. Nakamura, M. Asadullah, T. Miyazawa, K. Kunimori and K. Tomishige, (2007): "Catalytic performance of $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ modified with noble metals in steam gasification of biomass". **Catalysis Today**. **In Press, Corrected Proof**.
- [185] - Miyazawa, T., T. Kimura, J. Nishikawa, K. Kunimori and K. Tomishige, (2005): "Catalytic properties of $Rh/CeO_2/SiO_2$ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar". **Science and Technology of Advanced Materials**. **6**(6): p. 604-614.
- [186] - Asadullah, M., T. Miyazawa, S.-i. Ito, K. Kunimori, M. Yamada and K. Tomishige, (2003): "Catalyst development for the gasification of biomass in the dual-bed gasifier". **Applied Catalysis A: General**. **255**(2): p. 169-180.
- [187] - Asadullah, M., T. Miyazawa, S.-i. Ito, K. Kunimori and K. Tomishige, (2003): "Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst". **Applied Catalysis A: General**. **246**(1): p. 103-116.
- [188] - Saxena, R.C., D. Seal, S. Kumar and H.B. Goyal, (2007): "Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review". **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. **In Press, Corrected Proof**: p. 2231.
- [189] - Bandyopadhyay, D. and A. Ghosh, (1996): "Validity of rate equation based on Langmuir-Hinshelwood mechanism for gasification of carbon - a reappraisal". **Steel Research**. **67**(3): p. 79-86.
- [190] - Tomishige, K., T. MIYAZAWA, M. ASADULLAH, S.-i. ITO and K. KUNIMORI, (2003): "Syngas Production from Gasification of Biomass over $Rh/CeO_2/SiO_2$ Catalyst: Pyrogasification, Steam Reforming and CO_2 Reforming". **Journal of the Japan Petroleum Institute**. **46**(5): p. 322.
- [191] - Harris, D.J., D.G. Roberts and D.G. Henderson, (2006): "Gasification behaviour of Australian coals at high temperature and pressure". **Fuel**. **85**(2): p. 134-142.
- [192] - Wei, L., S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu and S. Liu, (2007): "Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor". **International Journal of Hydrogen Energy**. **32**(1): p. 24-31.
- [193] - Encinar, J.M., J.F. González and J. González, (2002): "Steam gasification of *Cynara cardunculus L.*: influence of variables". **Fuel Processing Technology**. **75**(1): p. 27-43.
- [194] - Kumabe, K., T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa and K. Sakanishi, (2007): "Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam". **Fuel**. **86**(5-6): p. 684-689.
- [195] - Stoeckli, F., A. Guillot, A.M. Slassli and D. Hugi-Cleary, (2002): "Microporosity in carbon blacks". **Carbon**. **40**(2): p. 211-215.
- [196] - Samaras, P., E. Diamadopoulos and G.P. Sakellariopoulos, (1996): "The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide". **Fuel**. **75**(9): p. 1108-1114.
- [197] - Cetin, E., R. Gupta and B. Moghtaderi, (2005): "Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity". **Fuel**. **84**(10): p. 1328-1334.

- [198] - Fassinou, W.F., L. Van de Steene, E. Martin, F. Broust, J.S. Teglbjærg and H.L. Pham. (2005): "*Char quality and tar formation interdependence: first experiments in a new two-stage gasifier*". in *14th European Biomass Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. October 17-21, 2005, Paris, France. p.
- [199] - Sekine, Y., K. Ishikawa, E. Kikuchi, M. Matsukata and A. Akimoto, (2006): "*Reactivity and structural change of coal char during steam gasification*". **Fuel**. **85**(2): p. 122-126.
- [200] - De Diego, L.F., F. Garcia-Labiano, A. Abad, P. Gayan and J. Adanez, (2002): "*Modeling of the Devolatilization of Nonspherical Wet Pine Wood Particles in Fluidized Beds*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **41**(15): p. 3642-3650.
- [201] - Fassinou, W.F., L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle and P. Girard, (2008): "*Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar*". **Fuel Processing Technology**. **In Press, Corrected Proof**.
- [202] - Macias-Garcia, A., E.M. Cuerda-Correa and M.A. Diaz-Diez, (2004): "*Application of the Rosin-Rammler and Gates-Gaudin-Schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork*". **Materials Characterization**. **52**(2): p. 159-164.
- [203] - Hartmann, H., T. Bohm, P. Daugbjerg Jensen, M. Temmerman, F. Rabier and M. Golser, (2006): "*Methods for size classification of wood chips*". **Biomass and Bioenergy**. **30**(11): p. 944-953.
- [204] - Allaire, S.E. and L.-E. Parent, (2003): "*Size Guide Number and Rosin-Rammler Approaches to describe Particle Size Distribution of Granular Organic-based Fertilisers*". **Biosystems Engineering**. **86**(4): p. 503-509.
- [205] - Hairui, Y., M. Wirsum, L. Junfu, X. Xianbin and Y. Guangxi, (2004): "*Semi-empirical technique for predicting ash size distribution in CFB boilers*". **Fuel Processing Technology**. **85**(12): p. 1403-1414.
- [206] - Allen, T., (1997): "*Particle size measurement, Volume 1, Powder sampling and particle size measurement*". 5th Edition ed. Powder technology series, ISSN 1567-8261, ed. Weinheim : Chapman & Hall. Vol. **Vol.1**. XX-525p., Chapman & Hall; London.
- [207] - Van de Steene, L., S. Salvador and G. Charnay, (2000): "*Controlling powdered fuel combustion at low temperature in a new entrained flow reactor*". **Combustion Science and Technology**. **159**(1): p. 255-279.
- [208] - Harris, D.J. and I.W. Smith. (1990): "*Intrinsic. Reactivity of Petroleum Coke and Brown Coal Char to Carbon Dioxide, Steam and Oxygen*". in *Proceedings of the Combustion Institute*. p. 1185-1190
- [209] - Van den Aarsen, F.G., A.A.C.M. Beenackers and W.P.M. Van Swaij, (1985): "*Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidized bed*", in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Editors. Elsevier: New York. p. 691-715.
- [210] - Yong, Z., V. Mata and A.E. Rodrigues, (2002): "*Adsorption of carbon dioxide at high temperature--a review*". **Separation and Purification Technology**. **26**(2-3): p. 195-205.
- [211] - Yong, Z., V.G. Mata and A.E. Rodrigues, (2001): "*Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **40**(1): p. 204-209.

- [212] - Moreno-Castilla, C., J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marin and M.V. Lopez-Ramon, (1997): "On the Carbon Dioxide and Benzene Adsorption on Activated Carbons To Study Their Micropore Structure". **Langmuir**. **13**(19): p. 5208-5210.
- [213] - Suri, K., S. Annapoorni, A.K. Sarkar and R.P. Tandon, (2002): "Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites". **Sensors and Actuators B: Chemical**. **81**(2-3): p. 277-282.
- [214] - Li, S., V.A. Tuan, J.L. Falconer and R.D. Noble, (2003): "Properties and separation performance of Ge-ZSM-5 membranes". **Microporous and Mesoporous Materials**. **58**(2): p. 137-154.
- [215] - Collins, K.E., A.B. Dimiras, V.R. de Camargo and C.H. Collins, (2006): "Use of kinetic H₂O-adsorption isotherms for the determination of specific surface areas of fully hydroxylated mesoporous silicas". **Microporous and Mesoporous Materials**. **89**(1-3): p. 246-250.
- [216] - Prelot, B., F. Villieras, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo, F. Thomas and C. Poinsignon, (2003): "Structural-chemical disorder of manganese dioxides: II. Influence on textural properties". **Journal of Colloid and Interface Science**. **264**(2): p. 343-353.
- [217] - Don, J.A. and J.J.F. Scholten, (1981): "Selectivity to cyclohexene in the gas-phase hydrogenation of benzene over ruthenium". **Faraday Discussions of the Chemical Society**. **72**: DOI: 10.1039/DC9817200145; p. 145 - 156.
- [218] - Harding, A.W., N.J. Foley, P.R. Norman, D.C. Francis and K.M. Thomas, (1998): "Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/Desorption on Activated Carbons". **Langmuir**. **14**(14): p. 3858-3864.
- [219] - Lavanchy, A. and F. Stoeckli, (1997): "Dynamic adsorption of vapour mixtures in active carbon beds described by the Myers-Prausnitz and dubinin theories". **Carbon**. **35**(10-11): p. 1573-1579.
- [220] - Stoeckli, F., (1998): "Recent developments in Dubinin's theory". **Carbon**. **36**(4): p. 363-368.
- [221] - Do, D.D. and H.D. Do, (2000): "A model for water adsorption in activated carbon". **Carbon**. **38**(5): p. 767-773.
- [222] - Qi, N. and M.D. LeVan, (2005): "Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons". **Carbon**. **43**(11): p. 2258-2263.
- [223] - Vagner, C., G. Finqueneisel, T. Zimny and J.V. Weber, (2002): "Water vapour adsorption on activated carbons: comparison and modelling of the isotherms in static and dynamic flow conditions". **Fuel Processing Technology**. **77-78**: p. 409-414.
- [224] - Vartapetyan, R.S., A.M. Voloshchuk, A.K. Buryak, C.D. Artamonova, R.L. Belford, P.J. Ceroke, D.V. Kholine, R.B. Clarkson, and B.M. Odintsov, (2005): "Water vapor adsorption on chars and active carbons-oxygen sensors prepared from a tropical tree wood". **Carbon**. **43**(10): p. 2152-2159.
- [225] - Peters, B., E. Schroder, C. Bruch and T. Nussbaumer, (2002): "Measurements and particule resolved modelling of heat-up and drying of a packed bed". **Biomass & Bioenergy**.
- [226] - Peters, B. and C. Bruch, (2001): "A flexible and stable numerical method for simulating the thermal decomposition of wood particles". **Chemosphere**. **42**(5-7): p. 481-490.
- [227] - Radulovic, P.T., M.U. Ghani and L.D. Smoot, (1995): "An improved model for fixed bed coal combustion and gasification". **Fuel**. **74**(4): p. 582-594.
- [228] - Meijer, R., H.J. Muhlen, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, (1991): "Burn-off behaviour in alkali-catalysed CO₂ gasification of bituminous coal char : a comparison of TGA and fixed-bed reactor". **Fuel Processing Technology**. **28**: p. 5-17.

- [229] - Scott, S.A., J.F. Davidson, J.S. Dennis, P.S. Fennell and A.N. Hayhurst, (2005): "*The rate of gasification by CO₂ of chars from waste*". **Proceedings of the Combustion Institute**. **30**(2): p. 2151-2159.
- [230] - Gururajan, V.S., P.K. Agarwai and J.B. Agnew. (1992): "*Mathematical modeling of fluidized bed coal gasifiers*". in *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. p. 211-238
- [231] - Hoang, D.L., S.H. Chan and O.L. Ding, (2005): "*Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*". **Chemical Engineering Journal**. **112**(1-3): p. 1-11.
- [232] - Xu, J. and G.F. Froment, (1989): "*Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics*". **AIChE Journal**. **35**(1): p. 88-96.
- [233] - Stull, D.R. and H. Prophet, (1971): "*JANAF Thermochemical Tables. Second Edition,*". **National Standard Reference Data System, U.S. Department of Commerce Publications, Washington**: ADD095223; p. 1118 pages.
- [234] - Kanney, J.F., C.T. Miller and C.T. Kelley, (2003): "*Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems*". **Advances in Water Resources**. **26**(3): p. 247-261.
- [235] - Golfier, F., M. Quintard, F. Cherblanc, B.A. Zinn and B.D. Wood, (2007): "*Comparison of theory and experiment for solute transport in highly heterogeneous porous medium*". **Advances in Water Resources**. **30**(11): p. 2235-2261.
- [236] - Jakobsen, H.A., H. Lindborg and V. Handeland, (2002): "*A numerical study of the interactions between viscous flow, transport and kinetics in fixed bed reactors*". **Computers and Chemical Engineering**. **26**(3): p. 333-357.
- [237] - Dawson, C.N. and M.F. Wheeler, (1992): "*Time-splitting methods for advection-diffusion-reaction equations arising in contaminant transport* ", in *Proceedings of the second international conference on Industrial and applied mathematics* Society for Industrial and Applied Mathematics: Washington, D.C., United States p. 71-82
- [238] - Barret, R., J. Dongarra, M. Berry, T. Chan, J. Demmel, J. Donato, V. Eijkout, R. Pozo, C. Romine, and H. Van der Vorst, (1994): "*Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods*". SLAM; Philadelphia, PA.
- [239] - Ollero, P., A. Serrera, R. Arjona and S. Alcantarilla, (2002): "*Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination*". **Fuel**.
- [240] - Krishnudu, T., B. Madhusudhan, S.N. Reddy, V.S.R. Sastry, K.S. Rao and R. Vaidyeswaran, (1989): "*Studies in a moving bed pressure gasifier: prediction of reaction zones and temperature profile*". **Ind. Eng. Chem. Res.** **28**(4): p. 438-444.
- [241] - Keyser, M.J., M. Conradie, M. Coertzen and J.C. Van Dyk, (2006): "*Effect of coal particle size distribution on packed bed pressure drop and gas flow distribution*". **Fuel**. **85**(10-11): p. 1439-1445.
- [242] - Todd, B. and J.B. Young, (2002): "*Thermodynamic and transport properties for Solid Oxide Fuel Cell modelling*". **Journal of Power Sources**. **110**: p. 186-200.
- [243] - Johansson, R., H. Thunman and B. Leckner, (2007): "*Influence of intraparticle gradients in modeling of fixed bed combustion*". **Combustion and Flame**. **149**(1-2): p. 49-62.
- [244] - Chen Jin-Shi and W.W. Gunkel, (1987): "*Modeling and simulation of co-current moving bed gasification reactors — part II. A detailed gasifier model*". **Biomass**. **Volume 14**,(Issue 2): p. Pages 75-98.
- [245] - Sharma, A.K., (2007): "*Modeling fluid and heat transport in the reactive, porous bed of downdraft (biomass) gasifier*". **International Journal of Heat and Fluid Flow**. **In Press, Corrected Proof**.

- [246] - Van Dyk, J.C., M.J. Keyser and M. Coertzen. (2004): "Sasol's unique position in syngas production from South African Coal Sources Using Sasol-Lurgi Fixed Bed dry bottom Gasifiers". in *2004 Gasification Technology Conference*. 03 oct 2004, Washington, D.C., USA. p. 14 pages
- [247] - Winterberg M. and Tsotsas E., (2000): "Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds". **AIChE Journal**. **46**(5): p. 1084-1088.
- [248] - Todd, R.S. and P.A. Webley, (2005): "Pressure Drop in a Packed Bed under Nonadsorbing and Adsorbing Conditions". **Ind. Eng. Chem. Res.** **44**(18): p. 7234-7241.
- [249] - Barrio, M., M. Fossum and J.E. Hustad, (2001): "A small-scale stratified downdraft gasifier coupled to a gas engine for combined heat and power production". **Bridgwater AV, editor. Progress in thermochemical biomass conversion. 1:** ISBN:0632055332; p. 426-440.
- [250] - Barrio, M., M. Fossum and J.E. Hustad. (2001): "Operational characteristics of Small-scale Stratified Downdraft Gasifier". in *Technologies and combustion for clean environment , Sixth International Conference; 9-12 July 2001* Porto (Portugal). p. 8 pages
- [251] - Di Blasi, C., G. Signorelli and G. Portoricco, (1999): "Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale". **Industrial Engineering Chemistry Research**. **38**: p. 2571-2581.
- [252] - Yang, W., A. Ponzio, C. Lucas and W. Blasiak, (2006): "Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air". **Fuel Processing Technology**. **87**(3): p. 235-245.
- [253] - Lv, P., Z. Yuan, L. Ma, C. Wu, Y. Chen and J. Zhu, (2007): "Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier". **Renewable Energy**. **32**(13): p. 2173-2185.
- [254] - Bhattacharya, A., L. Salam, M.P. Dudukovic and B. Joseph, (1986): "Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification". **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** **25**(4): p. 988-996.
- [255] - Gobel, B., J.D. Bentzen, C. Hindsgaul, U. Henriksen, J. Ahrenfeldt, N. Houbak and B. Qvale. (2002): "High performance gasification with the two-stage gasifier". in *Proceedings of the 12th European conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection* Amsterdam, 2002. p. pages 389-395
- [256] - Gao, N., A. Li, C. Quan and F. Gao, (2008): "Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer". **International Journal of Hydrogen Energy**. **In Press, Corrected Proof**.
- [257] - Franco, C., F. Pinto, I. Gulyurtlu and I. Cabrita, (2003): "The study of reactions influencing the biomass steam gasification process". **Fuel**.
- [258] - Mermoud F., Van De Steene L., Salvador S., Martin E., Tagutchou JP. and G. P. (2005): "A new continuous fixed bed reactor to study wood char gasification". in *14th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection* Paris (France). p.
- [259] - González, J.F., S. Román, D. Bragado and M. Calderón, (2008): "Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production". **Fuel Processing Technology**. **In Press, Corrected Proof**.
- [260] - Lox, E.S. and G.F. Froment, (1993): "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling". **Ind. Eng. Chem. Res.** **32**(1): p. 71-82.

- [261] - Liinanki, L., N. Lindman, S.O. Sjöberg and E. Strom, (1985): "*Methane yield from biomass gasification at high temperature and pressure*", in in: *Fundamentals of Thermochemical biomass conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, and L.K. Mudge, Editors. Elsevier: New York (USA). p. pages 923-936.
- [262] - Teng, B.-T., J. Chang, J. Yang, G. Wang, C.-H. Zhang, Y.-Y. Xu, H.-W. Xiang and Y.-W. Li, (2005): "*Water gas shift reaction kinetics in Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst*". **Fuel**. **84**(7-8): p. 917-926.
- [263] - Dufour, A. (2007): "*formation et craquage du méthane*": **Thèse de Doctorat**, Université Henri Poincaré de Nancy 1 (UHP); p.; Nancy (France)
- [264] - Kim, Y.J., S.H. Lee and S.D. Kim, (2001): "*Coal gasification characteristics in a downer reactor*". **Fuel**. **80**(13): p. 1915-1922.
- [265] - Turn, S., C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura and J. Zhou, (1998): "*An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification*". **International Journal of Hydrogen Energy**. **23**(8): p. 641-648.
- [266] - Ponzio, A., S. Kalisz and W. Blasiak, (2006): "*Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste*". **Fuel Processing Technology**. **87**(3): p. 223-233.
- [267] - Lanser, D. and J.G. Verwer, (1999): "*Analysis of operator splitting for advection-diffusion-reaction problems from air pollution modelling*". **Journal of Computational and Applied Mathematics**. **111**(1-2): p. 201-216.
- [268] - Bruneau, C.H., P. Fabrie and P. Rasetarinera, (1997): "*An accurate finite difference scheme for solving convection-dominated diffusion equations*". **International Journal for Numerical Methods in Fluids**. **24**(2): p. 169-183.
- [269] - Takacs, L.L., (1985): "*A Two-Step Scheme for the Advection Equation with Minimized Dissipation and Dispersion Errors*". **Monthly Weather Review**: p. 1050-1065.

ANNEXES

Annexe 1 : Description détaillée de la résolution des différentes équations du modèle particule

▪ Initialisation des variables

Les variables à initialiser sont constitués de :

- les propriétés de la particule de char : porosité, surface spécifique, épaisseur, masse volumique, perméabilité, chaleur spécifique, conductivité, tortuosité, etc.
- les propriétés du milieu gazeux : nombres d'espèces, masse molaire et volumique des espèces, température, pression totale, fractions massiques des gaz, chaleur spécifique des espèces, conductivité thermiques des espèces, viscosité du milieu, vitesse d'écoulement des gaz ;

▪ Equation de Pression

En couplant les équations de conservation de la masse de la phase gazeuse (Eq. 93) à l'équation de Darcy (Eq. 97) et en considérant l'équation d'état des gaz (Eq. 98), l'on obtient l'équation dite de Darcy compressible (Eq. 140) :

$$\rho_\eta \frac{\partial \varepsilon_\eta}{\partial t} + \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{M_\eta} \frac{\partial M_\eta}{\partial t} - \frac{\varepsilon_\eta \rho_\eta}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{K}}{\mu} \rho_\eta \nabla P \right) = \sum_{j=1}^n R_j \quad (\text{Eq. 140})$$

A chaque itération k et pour chaque pas de temps n , l'équation (Eq. 140) nous permet de déterminer à chaque nœud m la valeur de la pression P^k correspondante en supposant connues les valeurs à au pas de temps $n-1$ précédent et en utilisant les valeurs de l'itération $k-1$ précédente :

$$P^k = f(P^{n-1}, P^{k-1}, T^{n-1}, T^{k-1}, \varepsilon_\eta^{n-1}, \varepsilon_\eta^{k-1}, M_\eta^{n-1}, M_\eta^{k-1}) \quad (\text{Eq. 141})$$

On utilise dans ce subroutine une boucle de picard basée sur un solveur de matrice à bande.

▪ Equation de la vitesse

En substituant la valeur de la pression précédemment calculée dans l'équation de Darcy incompressible (Eq. 97) on peut déduire le champ de vitesse au pas de temps correspondant

$$V^k = f(P^k) \quad (\text{Eq. 142})$$

▪ Réactions chimiques

Les réactivités intrinsèques de chaque réaction chimique ainsi que les concentrations de chaque espèce sont calculées à partir des modèles cinétiques correspondant. Ces calculs se font au pas de temps n pour chaque nœud m et à chaque itération k en utilisant les valeurs des concentrations d'espèces et de pression totale obtenues au pas de temps et à l'itération précédents (Eq. 143).

$$R_j^k = f(P^k, C^{n-1}, C^{k-1}) \quad \text{et} \quad C_j^k = f(P^k, C^{n-1}, C^{k-1}) \quad (\text{Eq. 143})$$

Par la suite, la réactivité globale est calculée en tenant compte de l'évolution structurale de la particule ; Pour ce faire, le taux de conversion local est préalablement calculé pour chaque nœud, ce qui permet de calculer la valeur de la fonction de structure à chaque pas de temps en fonction de la conversion.

▪ **Equation de transport réactif : Le découplage terme convectif (partie hyperbolique) et terme diffusif-réactif (partie elliptique)**

Les équations de transport d'espèces (Eq. 95) et de transport de chaleur (Eq. 96) sont fractionnées chacune en une partie hyperbolique (terme convectif) et une partie elliptique (terme diffusif-réactif) afin de les résoudre séparément.

Il existe plusieurs méthodes de fractionnement des équations de transport utilisant presque toutes des opérateurs de fractionnement (SO –split Opérateur-) dont l'opérateur est pour la plupart lié à la variation du pas de temps (« time-splitting ») [234, 236, 237, 267].

On distingue plusieurs schémas selon que cette variation est alternée, séquentielle ou itérative ; les opérateurs associés sont alors respectivement appelés *ASO* (« *Alternating Split Operator* »), *SSO* (« *Sequential Split Operator* ») et *ISO* (« *Iterative Split Operator* »).

Nous avons opté pour l'opérateur alterné (*ASO*) dont la méthode consiste à adopter le schéma de résolution suivant, Δt étant le pas de temps :

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 ($\frac{\Delta t}{2}$) ;

L'équation de transport-réactif d'espèces (Eq. 144) est alors découpée en une partie purement convective et une partie diffusif-réactive.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{V}C)}_{\text{convection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C)}_{\text{diffusion-réaction}} + R \quad (\text{Eq. 144})$$

En absence de diffusion et de réaction, l'équation est réduite à son terme hyperbolique suivant (Eq. 145) :

$$\frac{C^* - C^n}{\Delta t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}C) = 0 \quad (\text{Eq. 145})$$

En absence de convection, l'équation de transport sous une forme elliptique (Eq. 146) :

$$\frac{C^{n+1} - C^*}{\Delta t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C) + R \quad (\text{Eq. 146})$$

En ce qui concerne l'équation du transport réactif de chaleur, elle est découpée de la même manière suivant les équations suivantes en terme purement convectif (Eq. 147) et en terme conductif-réactif (Eq. 148) :

Terme hyperbolique

$$\frac{T^* - T^n}{\Delta t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}T) = 0 \quad (\text{Eq. 147})$$

Terme élliptique :

$$\frac{T^{n+1} - T^*}{\Delta t} = \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla T) + \dot{Q} \quad (\text{Eq. 148})$$

Chacun des termes de ces deux séries d'équation est résolue séparément avec des méthodes adaptées ; deux pas de temps différents sont en outre utilisés.

Les parties convectives sont résolues en utilisant soit les schémas de discrétisation semi-explicite du type TVD ("*Total Variation Diminishing*") de 2^e ordre proposé par Lawrence L. Takacs [235, 268, 269], soit les schémas explicites d'Euler du 1^{er} ordre ; l'opérateur peut ainsi opter pour un choix ou pour l'autre.

Les termes diffusif-réactifs quant à eux sont discrétisés à l'aide des schémas implicites classiques. Les calculs font appels par contre à des sous-routines de calculs particuliers :

subroutine basée sur un solveur Bi-CGSTAB (bi-gradient conjugué stabilisé) pour le terme diffusif de transport d'espèce et solveur à Bande pour le terme diffusif de transport de chaleur.

▪ **Equation de conservation de la masse de la phase solide**

La résolution de cette équation permet ensuite de définir le champ de porosité et de redimensionner ensuite la particule. Elle est d'autant plus importante que c'est sur la variable porosité qu'est défini le test de conversion totale du char en vue de l'arrêt du programme général.

La nouvelle valeur de la porosité est ainsi calculée en chaque nœud à partir de l'équation de conservation de masse sur la phase solide (Eq. 94). Si la porosité de la maille superficielle atteint la valeur 1, la maille est supprimée et l'épaisseur de la particule est recalculée.

▪ **Actualisation des propriétés effectives**

Compte tenu des nouvelles propriétés du milieu poreux (Température, pression, porosité, concentration des espèces et vitesse d'écoulement), les autres propriétés effectives du milieu sont mis à jour :

- le coefficient de diffusion effectif
- la masse molaire et volumique de la phase gazeuse
- la conductivité thermique effective
- la chaleur spécifique effective
- la perméabilité effective à partir de la relation de Kozeny-Carmen.

▪ **Convergence du champ de pression**

Le test de convergence de la boucle de picard est basé sur la convergence des résultats relatifs au 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 sauvegarde les résultats et on passe à l'étape suivante. Dans le cas où le champ de pression ne converge pas, on recommence une nouvelle itération $k+1$ pour ce même pas de temps.

▪ **Arrêt du programme**

Après sauvegarde des résultats à la fin de la boucle de picard, un test est effectué pour savoir si le char est gazéifié ou pas ; ce test consiste à vérifier si la porosité dans chaque maille a atteint la valeur 1 ou bien si le nombre de mailles restantes vaut la valeur 1. Au cas où cette condition n'est pas vérifiée, le char n'est pas complètement converti et l'on passe donc au pas de temps suivant ($t+\Delta t$). Dans le cas contraire où le char est gazéifié, et le programme peut s'arrêter.

Remarque :

La conservation locale de la masse sur chaque espèce j ($\sum_{j=1}^N C_{jn} = 1$) 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.

Pour résoudre ces équations, un programme informatique en langage FORTRAN a été conçu avec l'aide d'un numéricien (Fabrice Golfier) ; Ce programme nous a permis notamment de faire des simulations et de pour valider ce modèle avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude.

Annexe 2 : Réseau d'approvisionnement en gaz réactif du réacteur CFiBR

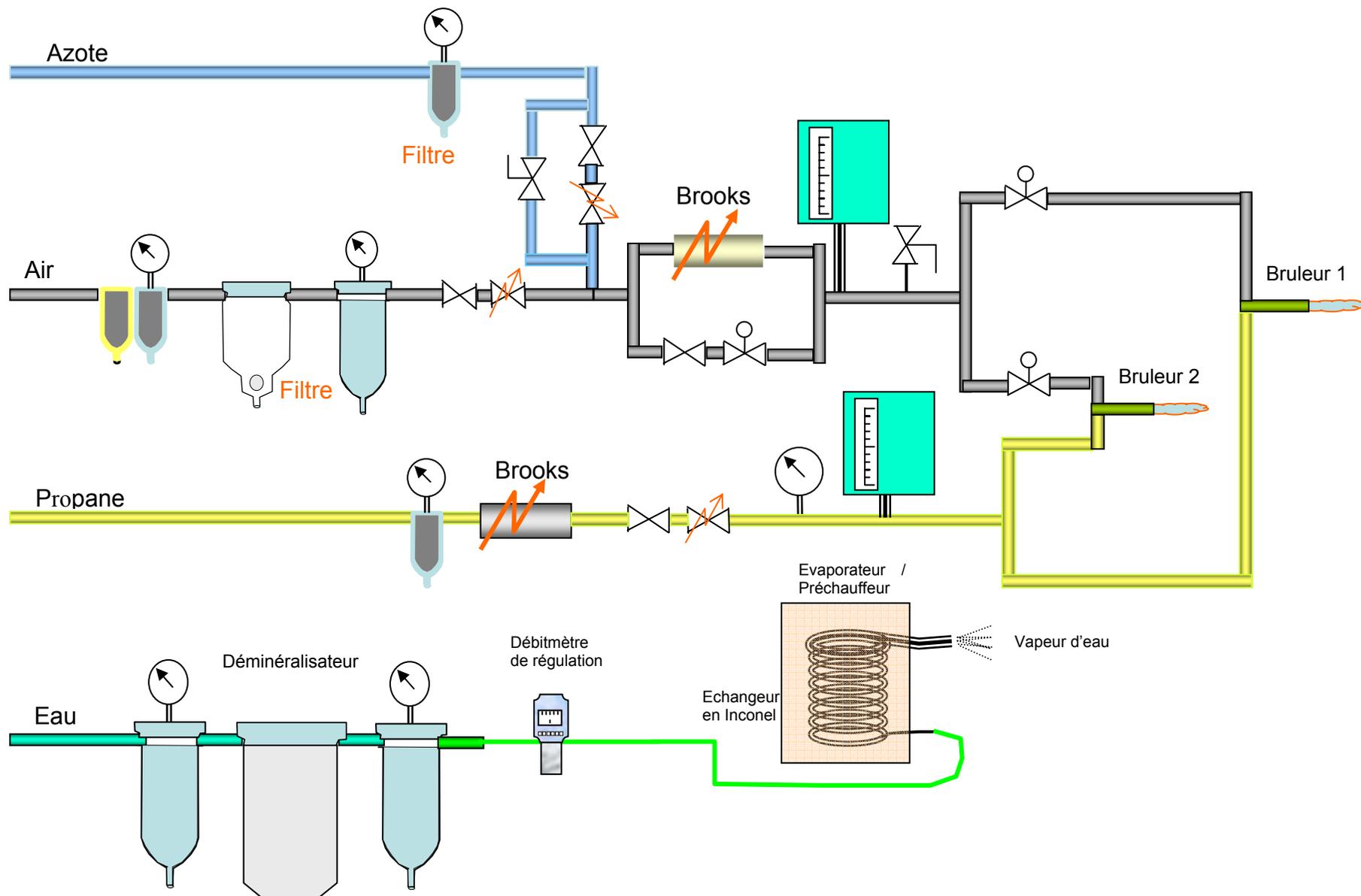


Figure 87 : Réseau d'approvisionnement en gaz de l'installation de gazéification (CFiBR)

Annexe 3 : Capacités calorifiques à pression constante des composés gazeux en fonction de la température

*Tableau 22: Capacités Calorifiques à pressions constante des gaz en fonction de la température
(Valable entre 300°K et 3500°K)*

COMPOSE	Capacité calorifique à pression constante [kJ/(kg.K)]
CH₄	$C_p(T) = 0,7788 + 1,7477\left(\frac{T}{100}\right) - 0,2780\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0,0305\left(\frac{T}{100}\right)^3 - 0,001223\left(\frac{T}{100}\right)^4$
O₂	$C_p(T) = 37,432 + 0,020102\left(\frac{T}{100}\right)^{1,5} - 178,57\left(\frac{T}{100}\right)^{-1,5} + 236,88\left(\frac{T}{100}\right)^{-2}$
CO	$C_p(T) = 69,145 - 0,70463\left(\frac{T}{100}\right)^{0,75} - 200,77\left(\frac{T}{100}\right)^{-0,5} - 3,6989\left(\frac{T}{100}\right)$
CO₂	$C_p(T) = -3,7357 + 30,529\left(\frac{T}{100}\right)^{0,5} - 4,1034\left(\frac{T}{100}\right) + 0,024198\left(\frac{T}{100}\right)^2$
H₂O_(v)	$C_p(T) = 143,05 - 183,54\left(\frac{T}{100}\right)^{0,25} + 82,751\left(\frac{T}{100}\right)^{0,5} - 3,6989\left(\frac{T}{100}\right)$
H₂	$C_p(T) = 56,505 - 702,74\left(\frac{T}{100}\right)^{-0,75} + 1165\left(\frac{T}{100}\right)^{-1} - 560,7\left(\frac{T}{100}\right)^{-1,5}$
N₂	$C_p(T) = 39,06 - 512,79\left(\frac{T}{100}\right)^{-1,5} + 1072,7\left(\frac{T}{100}\right)^{-2} - 820,4\left(\frac{T}{100}\right)^{-3}$
C₃H₈	$C_p(T) = -4,042 + 30,46\left(\frac{T}{100}\right) - 1,571\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0,03171\left(\frac{T}{100}\right)^3$
C₄H₁₀	$C_p(T) = 3,954 + 37,12\left(\frac{T}{100}\right) - 1,833\left(\frac{T}{100}\right)^2 + 0,03498\left(\frac{T}{100}\right)^3$

RESUME

La gazéification de la biomasse se positionne aujourd'hui comme une filière pertinente pour la production d'énergie de type électricité, gaz naturel de synthèse ou encore biocarburants. Les mécanismes mis en jeu dans ce procédé restent aujourd'hui encore mal connus. Dans les procédés à lit étagé, la zone de gazéification du résidu carboné conditionne significativement les rendements énergétiques et la qualité des gaz produits.

Cette thèse vise à améliorer la compréhension de cette zone réactionnelle afin d'optimiser la conception et le fonctionnement de ces réacteurs. La gazéification d'un charbon de plaquettes forestières a été caractérisée à l'échelle de la particule isolée, puis à l'échelle du lit fixe continu.

Nous avons mesuré les vitesses de gazéification de particules de différentes tailles et sous plusieurs atmosphères, au moyen d'un réacteur de type "macro-ATG". Entre 800 et 1000°C, l'épaisseur de la particule est la dimension caractéristique ; la réaction de gazéification est environ trois fois plus rapide en présence de vapeur d'eau qu'elle ne l'est avec du dioxyde de carbone. Les résultats de l'étude paramétrique, confrontés à ceux du modèle numérique, nous ont permis de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques des réactions chimiques.

En parallèle, notre modèle numérique a été affiné afin de prendre en compte l'évolution complexe de la réactivité du carbone avec le taux de conversion. Ainsi, la notion de "fonction de surface", relative aux sites actifs, a été introduite. Un nouveau modèle cinétique a été proposé pour répondre au cas d'une atmosphère mixte.

Par ailleurs, la gazéification d'un lit fixe continu a été étudiée expérimentalement au moyen d'un dispositif pilote original. Une injection de vapeur d'eau surchauffée a été mise en place, et une instrumentation fine a permis d'établir des profils de température, de concentration des espèces gazeuses, de conversion du charbon, de pression et de porosité du lit. Nous avons identifié les zones réactionnelles au sein du lit et déterminé l'importance relative des différentes réactions sur la conversion du carbone et la production du gaz de synthèse.

MOTS-CLES : gazéification, biomasse, charbon de bois, cinétique, transferts, surface réactive, lit fixe

ABSTRACT

Biomass gasification is considered today as a promising route for energy production, such as electricity, natural gas or synthetic biofuels. Mechanisms involved in such processes are very complex and need further understanding. In staged processes, the zone of gasification of carbon residue impacts significantly the energy efficiency and the quality of gas produced.

This thesis improves the understanding of this reaction zone in order to optimize the design and the operation of reactors. The gasification of char from forestry woodchips has been precisely characterised in the case of both a single particle and a continuous fixed bed.

We have measured the gasification kinetic of particles of different sizes and in various atmospheres using a "macro-ATG" type reactor. We noticed that between 800 and 1000 °C, the thickness of the particle is the characteristic dimension ; and the reaction of gasification is about three times faster in the presence of steam than it is with carbon dioxide. The results of the parametric study confronted with those of our numerical model, enabled us to identify the intrinsic kinetic constants of chemical reactions.

In parallel, we modified our numerical model to take into account the complex evolution of carbon reactivity. Thus, we added the concept of "structural factor" relative to active sites. This allowed us to propose a new kinetic model in the case of a mixed atmosphere of CO₂ and H₂O.

Furthermore, we studied the gasification of a continuous fixed bed experimentally using an original reactor, the CFiBR (Continuous Fixed Bed Reactor). Superheated steam has been injected, and a more elaborated instrumentation enabled us to determine profiles of temperature, concentration of gaseous species, char conversion, pressure and porosity of the bed. We have identified reactions zones within the bed and determined the relative importance of different reactions on the conversion of carbon, the production of synthesis gas and energy consumption.

KEY WORDS : gasification, biomass, charcoal, kinetic, transfers, reactive area, fixed bed